

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



**TESIS DOCTORAL**

**Activación de alcanos de seis átomos de carbono**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Goretti Rodríguez Ruiz**

Directores

María Ángeles Uguina Zamorano  
José Antonio Delgado Dobladez

**Madrid, 2014**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



ACTIVACIÓN DE ALCANOS DE  
SEIS ÁTOMOS DE CARBONO

TESIS DOCTORAL

GORETTI RODRÍGUEZ RUIZ

Madrid, 2014



MARÍA ÁNGELES UGUINA ZAMORANO, CATEDRÁTICA, Y JOSÉ ANTONIO DELGADO DOBLADEZ, PROFESOR TITULAR, DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación titulado: “Activación de parafinas de seis átomos de carbono” constituye la memoria que presenta D<sup>a</sup> Goretti Rodríguez Ruiz para aspirar al grado de *Doctor en Ingeniería Química* y ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid bajo nuestra dirección.

Y para que conste, firmamos el presente certificado en Madrid, a 10 de octubre de 2013.

Fdo.: María Ángeles Uguina Zamorano

Fdo.: José Antonio Delgado Dobladez



*A Sonia y Paula*



## **AGRADECIMIENTOS**

---

En primer lugar, me gustaría agradecer la financiación de PETRESA (FGUCM 20/2006) para el desarrollo de esta investigación, y expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores, M<sup>a</sup> Ángeles y José Antonio, de quienes he recibido un gran apoyo y estímulo, sobre todo en la última etapa de esta tesis. Sus consejos y ayuda han sido clave para sacarla adelante.

Asimismo, quería agradecer los consejos del resto de profesores del Departamento de Ingeniería Química, que me ayudaron a continuar en los momentos más difíciles. En especial, me gustaría mencionar a Juan García, con quien me inicié en el campo de la investigación y quien pronto se convirtió en algo más que un profesor; y a M<sup>a</sup> Dolores Romero, quien siempre me escuchó y me animó a seguir adelante.

Quería recordar también a mis compañeros, con quienes tantas risas he compartido. Ellos alegraron mi día a día en el laboratorio. En especial, quería dar las gracias a Edu por haber estado siempre dispuesto a ayudarme en lo que hiciera falta y por haberme dado tantos momentos divertidos; y a Alicia,

a quien debo hasta el haber hecho de mi dama de honor, ayudándome con los preparativos de mi despedida de soltera y de mi boda.

Por supuesto, quería dar las gracias a mis padres, Casto y Maribel, cuya ayuda ha sido fundamental para llegar hasta aquí. A ellos debo no sólo mi formación, sino "*ser quien soy*", como ya les dije en otra ocasión. Ojalá yo lo haga tan bien como vosotros y mis hijas piensen un día de mí lo que yo pienso de vosotros. Tengo mucha suerte de que seáis mis padres. Os quiero.

Y por último, pero no por ello menos importante, quería dar las gracias a David por estar siempre ahí, por ofrecerme su apoyo incondicional, por ayudarme en lo que necesito, por cuidarme cuando me hace falta, por escucharme, por darme siempre buenos consejos, por hacerme sentir especial, por hacerme feliz, por quererme y por permitirme descubrir lo increíble que es ser madre. En definitiva, gracias por ser mi marido. Te quiero.





# ÍNDICE

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. SUMMARY .....</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1. INTRODUCTION .....  | 1         |
| 1.2. EXPERIMENTAL .....  | 3         |
| 1.2.1. Catalyst preparation and characterization .....   | 3         |
| 1.2.2. Catalytic experiments .....   | 4         |
| 1.3. RESULTS AND DISCUSSION .....  | 5         |
| 1.3.1. Biomimetic materials .....  | 5         |
| 1.3.2. Siliceous materials with metal incorporated into<br>the framework .....                       | 6         |
| 1.3.3. Supported metal materials .....   | 7         |
| 1.4. CONCLUSIONS .....   | 9         |
| 1.4.1. Biomimetic materials .....  | 9         |
| 1.4.2. Siliceous materials with metal incorporated into<br>the framework .....                       | 9         |
| 1.4.3. Supported metal materials .....   | 10        |
| 1.5. REFERENCES .....  | 10        |
| <b>2. RESUMEN .....</b>  | <b>13</b> |
| <b>3. INTRODUCCIÓN .....</b>   | <b>19</b> |
| 3.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS SUTRATOS EMPLEADOS Y<br>APLICACIONES DE SUS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN ..... | 25        |
| 3.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES EMPLEADOS ...   | 26        |
| 3.2.1. Cloruro de m-tetrafenilporfirina de Fe (III)<br>(FeTPPCl) .....                               | 26        |
| 3.2.2. Materiales silíceos .....   | 27        |
| 3.2.3. Soportes carbonosos .....   | 30        |
| 3.3. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN .   | 31        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>4. INSTALACIONES EXPERIMENTALES .....</b>   | <b>33</b> |
| 4.1. EQUIPOS DE SÍNTESIS DE MATERIALES POROSOS .....   | 33        |
| 4.1.1. Estufa convencional .....   | 33        |
| 4.1.2. Horno microondas .....  | 34        |
| 4.2. EQUIPO DE ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES CON<br>RUTENIO SOPORTADO SOBRE MATERIALES<br>CARBONOSOS ..... | 35        |
| 4.3. EQUIPOS DE REACCIÓN .....   | 36        |
| 4.3.1. Viales con agitación orbital .....  | 36        |
| 4.3.2. Reactor tanque con agitador de palas .....  | 37        |
| 4.3.3. Reactor tanque con agitación orbital .....  | 38        |
| 4.3.4. Reactor tanque con agitación magnética .....  | 38        |
| 4.3.5. Viales con agitación magnética y bomba de<br>inyección .....  | 39        |
| <b>5. MATERIALES, PROCEDIMIENTOS Y TÉCNICAS DE<br/>CARACTERIZACIÓN .....</b>                                 | <b>41</b> |
| 5.1. MATERIALES Y PRODUCTOS .....  | 41        |
| 5.2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES .....   | 41        |
| 5.2.1. Síntesis de iodosobenceno .....   | 41        |
| 5.2.2. Heterogeneización del cloruro de<br>m-tetrafenilporfirina de hierro (III) .....                       | 43        |
| 5.2.3. Extracción de oxidantes .....   | 43        |
| 5.2.4. Síntesis y preparación de catalizadores<br>heterogéneos .....   | 45        |
| 5.2.5. Experimentos catalíticos .....  | 51        |
| 5.2.6. Análisis de reactivos y productos de reacción .....   | 54        |
| 5.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....   | 61        |
| 5.3.1. Difracción de rayos X (DRX) .....   | 61        |
| 5.3.2. Fluorescencia de rayos X (FRX) .....  | 62        |
| 5.3.3. Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa<br>(UV-Vis RD) .....                                    | 62        |
| 5.3.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de<br>Fourier (FTIR) .....                                 | 62        |
| 5.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....  | 63        |
| 5.3.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....  | 64        |
| 5.3.7. Reducción térmica programada (TPR) .....  | 64        |
| 5.3.8. Termogravimetría-espectrometría de masas<br>(TG-EM) .....   | 65        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>   | <b>67</b>  |
| 6.1. MATERIALES BIOMIMÉTICOS .....   | 67         |
| 6.1.1. Preparación del catalizador heterogéneo .....                               | 68         |
| 6.1.2. Ensayos catalíticos .....   | 70         |
| 6.2. MATERIALES SILÍCEOS CON METAL INCORPORADO EN ESTRUCTURA .....                 | 77         |
| 6.2.1. Caracterización de los catalizadores .....                                  | 77         |
| 6.2.2. Síntesis del zeotipo VS-1 .....   | 82         |
| 6.2.3. Ensayos catalíticos .....   | 102        |
| 6.3. MATERIALES CON EL METAL SOPORTADO .....                                       | 115        |
| 6.3.1. Caracterización de los catalizadores .....                                  | 116        |
| 6.3.2. Ensayos catalíticos .....   | 126        |
| 6.3.3. Comparación de la oxidación de c-C6 sobre Ru/CA <sub>COM</sub> y VS-1 ..... | 146        |
| 6.3.4. Modelo cinético .....   | 149        |
| <b>7. CONCLUSIONES .....</b>   | <b>152</b> |
| 7.1. MATERIALES BIOMIMÉTICOS .....   | 152        |
| 7.2. MATERIALES SILÍCEOS CON METAL INCORPORADO EN ESTRUCTURA .....                 | 153        |
| 7.3. MATERIALES CON EL METAL SOPORTADO .....                                       | 154        |
| <b>8. RECOMENDACIONES .....</b>  | <b>157</b> |
| <b>9. APÉNDICE .....</b>   | <b>158</b> |
| 9.1. MATERIALES Y PRODUCTOS .....  | 158        |
| 9.1.1. Gases .....   | 158        |
| 9.1.2. Líquidos .....  | 159        |
| 9.1.3. Sólidos .....   | 161        |
| 9.2. CÁLCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO CON CADA TIPO DE CATALIZADOR .....         | 162        |
| 9.2.1. Materiales biomiméticos .....   | 162        |
| 9.2.2. Materiales silíceos con metal incorporado en estructura .....               | 165        |
| 9.2.3. Materiales con el metal soportado .....                                     | 166        |
| 9.3. TABLAS DE RESULTADOS .....  | 168        |
| 9.3.1. Materiales biomiméticos .....   | 168        |

|  |            |
|--|------------|
| 9.3.2. Materiales silíceos con metal incorporado en estructura ..... | 171        |
| 9.3.3. Materiales con el metal soportado .....                       | 178        |
| <b>10. NOMENCLATURA .....</b>  | <b>187</b> |
| 10.1. VARIABLES EMPLEADAS .....                                      | 187        |
| 10.2. ACRÓNIMOS EMPLEADOS .....                                      | 191        |
| <b>11. BIBLIOGRAFÍA .....</b>  | <b>195</b> |





## **1. SUMMARY**

---

### **1.1. INTRODUCTION**

During the last decades, partial oxidation of alkanes has received great interest due to their inertness. The main reasons are the strength of the covalent bond C–H and C–C and the absence in them of double or triple bonds and lone pairs of electrons. In fact, the reactions in which they are involved are usually carried out with strong oxidants, superacids, free radicals or high temperatures, although the discovery of new catalytic systems in the 60's allowed to carry out selective reactions with alkanes in milder conditions. In this line, it has been attempted to mimic biological systems, which are capable of selectively oxidize paraffins. For example, it is known that monooxygenase enzymes catalyze monooxygenation reactions under very mild conditions, especially the hemoprotein called cytochrome P-450. Therefore, many research groups have tried to find synthetic catalysts in imitation of these cytochromes, metalloporphyrins being the best ones

obtained so far [Cook y col., 1986; Crabtree, 2001; d'A Rocha Gonsalvez and Serra, 2000; Huybrechts y col., 1991a; Lindsay Smith y col., 2006].

Metalloporphyrins have been used as homogeneous catalysts because of their shape selectivity. This is achieved by the steric hindrance of their own structure periphery, which also increases significantly their oxidation resistance [d'A Rocha Gonsalves and Serra, 2000; Groves y col., 1996; Nam y col., 2001; Suslick y col., 1985]. Metalloporphyrins have also been supported on various materials. In this way, they have better activity and selectivity and their stability in the reaction medium is increased [Aparecido Guedes y col., 2005; Battioni y col., 1989; Campestrini and Meunier, 1992; Costa y col., 2008; das Dores Assis and Lindsay Smith, 1998; Huang y col., 2004; Lindsay Smith y col., 2006; Milaeva y col., 2007].

Alkanes partial oxidation has also been carried out using materials with metal incorporated into their framework, such as titanium silicalite-1 (TS-1) [Huybrechts y col., 1990; Tatsumi y col., 1990] or vanadium silicalite-1 (VS-1) [Shetti y col., 2006]. This alternative has the advantage of being cheaper, although it is not as effective as with other catalysts and the experimental conditions are not as mild. The reaction product consists of a mixture of alcohols and ketones, which are not primary [Huybrechts y col., 1990; Tatsumi y col., 1990].

Furthermore, oxidation of linear and cyclic alkanes has also been achieved at room temperature employing ruthenium catalysts supported on activated carbon. In this case, ketones predominate among the oxidation products [Murahasi y col., 1994; Murahasi y col., 2000; Rekkab y col., 2009].

In this context, this research focuses on the study of possible catalysts, oxidants and solvents to partially oxidize paraffins of six carbon atoms. These paraffins have been chosen because their oxidation products are of commercial interest and they can be easily synthesized, including their derivatives, which makes the analysis of the reaction products easier. The thesis has been divided into three parts based on the material used as catalyst: biomimetic materials, siliceous materials with metal incorporated into their framework and supported metal materials.

## 1.2. EXPERIMENTAL

### 1.2.1. Catalysts preparation and characterization

Iron (III) meso-tetraphenylporphine chloride (Alfa Aesar) has been used as homogeneous catalyst. It has also been heterogenized by adsorption on activated carbon and tested as catalyst in n-hexane oxidation. Its incorporation degree has been analyzed by UV-Vis spectroscopy of the liquid in which it is dissolved and that is in contact with the activated carbon.

The V-MCM-41 material has been synthesized as reported by *Shetti y col., 2006*, using a starting mixture with the following molar composition:  $\text{SiO}_2$  : 0,0067  $\text{VO}_2$  : 0,20 HDTMABr : 96  $\text{H}_2\text{O}$ . Tetraethyl orthosilicate (Alfa Aesar) and  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar) have been used as silica and vanadium source, respectively. Nonframework vanadium species have been removed by washing calcined V-MCM-41 with hydrogen peroxide solution.

Titanium silicalite-1 (TS-1) and vanadium silicalite-1 (VS-1) have been synthesized from an  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  and an  $\text{SiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  xerogels, respectively, using a wetness impregnation method [Sanz Martín, 2002; Serrano y col., 1995; Serrano y col., 1999; Uguina y col., 1994, 1995a y 1995b]. Tetraethyl orthosilicate (Alfa Aesar) has been used as structure director and silica source. Titanium (IV) n-butoxide (Alfa Aesar) and vanadium (V) triisopropoxide oxide (Alfa Aesar) are the titanium and vanadium sources employed, respectively.

VS-1 crystallization has been carried out by heating in a conventional oven and under microwave assisted heating, comparing the crystallinity and the vanadium content of the materials obtained. In both cases, the synthesis variables influence has been studied.

Supported ruthenium catalysts have been prepared using various carbonaceous materials as support (carbon nanotubes (Sun Nanotech Co Ltd.), carbon nanofibers (Grupo Ingeniería Antolín) and activated carbon (Calgon)) as well as different impregnation techniques (incipient wetness impregnation and excess solution).  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich) has been employed as ruthenium precursor. Previously, the surface chemistry of the carbon nanotubes and nanofibers must be modified by introducing carboxylic acid groups, which changes their hydrophobic behavior and facilitates the ruthenium precursor anchoring [Kusnetzova y col., 2001;

Marêché y col., 2001; Zheng y col., 2008]. This is achieved by an acidic treatment ( $\text{HNO}_3$  70%<sub>v/v</sub>) for 3 h under reflux, followed by washing with distilled water under reflux (6 h) until obtaining neutral washing waters. Finally, the material has been dried overnight at 110°C [Eswaramoorthi y col., 2008; Giordano y col., 2003; Ovejero y col., 2006].

Materials used in this research have been characterized by different techniques: XRD, XRF, DR UV-Vis, FTIR, SEM, TEM, TPR and TGA-MS.

## **1.2.2. Catalytic experiments**

### **I. Biomimetic materials**

FeTPPCL has been tested as catalyst in n-hexane (Fluka) oxidation with various oxidants ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  30%<sub>wt</sub> (Panreac),  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  50%<sub>wt</sub> (Sigma Aldrich), iodosobenzene (synthesized in the laboratory) or tert-butyl hydroperoxide (TBHP/ $\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar), TBHP/n-C9 (Sigma Aldrich) or TBHP/i-C8 (Panreac)) and solvents ( $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1, SDS), benzene (Panreac), methanol (SDS), dichloromethane (SDS), ethyl acetate (Fluka) or acetone (Sigma Aldrich)). These reactions occur at 25°C, autogenous pressure and orbital agitation (600 r.p.m.) in vials of 2 and 22 mL capacity. First, the required amount of porphyrin and imidazole, used as cocatalyst, are added. Then the solvent, the substrate and the oxidant are incorporated, followed by the insertion of the closed vial into a silicone bath adapted to be used in an orbital stirring equipment, and by the setting of the reaction temperature and the stirring speed. After reaction time, a sample is taken for its analysis by GC-MS and UV-Vis spectroscopy.

### **II. Siliceous materials with metal incorporated into the framework**

These materials have been used in n-hexane (Fluka) oxidation of with several solvents (methanol (SDS) or acetonitrile (SDS)), oxidants ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  30%<sub>wt</sub> (Panreac) or tert-butyl hydroperoxide (TBHP/ $\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar))) and reactors (tank reactor with paddle stirrer, orbital or magnetic stirred tank reactor, or vials with orbital stirring). Experiments have been carried out adding the necessary amounts of substrate, solvent, oxidant and catalyst in the reactor, and setting the reaction temperature and the stirring rate. After reaction time, reactor is cooled to room temperature. Then the catalyst is removed and a sample of the remaining liquid is taken for its analysis by GC-

MS. In some cases, experiments have been carried out at high pressure, for which nitrogen has been used.

### **III. Supported metal materials**

This kind of catalysts have been tested in the oxidation of several six carbon atoms paraffins (cyclohexane (Sigma Aldrich), methylcyclopentane (Sigma Aldrich), n-hexane (Fluka) or 3-methylpentane (Sigma Aldrich)) using ethyl acetate (Fluka) as solvent and peracetic acid or tert-butyl hydroperoxide (TBHP/H<sub>2</sub>O, Alfa Aesar) as oxidant. The catalyst, the substrate and part of the solvent are added in a 7 mL vial, which is inserted into a metal block situated on a hotplate equipped with magnetic stirring. Oxidant must be added in a controlled manner because the reaction between ruthenium and peracetic acid is very fast and exothermic. For this reason, upon reaching the reaction temperature, the oxidant diluted in the remaining solvent is added dropwise by a syringe pump. After reaction time, the mixture is centrifuged to remove the catalyst and it is analyzed by GC-MS.

## **1.3. RESULTS AND DISCUSSION**

### **1.3.1. Biomimetic materials**

FeTPPCI catalyzes the n-hexane partial oxidation under mild reaction conditions, although its selectivity towards primary oxidation products is low due to the small steric hindrance of the porphyrin periphery.

Among the oxidants that have been tested, TBHP has proven to be the best one because its decomposition does not cause the appearance of a second liquid phase and it is soluble in the reaction medium.

The FeTPPCI heterogenization on activated carbon has also been studied. They appear to be bound by van der Waals forces. When it is used as heterogeneous catalyst, porphyrin leaches into the reaction medium.

### **1.3.2. Siliceous materials with metal incorporated into the framework**

#### **I. VS-1 synthesis**

It has been studied the influence of several variables in both crystallinity and vanadium content of the prepared zeolite: (i) the xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  mass, (ii) the  $\text{TPA}^+$  and  $\text{OH}^-$  ion concentration in the reaction medium, (iii) the xerogel vanadium content, (iv) the  $\text{TPAOH}$ /xerogel mass ratio, (v) the temperature, (vi) the synthesis time, and (vii) the type of heating (conventional oven or microwave assisted heating). It has been observed that neither the xerogel mass nor its vanadium content significantly influence these properties of the synthesized material.

It has been found that the vanadium content decreases as the crystallinity of the material increases, implying that there is a limit on the vanadium incorporation. This could be related to the distortion caused by the vanadium atoms inserted into the lattice of the zeolite, because its size is larger than that of silicon.

The crystallinity of the synthesized material raises with the increase of the  $\text{TPA}^+$  ions concentration, the synthesis medium basicity and the  $\text{TPAOH}$ /xerogel mass ratio. However, crystallinity reaches a maximum with the increase of  $\text{TPA}^+$  concentration, from which there is a decrease due to the decomposition of these ions in the reaction medium.

The crystallization step can be accelerated by increasing the synthesis temperature. Consequently, fewer and larger crystals are formed, because it promotes the growth of the nuclei formed in the early stages of crystallization.

Finally, it has been proved that using microwave assisted heating it is possible to synthesize the zeotype VS-1 with a crystallinity and a vanadium content similar to those of the material obtained in a conventional oven. The advantage of using a microwave oven is that the material is synthesized in just 3 h, while 3 days are required when using a conventional oven, although the zeolite crystals are smaller and the size distribution is slightly more uniform, which may be due to the volumetric nature of this type of heating.

## II. Catalytic experiments

Oxidation of n-hexane has been carried out using the zeotype TS-1 as catalyst. The following variables have been studied in these experiments: (i) temperature, (ii) reaction time, (iii) molar ratios substrate/titanium and (iv) oxidant/substrate, and (v) type of agitation.

It has been proved that the n-hexane conversion raises with the increase of temperature, reaction time and the amount of catalyst and oxidant used. In all cases, the raise of conversion is accompanied by an increase in reaction selectivity towards the partial oxidation products (predominantly secondary alcohols). Finally, the studies performed with various types of agitation (magnetic or orbital stirring) have proved that external mass transfer may be a controlling step in the studied process, since the conversion decreases when the weakest way of agitation (orbital) is employed.

The performance of several mesoporous materials with vanadium incorporated into their framework ( $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  xerogel and V-MCM-41 before and after an extraction process of nonframework vanadium species) in n-hexane oxidation has also been studied. These experiments have shown that the vanadium incorporation is not effective in any of these materials, because vanadium leaching always takes place. Nevertheless, good conversion results are achieved when these catalysts are used in the studied reaction. Moreover, it has been confirmed that vanadium do not need to be incorporated into an ordered structure to be active in this reaction. In fact, the selectivity towards the n-hexane partial oxidation products is greater when using the  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  xerogel as catalyst.

Finally, although it has been proved that the VS-1 zeotype is an effective catalyst for carrying out the n-hexane oxidation, it results in the appearance of a small amount of a second liquid phase under the tested conditions, which has high affinity for the catalyst and so, it worsens the contact between the catalyst and the substrate.

### 1.3.3. Supported metal materials

Partial oxidation of various paraffins with six carbon atoms (cyclohexane, methylcyclopentane, n-hexane and 3-methylpentane) has been studied using a commercial ruthenium supported catalyst in order to select the most interesting substrate for subsequent experiments. In them, the following

reaction variables have been optimized, including: (i) carbonaceous support used in the catalyst preparation (granular or powder activated carbon and carbon nanotubes or nanofibers), (ii) preparation method (incipient wetness impregnation and excess solution), (iii) type of oxidant (peracetic acid and t-butyl hydroperoxide), (iv) the oxidant addition rate, (v) the stirring speed, (vi) reaction temperature, and (vii) substrate/ruthenium and (viii) oxidant/substrate molar ratios. The heterogeneity of the studied reaction has also been evaluated.

Among the tested paraffins, cyclohexane is the most interesting one because of the high conversion and selectivity reached. Moreover, its main oxidation product is always cyclohexanone, which has a great industrial interest.

The ruthenium catalyst prepared on carbon nanofibers by excess solution impregnation is the most suitable one for oxidizing cyclohexane in the tested conditions due to the high conversion and selectivity achieved, but it has the disadvantage of being very expensive. Nevertheless, the commercial ruthenium supported catalyst is even more interesting because cyclohexanone is practically the only oxidation product obtained.

Catalytic experiments have shown that selectivity towards cyclohexanone improves: (i) using peracetic acid as oxidant, (ii) decreasing the oxidant addition rate, and (iii) using a maximum reaction time of 2 hours because the catalyst is poisoned with use.

Both the conversion and the selectivity improve: (i) using an enough stirring speed because there is external mass transfer limitation, which slows down all reactions, including the oxidation of cyclohexanol to cyclohexanone, (ii) performing the catalytic tests at 25°C, since the oxidant unproductively decomposes at higher temperatures, and (iii) decreasing the substrate/ruthenium molar ratio.

It has also been proved that cyclohexane conversion increases as the oxidant/substrate molar ratio does. Simultaneously, a decrease in selectivity is achieved due to the catalyst poisoning and the presence of an increased amount of acetic acid, which forms other reaction products. Therefore, the lower oxidant/substrate molar ratio that has been tested is the most appropriate one, as it also leads to less oxidant consumption.

Finally, it has been shown that cyclohexane oxidation using the commercial ruthenium catalyst is completely heterogeneous in the tested conditions, since the ruthenium leached is only active for the subsequent oxidation of the cyclohexanone formed.

## **1.4. CONCLUSIONS**

### **1.4.1. Biomimetic materials**

It is possible to carry out n-hexane partial oxidation under mild reaction conditions using FeTPPCL as homogeneous catalyst. It can also be supported on activated carbon, but it is not a useful heterogeneous catalyst because the porphyrin leaches into the reaction medium.

Finally, it has been concluded that FeTPPCL is not a suitable catalyst for the studied reaction because it oxidizes during the reaction due to its low stability and it is a fine chemical, so it is very expensive.

### **1.4.2. Siliceous materials with metal incorporated into the framework**

In the VS-1 zeotype synthesis, vanadium content decreases as crystallinity raises. This is because the vanadium atoms present in the starting xerogel dissolve in the mother liquor that is separated from the sample, which generates a zeolite with a high concentration of structural defects. Consequently, there is a limit on the vanadium incorporation in the VS-1 zeotype, which could be related to the distortion caused by the vanadium atoms that are inserted into the zeolite lattice.

By using microwave assisted heating it is possible to synthesize the VS-1 zeotype with a crystallinity and a vanadium content similar to those obtained in a conventional oven, but significantly less time (hours instead of days) is required. The main differences between the materials prepared by both heating methods lies in their morphology. Thus, although in both cases the crystals obtained are hexagonal prism shaped, they are smaller and have a slightly more uniform size distribution when employing microwave assisted heating, possibly due to its volumetric nature.

The catalytic experiments conducted have shown that titanium and vanadium incorporated into the MFI structure of the silicalite-1 (TS-1 and VS-

1) are effective catalysts in n-hexane oxidation.  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  xerogel and V-MCM-41 material are also good catalysts for this reaction, although vanadium incorporation in their silica structure has not been effective, as vanadium leaches into the reaction medium.

### 1.4.3. Supported metal materials

Carbonaceous materials with supported ruthenium are a good alternative for the paraffins oxidation, as they allow to operate in mild reaction conditions and achieve high selectivities.

Among the substrates that have been studied, cyclohexane is the most interesting one due to the high conversion and selectivity achieved. Regardless of the reacting conditions employed, the main oxidation product is cyclohexanone, which has a great commercial interest since it is used in the production of  $\gamma$ -caprolactam and adipic acid (precursors in the synthesis of nylon-6 and nylon-6,6, respectively).

The commercial ruthenium supported catalyst has been selected to continue the study of the partial oxidation of cyclohexane, because cyclohexanone is practically the only oxidation product obtained. For the same reason, it has also been selected peracetic acid instead of t-butyl hydroperoxide as oxidant.

Finally, it has been concluded that cyclohexane oxidation under the tested conditions using the commercial ruthenium supported catalyst is quite heterogeneous. However, it has been noted that a small portion of ruthenium is leached into the reaction medium. These ruthenium species are only active in the oxidation of the cyclohexanone formed, and not in the substrate oxidation.

## 1.5. REFERENCES

Aparecido Guedes A., Lindsay Smith J.R., Nascimento O.R., Costa Guedes D.F. and das Dores Assis M., *J. Braz. Chem. Soc.* (2005) 16, 835.

Battioni P., Lallier J.P., Barloy L. and Mansuy D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1989) 1149.

Campestrini S. and Meunier B., *Inorg. Chem.* (1992) 31, 1999.

Cook B.R., Reinert T.J. and Suslick S., *J. Am. Chem. Soc.* (1986) 108, 7281.

- Costa A.A., Ghesti G.F., de Macedo J.L., Braga V.S., Santos M.M., Dias J.A. and Dias S.C.L., *J. Mol. Catal. A-Chem.* (2008) 282, 149.
- Crabtree R.H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 2437.
- d'A Rocha Gonsalves A.M. and Serra A.C., *J. Porphyrins Phthalocyanines* (2000) 4, 599.
- das Dores Assis M. and Lindsay Smith J.R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* (1998) 2, 2221.
- Eswaramoorthi I., Sundaramurthy V., Das N., Dalai A.K. and Adjaye J., *Appl. Catal. A. General* (2008) 339, 187.
- Giordano R., Serp Ph., Kalck Ph., Kihn Y., Screiber J., Marhic C. and Duvail J.L., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 4, 610.
- Groves J.T., Bonchio M., Carofiglio T. and Shalyaev K., *J. Am. Chem. Soc.* (1996) 118, 8961.
- Huang Y., Li J., Ma W., Cheng M. and Zhao J., *J. Phys. Chem. B.* (2004) 108, 7263.
- Huybrechts D.R.C., de Bruycker L. and Jacobs P.A., *Nature* (1990) 345, 240.
- Huybrechts D.R.C., Parton R.F. and Jacobs P.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1991a) 60, 225.
- Kuznetsova A., Popova I., Yates J.T., Bronikowski M.J., Huffman C.B., Liu J., Smalley R.E., Hwu H.H. and Chen J.G., *J. Am. Chem. Soc.* (2001) 123, 10699.
- Lindsay Smith J.R., Iamamoto Y. and Vinhado F.S., *J. Mol. Catal. A. Chem.* (2006) 252, 23.
- Marêché J.F., Bégin D., Furdin G., Puricelli S., Pajak J., Albinia A., Jasienko-Halat M. and Siemieniewska T., *Carbon* (2001) 39, 771.
- Milaeva E.R., Gerasimova O.A., Maximov A.L., Ivanova E.A., Karachanov E.A., Hadjiliadis N. and Louloudi M., *Catal. Commun.* (2007) 8, 12, 2069.
- Murahashi S.I., Komiya N., Oda Y., Kuwabara T. and Naota T., *J. Org. Chem.* (2000) 65, 9186.
- Murahashi S.I., Oda Y., Komiya N. and Naota T., *Tetrahedron. Letters* (1994) 35, 43, 7953.
- Nam W., Kim I., Kim Y. and Kim C., *Chem. Commun.* (2001) 1263.
- Ovejero G., Sotelo J.L., Romero M.D., Rodríguez A., Ocaña M.A., Rodríguez G. and García J., *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006) 45, 2206.

Rekkab I., Pirault-Roy L., Poupin C., Kappenstein C. and Choukchou-Braham A., *EuropaCat IX: Catalysis for a Sustainable World*, Salamanca, Spain, August-September (2009).

Sanz Martín R., *Tesis Doctoral* (2002) Universidad Complutense de Madrid.

Serrano D.P., Uguina M.A., Ovejero G., Van Grieken R. and Camacho M., *Microporous Mater.* (1995) 4, 273.

Serrano D.P., Uguina M.A. and Sanz R., *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1999) 125, 149.

Shetti V.N., Rani M.J., Srinivas D. and Ratnasamy P., *J. Phys. Chem. B.* (2006) 110, 677.

Suslick K., Cook B. and Fox M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 580.

Tatsumi T., Nakamura M., Negishi S. and Tominaga H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 476.

Uguina M.A., Ovejero G., van Grieken R., Serrano D.P. and Camacho M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 27.

Uguina M.A., Serrano D.P., Ovejero G., van Grieken R. and Camacho M., *Appl. Catal. A. Gen.* (1995a) 124, 391.

Uguina M.A., Ovejero G., van Grieken R., Serrano D.P. and Camacho M., *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1995b) 98, 24.

Zheng J.S., Zhang X.S., Li P., Zhou X.G., Chen D., Liu Y. and Yuan W.K., *Electrochim. Acta* (2008) 53, 3587.

## 2. RESUMEN

---

Desde finales de la década de los 60, ha existido un gran interés por la oxidación parcial de alcanos, debido a la ausencia en ellos de enlaces dobles o triples y pares de electrones libres, así como por la fuerza del enlace covalente C–H y C–C, lo que los convierte en compuestos muy inertes. La escasa reactividad de los alcanos es bien conocida, como se refleja en uno de los nombres que reciben: *parafinas*, procedente del Latin *parum affinis* (con poca afinidad, por su poca afinidad por otras sustancias). De hecho, en las reacciones en las que intervienen suelen emplearse oxidantes fuertes, superácidos, radicales libres o elevadas temperaturas. A partir de la década de los 60, el descubrimiento de nuevos sistemas catalíticos permitió llevar a cabo reacciones con alcanos más selectivas y en condiciones de operación comparativamente más suaves.

En este contexto, la presente investigación se ha centrado en el estudio de posibles catalizadores, oxidantes y disolventes para oxidar parcialmente parafinas con seis átomos de carbono. Se han escogido estas parafinas porque sus productos de oxidación tienen interés comercial, y porque se

pueden obtener industrialmente (incluyendo sus derivados) sin dificultad, lo que facilita el análisis de los productos de reacción. El trabajo se ha dividido en tres partes, según el material empleado como catalizador. A continuación, se resumen los principales resultados obtenidos.

### **1) Materiales biomiméticos**

Se ha estudiado la oxidación parcial de n-hexano empleando cloruro de m-tetrafenilporfirina de hierro (III) (FeTPPCI) como catalizador homogéneo, encontrándose que es posible llevar a cabo la reacción en condiciones suaves de operación.

Se han ensayado varios oxidantes: peróxido de hidrógeno, iodosobenceno y t-butilhidroperóxido. De ellos, el t-butilhidroperóxido ha resultado ser el más interesante por ser soluble en el medio de reacción y porque su descomposición no provoca la aparición de una segunda fase líquida.

Independientemente de las condiciones empleadas, en la mezcla de reacción predominan los productos de oxidación secundarios (2-hexanol, 3-hexanol, 2-hexanona y 3-hexanona), debido al pequeño impedimento estérico de la periferia de la porfirina utilizada. No obstante, no se observa oxidación preferencial de un determinado carbono secundario.

Se ha estudiado también la heterogeneización del FeTPPCI sobre carbón activado, al que parece unirse por fuerzas de van der Waals. No obstante, se ha comprobado que no es un soporte adecuado porque al emplear el FeTPPCI heterogeneizado como catalizador, la porfirina lixivia en el medio de reacción.

Finalmente, como consecuencia del trabajo realizado con FeTPPCI, se ha concluido que esta porfirina no es un catalizador adecuado para la reacción estudiada porque, además de poseer poca estabilidad y oxidarse en el medio de reacción cuando se encuentra en disolución, tiene un precio elevado por tratarse de un producto de química fina.

### **2) Materiales silíceos con metal incorporado en estructura**

Se ha estudiado la oxidación parcial de n-hexano utilizando como catalizador titaniosilicalita (TS-1), así como diversos materiales con vanadio incorporado en la estructura (xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ , V-MCM-41 y VS-1).

Todos los materiales ensayados han sido sintetizados y caracterizados para esta investigación. En el caso de la vanadiosilicalita (VS-1), se han

estudiado también las variables que afectan a su síntesis tanto en estufa convencional como mediante calefacción asistida por microondas.

A continuación, se resumen los principales resultados obtenidos en los experimentos de síntesis, así como en los ensayos catalíticos.

### **Síntesis del zeotipo VS-1**

Se ha estudiado la influencia de diferentes variables de síntesis sobre la cristalinidad y el contenido final de vanadio del zeotipo obtenido: (i) la masa de xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ , (ii) el contenido en vanadio de éste, (iii) la concentración de iones  $\text{TPA}^+$  y  $\text{OH}^-$  en la disolución del promotor de la estructura MFI, (iv) la relación másica  $\text{TPAOH/xerogel}$ , (v) la temperatura, (vi) el tiempo de síntesis, y (vii) el tipo de calefacción (horno convencional o microondas). Se ha observado que ni la masa de xerogel ni su contenido en vanadio influyen significativamente en dichas propiedades del material sintetizado.

Los resultados obtenidos indican que el contenido en vanadio disminuye al aumentar la cristalinidad del material, existiendo un límite en la incorporación de vanadio. Esto podría estar relacionado con la distorsión que provocan los átomos de vanadio al insertarse en la red cristalina de la zeolita, pues su tamaño es mayor que el del silicio.

La cristalinidad del material sintetizado aumenta al hacerlo la concentración de iones  $\text{TPA}^+$  y la basicidad del medio de síntesis, así como la relación másica  $\text{TPAOH/xerogel}$ . No obstante, existe un máximo en la cristalinidad al aumentar la concentración de iones  $\text{TPA}^+$ , a partir del cual se produce un descenso de la misma debido a la descomposición de dichos iones en el medio de reacción.

La etapa de cristalización puede acelerarse aumentando la temperatura de síntesis, si bien esto provoca la formación de menos cristales, más grandes, al favorecer el crecimiento de los núcleos formados en las primeras etapas de cristalización.

Por último, se ha comprobado que el principal interés de la calefacción asistida por microondas radica en la reducción del tiempo de síntesis. Así, es posible sintetizar el zeotipo VS-1 con cristalinidad y contenido en V similares a los obtenidos en horno convencional en tan solo 3 h, frente a los 3 días necesarios cuando se utiliza estufa convencional. No obstante, los cristales

de zeolita son más pequeños cuando se emplea la calefacción asistida por microondas. Asimismo, la distribución de tamaños es ligeramente más uniforme en este caso, lo que puede deberse a la naturaleza volumétrica de este tipo de calefacción.

### **Ensayos catalíticos**

Se han realizado ensayos de oxidación de n-hexano utilizando el zeotipo TS-1 como catalizador. En ellos, se han estudiado las siguientes variables: (i) temperatura, (ii) tiempo de reacción, (iii) relaciones molares sustrato/titanio y (iv) oxidante/sustrato, así como (v) tipo de agitación.

Se ha comprobado que la conversión de n-hexano aumenta al aumentar la temperatura, el tiempo de reacción, así como la cantidad de catalizador y de oxidante empleada. En todos los casos, el aumento en la conversión de n-hexano va acompañado de un aumento en la selectividad de la reacción hacia productos de oxidación parcial, predominando siempre los alcoholes secundarios frente a las cetonas. Por último, mediante los ensayos realizados con distintos tipos de agitación (magnética y orbital), se ha comprobado que la transferencia de materia externa puede ser una etapa controlante en el proceso estudiado, pues la conversión disminuye cuando se emplea la agitación orbital.

También se ha estudiado la oxidación de n-hexano empleando como catalizador varios materiales mesoporosos con vanadio incorporado en la red silíceo (xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ , así como V-MCM-41 antes y después de ser sometido a un proceso de extracción de vanadio extra-red). Con estos experimentos, se ha comprobado que la incorporación de vanadio no es eficaz en ninguno de estos materiales, pues se producen pérdidas importantes por lixiviación. A pesar de ello, se han conseguido buenos resultados de conversión mediante su empleo como catalizador en la reacción estudiada. Se ha comprobado, además, que no es necesario que el vanadio se encuentre incorporado en una estructura ordenada para ser activo en dicha reacción. De hecho, la selectividad hacia productos de oxidación parcial del n-hexano es mayor cuando se emplea el xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  como catalizador; incluso hacia el producto de oxidación primario (tanto 1-hexanol como hexanal), que es mucho más difícil de obtener que los productos de oxidación secundarios debido a la menor reactividad de los carbonos primarios frente a los secundarios.

Por último, aunque se ha comprobado que el zeotipo VS-1 es un catalizador efectivo para llevar a cabo la oxidación de n-hexano, en las condiciones ensayadas, su empleo conlleva la aparición de una pequeña cantidad de una segunda fase líquida, que posee una gran afinidad por el catalizador e influye negativamente en la reacción estudiada por empeorar el contacto catalizador-sustrato.

### **3) Materiales con el metal soportado**

Se ha estudiado la oxidación parcial de varias parafinas con seis átomos de carbono (ciclohexano, metilciclopentano, n-hexano y 3-metilpentano) empleando un catalizador comercial de rutenio soportado en carbón activado, a fin de seleccionar el sustrato más interesante para posteriores experimentos. En ellos, se han optimizado las condiciones de operación, incluyendo: (i) soporte carbonoso empleado en la preparación del catalizador (carbón activado granular y en polvo, nanotubos y nanofibras de carbono), (ii) método de preparación (impregnación a humedad incipiente y con disolución en exceso), (iii) tipo de oxidante utilizado (ácido peracético y t-butilhidroperóxido), (iv) velocidad de adición del oxidante, (v) velocidad de agitación, (vi) temperatura de reacción, y (vii) relaciones molares sustrato/rutenio y (viii) oxidante/sustrato. Asimismo, se ha evaluado la heterogeneidad catalítica de la reacción estudiada y se ha planteado un modelo cinético empírico para describir la reacción.

De los sustratos estudiados, se ha concluido que el ciclohexano es la parafina más interesante debido a las elevadas conversiones y selectividades alcanzadas. Independientemente de las condiciones de operación empleadas, su principal producto de oxidación es siempre ciclohexanona, de gran interés comercial por emplearse en la producción de  $\gamma$ -caprolactama y ácido adípico, precursores en la síntesis de nylon-6 y nylon-6,6, respectivamente.

Entre los catalizadores ensayados, se ha seleccionado el material comercial de rutenio soportado en carbón activado para continuar con el estudio de la oxidación parcial de ciclohexano debido a que la ciclohexanona es prácticamente el único producto de oxidación obtenido. Por este mismo motivo, se ha seleccionado también el ácido peracético frente al t-butilhidroperóxido como oxidante.

Finalmente, se ha concluido que, en las condiciones ensayadas, la oxidación con el material comercial de rutenio soportado en carbón activado es completamente heterogénea. Sin embargo, se observa que una pequeña parte del rutenio soportado se lixivia al medio de reacción, si bien, sólo es activo en la oxidación de la ciclohexanona formada, y no en la oxidación del sustrato.

### **3. INTRODUCCIÓN**

---

La oxidación catalítica es una importante tecnología ampliamente empleada para la funcionalización de alquenos y compuestos aromáticos, que son las materias primas más utilizadas en la industria petroquímica. Sin embargo, en un futuro no muy lejano, es probable que la industria petroquímica tenga que partir directamente de los alcanos, ya que son materias primas disponibles y abundantes en la actualidad, más baratas que las correspondientes olefinas y de menor toxicidad si se comparan con los hidrocarburos aromáticos. Esto permitiría desarrollar procesos nuevos, de menor impacto medioambiental y de menor coste. Debido a ello, en los últimos años, ha aumentado el interés en la oxidación de parafinas para transformarlas en compuestos oxigenados, de mayor valor, que tienen aplicación como disolventes e intermedios para la síntesis de distintos productos, como los surfactantes.

La mayoría de los procesos de oxidación catalítica de alcanos descritos en la bibliografía presentan bajos rendimientos hacia productos de oxidación parcial, por lo que su productividad está todavía muy lejos de tener interés

industrial. Uno de los mayores problemas de estos procesos radica en el hecho de que la reactividad del producto de oxidación parcial es superior a la del propio reactante, lo que hace difícil parar la reacción de oxidación en el producto deseado y eliminar su oxidación no selectiva como consecuencia de las condiciones de reacción utilizadas para activar el reactante [Cavani and Trifirò, 1997; Landau y col., 1996].

La industria petroquímica tiene implantados varios procesos de oxifuncionalización de parafinas, muchos a escala de planta piloto, aunque son más los que todavía están siendo estudiados a menor escala [Salager and Fernández, 2004]. En la mayoría de los casos, el principal problema es el desarrollo de catalizadores que presenten elevada actividad y selectividad hacia el producto deseado, lo que permitiría alcanzar niveles aceptables de productividad, reducir los costes de operación relacionados con la purificación de los productos y la posible recirculación del reactante no convertido. Otro problema es el derivado de la existencia de fenómenos irreversibles de desactivación, que limitan la vida útil del catalizador.

Por todo ello, la búsqueda de catalizadores eficaces para la inserción selectiva de un átomo de oxígeno en moléculas orgánicas utilizando condiciones suaves de reacción, es uno de los retos de la química actual, muy especialmente si se piensa en la hidroxilación de los enlaces C–H de los alcanos lineales, que son poco reactivos [Mansuy, 1990].

Las referencias bibliográficas sobre la oxidación parcial de parafinas en condiciones suaves son escasas y se centran fundamentalmente en la oxidación de parafinas ligeras. Se ha estudiado, por ejemplo, la oxidación de metano y etano con peróxido de hidrógeno (80°C y 1,4 bar) en un reactor trifásico de membrana, siendo las membranas superácidas basadas en Naflon las de mayor actividad y selectividad hacia productos de oxidación parcial [Frusteri y col., 1999].

Otra aproximación posible es intentar imitar los sistemas biológicos, que son capaces de oxidar parafinas de forma selectiva. Así, se sabe que las enzimas denominadas monooxigenasas catalizan las reacciones de monooxigenación en condiciones muy suaves, especialmente la hemoproteína llamada citocromo P-450. Por ello, desde los años 80, muchos grupos de investigación han intentado encontrar catalizadores sintéticos a imitación de estos citocromos capaces de orientar las moléculas sobre sus centros catalíticos, de forma que la reacción sólo se produce en un

determinado punto [Cook y col., 1986; Crabtree, 2001; d'A Rocha Gonsalvez and Serra, 2000; Huybrechts y col., 1991a; Lindsay Smith y col., 2006]. En este sentido, las metaloporfirinas, compuestos heterocíclicos derivados del pirrol con un átomo metálico en la parte central, son los mejores catalizadores sintéticos obtenidos hasta el momento. De hecho, las metaloporfirinas son intermedios de oxidación en los ciclos catalíticos de varias enzimas oxigenasas y, por ello, se comportan de forma similar a las enzimas de oxigenación. Éstas se componen de una parte proteínica y de un grupo hemo, que contiene un metal de transición.

Las metaloporfirinas se han empleado como catalizadores homogéneos para la oxidación parcial de sustratos orgánicos, ya que presentan cierta selectividad de forma [d'A Rocha Gonsalves and Serra, 2000; Groves y col., 1996; Nam y col., 2001; Suslick y col., 1985]. Ésta se consigue a través del impedimento estérico en la periferia de la propia metaloporfirina, lo que, además, aumenta significativamente la resistencia de éstas a la oxidación [Battioni y col., 1988; Cook y col., 1986; Fontecave and Mansuy, 1984; Groves y col., 1996; Hill and Scharadt, 1980; Lindsay Smith and Mortimer, 1985; Suslick y col., 1985].

También se han llevado a cabo reacciones de oxidación empleando las metaloporfirinas soportadas sobre sílice [Aparecido Guedes y col., 2005; Battioni y col., 1989; das Dores Assis and Lindsay Smith, 1998; Lindsay Smith y col., 2006; Milaeva y col., 2007], MCM-41 [Costa y col., 2008] o resinas [Campestrini and Meunier, 1992; Huang y col., 2004], pues de esta forma poseen una buena actividad y mayor selectividad que en fase homogénea. Además, aumenta así su estabilidad en el medio de reacción.

Otra opción ha sido sustituir la proteína del citocromo P-450 por una estructura zeolítica que ejercería sus funciones: selectividad de forma y protección del grupo hemo, que estaría representado por una porfirina complejada [Huybrechts y col., 1991a]. El tipo de zeolita empleada como soporte de la metaloporfirina influye en la reacción de hidroxilación de alcanos. Así, se ha comprobado que cuando se emplea zeolita X como soporte, se obtienen más cetonas que cuando se utiliza zeolita Y. Esto se explica atendiendo a la afinidad por los compuestos polares que presenta cada zeolita. Según esto, puesto que la zeolita X es más hidrofílica, los alcoholes tienen más afinidad por ella, convirtiéndose en sustratos que

experimentan una posterior oxidación, transformándose en cetonas [Huybrechts y col., 1991a].

La selectividad de forma que ejerce la zeolita puede mejorarse mediante el aumento de las restricciones estéricas cerca de sus centros activos. Así, zeolitas intercambiadas con cationes de mayor tamaño favorecen la oxidación de los hidrocarburos más pequeños. Además, al imponer restricciones estéricas a la reacción, la estructura de la zeolita favorece la oxidación regioselectiva de los átomos de carbono más externos de los alcanos lineales.

La principal ventaja de emplear las porfirinas heterogeneizadas es que pueden recuperarse fácilmente después de la reacción, mediante el simple filtrado del medio reaccionante, aunque es frecuente que se produzcan pérdidas por lixiviación. Éstas pueden eliminarse introduciendo la porfirina en la estructura interna del material [Parton y col.,1991; Wang y col., 1998], pues debido a restricciones dimensionales, las porfirinas no pueden salir de las cavidades en las que se albergan. Además, con estos sistemas se consiguen las mejores actividades. Se debe a que, dentro de los poros es posible aislar de forma efectiva los centros activos, evitando así cualquier reacción bimolecular que catalice su destrucción. El principal problema es que, con frecuencia, el tamaño de las porfirinas y de sus derivados supera el de las cavidades del material. Por ello, también se han sintetizado compuestos análogos a las porfirinas, pero de menores dimensiones: son las denominadas ftalocianinas, cuya incorporación a la estructura interna del material es mucho más sencilla que la de las porfirinas [Ernst and Selle, 1999; Herron y col., 1986].

Las ftalocianinas son compuestos macrocíclicos formados por la alternación de un átomo de nitrógeno con uno de carbono que forma parte de un anillo unido, a su vez, con un grupo benceno. El plano de las metaloftalocianinas se deforma dando un complejo tipo “silla de montar” al quedar confinado dentro de las cavidades del material. Como consecuencia de esta deformación, el átomo metálico está ligeramente desplazado del anillo de la ftalocianina.

Como ocurría con las porfirinas, también es posible emplear ftalocianinas como catalizadores homogéneos. No obstante, los sistemas zeolíticos son más utilizados en ambos casos porque presentan las siguientes ventajas:

- Son aplicables mayor cantidad de disolventes porque no existen problemas de solubilidad.
- Se inhibe la dimerización y la formación de agregados, ya que cada cavidad está ocupada por un único complejo.
- Se suprime la oxidación de los complejos de porfirinas y ftalocianinas.
- La estructura de la zeolita es capaz de ejercer selectividad de forma.
- Puede emplearse un rango de temperaturas y presiones mayor.
- Es posible conseguir una dispersión elevada y una distribución uniforme de los centros activos.

Entre sus principales inconvenientes, se encuentran los siguientes:

- Se obtiene una reactividad intrínseca menor.
- Es posible la desactivación del catalizador mediante el bloqueo de los poros del material.

Otra posibilidad para la oxidación parcial de parafinas es el empleo de catalizadores metálicos encapsulados en las grandes cavidades de las zeolitas con estructura faujasita [Herron and Tolman, 1987; Nakamura y col., 1990; Schuster and Hölderich, 2000], que presentan cierta actividad en la oxidación parcial de alcanos cíclicos, así como la titaniosilicalita TS-1 en la oxidación parcial de parafinas de 5 a 10 átomos de carbono utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante. El producto de oxidación parcial, en este último caso, está formado por una mezcla de alcoholes y cetonas, ninguno de ellos primarios [Huybrechts y col., 1990; Tatsumi y col., 1990].

El vanadio es otra especie activa muy utilizada a nivel industrial en reacciones de oxidación en condiciones suaves [Joergensen, 1989]. Inicialmente, se ha empleado en forma de óxido, pero paulatinamente ha ido creciendo el interés por incorporarlo en materiales micro- y mesoporosos, ya que estos poseen una elevada superficie específica y, además, ejercen selectividad de forma [López Nieto, 2001]. Se ha utilizado, por ejemplo, el vanadio incorporado en el material MCM-41 (V-MCM-41) [Neumann and Khenkin, 1996; Shetti y col., 2006] y en la estructura MFI de la silicalita-1 (VS-1) [Shetti y col., 2006] para la oxidación de alcanos lineales y cíclicos con peróxido de hidrógeno y t-butilhidroperóxido, encontrándose que la oxidación de los carbonos primarios está favorecida con este último oxidante debido a que la ruptura del enlace O–O se produce mediante un mecanismo homolítico. Se ha empleado también el xerogel SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para la epoxidación

de alquenos y la oxidación de alcoholes con peróxido de hidrógeno, con lo que se ha comprobado que no es necesario que el vanadio esté incorporado en una estructura cristalina para que el material empleado posea actividad catalítica [Neumann and Levin-Elad, 1995].

Asimismo, utilizando catalizadores de rutenio sobre carbón activado, ácido peracético o t-butilhidroperóxido como oxidante y acetato de etilo como disolvente, se ha conseguido la oxidación de alcanos lineales y cíclicos a temperatura ambiente, predominando las cetonas entre los productos de oxidación [Murahasi y col., 1994; Murahasi y col., 2000; Rekkab y col., 2009].

También se ha conseguido la foto-oxidación en fase homogénea de n-hexano con  $\text{CuCl}_2$  como catalizador, estando compuesta la mezcla de reacción por alcoholes y cetonas, en orden de concentración: primarios < secundarios < terciarios [Takaki y col., 2004].

Además de la amplia gama de catalizadores que es posible emplear, es necesario contemplar también las distintas posibilidades existentes en lo que al oxidante se refiere. Idealmente, éste no sólo debe suministrar oxígeno, sino que también debe ser económico y dar lugar a subproductos respetuosos con el medio ambiente. Entre otros, pueden emplearse los siguientes oxidantes:

- *Perácidos orgánicos*: como el ácido m-cloroperbenzoico. Este tipo de oxidantes se caracterizan por producir una cantidad estequiométrica de ácido como consecuencia de la reacción, complicando así la purificación del producto deseado.
- *Alquil hidroperóxidos*: el más utilizado es el t-butilhidroperóxido. Como subproducto de reacción, este oxidante origina t-butanol, que también hay que separar del resto de productos.
- *Oxígeno molecular*: su principal inconveniente es que produce autooxidaciones poco selectivas vía radicales libres. Sin embargo, tiene claras ventajas económicas.
- *Peróxido de hidrógeno*: se trata de un oxidante limpio, ya que únicamente origina agua como subproducto de reacción. No obstante, presenta el problema de ser poco activo, por lo que es preciso activarlo, favoreciendo así la formación de radicales hidroxilo. Esto puede conseguirse, por ejemplo, mediante la utilización de catalizadores metálicos. También

tiene el inconveniente de que cuando se utilizan reactivos orgánicos insolubles en agua, se forman dos fases líquidas: una con el oxidante y el agua formada, y otra con los compuestos orgánicos. Esto, a su vez, dificulta tanto el análisis de la mezcla de reacción como el paso del oxidante desde una fase a la otra, lo que conlleva tiempos de reacción más elevados. Puede reducirse la importancia de este último problema extrayendo el peróxido de hidrógeno en acetato de etilo. De esta forma, una parte del oxidante se encuentra en la fase orgánica, y el subproducto (agua) forma otra fase. Otra posible solución es el empleo de un disolvente orgánico en el que tanto el sustrato como el oxidante sean solubles.

### **3.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS SUSTRATOS EMPLEADOS Y APLICACIONES DE SUS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN**

En este trabajo, se ha estudiado la oxidación de las siguientes parafinas con seis átomos de carbono: ciclohexano, metilciclopentano, n-hexano y 3-metilpentano. La elección de estos sustratos permite analizar con garantía la viabilidad de los distintos catalizadores estudiados en la oxidación de dichas parafinas. Además, se han escogido estas parafinas porque sus productos de oxidación tienen interés comercial y tanto las parafinas como sus productos de oxidación pueden obtenerse comercialmente sin dificultad, lo que facilita el análisis de los productos de reacción.

Dichas sustratos se han oxidado a sus correspondientes alcoholes y cetonas. Entre los alcoholes, los más interesantes desde el punto de vista industrial son los primarios, principalmente de cadenas ramificadas, pues se emplean como dispersantes, lubricantes o disolventes [Kirk-Othmer, 1998]. No obstante, en las condiciones ensayadas no se han obtenido cantidades significativas de los mismos, como se discutirá más adelante (Apartado 5).

Sin duda, los productos con más aplicaciones son el ciclohexanol y la ciclohexanona, lo que hace del ciclohexano uno de los sustratos más interesantes.

Uno de los principales usos que se da al ciclohexanol es la fabricación de ésteres, utilizados como plastificantes (ej: ftalato de ciclohexilo o de

diciclohexilo). Se emplea también como disolvente en la laca para el pelo, la gomina o el esmalte de uñas, así como en la industria textil. Mediante su reacción con amonio, se obtiene ciclohexilamina, un inhibidor de la corrosión. Además, se utiliza como estabilizador y homogeneizador en la fabricación de jabones y de emulsiones de detergentes. Sin embargo, su principal aplicación conlleva su oxidación con ácido nítrico o permanganato de potasio, lo que permite transformarlo en ciclohexanona [Kirk-Othmer, 1998]. Ésta se emplea fundamentalmente para la producción de  $\gamma$ -caprolactama y ácido adípico, utilizados en la fabricación de nylon-6 y nylon-6,6, respectivamente. También se utiliza como disolvente en lacas, insecticidas o fungicidas, como aditivo en la industria electrónica. Asimismo, es intermedio de síntesis de productos farmacéuticos, colorantes, insecticidas y herbicidas [Kirk-Othmer, 1998; [wwwstage.basf.com](http://wwwstage.basf.com)].

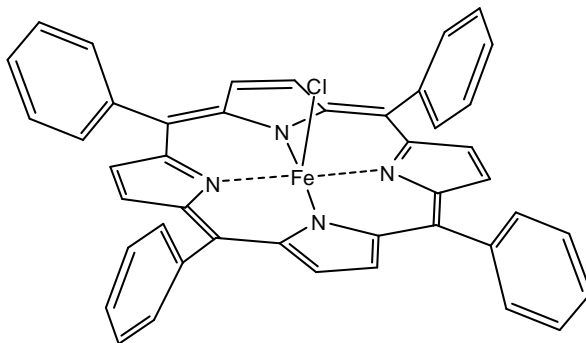
## **3.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES EMPLEADOS**

### **3.2.1. Cloruro de m-tetrafenilporfirina de Fe (III) (FeTPPCI)**

Las metaloporfirinas se han empleado como catalizadores en reacciones de epoxidación e hidroxilación, en un intento por imitar el comportamiento del citocromo P-450, que cataliza reacciones de monooxigenación en condiciones muy suaves [Aparecido Guedes y col., 2005; Battioni y col., 1988; Huybrechts y col., 1991a; Li y col., 2003; Lindsay Smith y col., 2006; Nam y col., 2001; Suslick y col., 1985]. Principalmente, se han empleado metaloporfirinas de hierro, manganeso y rutenio en la hidroxilación de alcanos con diversos oxidantes [Battioni y col., 1989; Groves y col., 1996; Huang y col., 2004; Nam y col., 2001]. La porfirina más utilizada es la meso-tetrafenilporfirina, debido a su mayor solubilidad y facilidad de síntesis comparada con otras porfirinas [Barnett y col., 1973; Senge y col., 1999]; a pesar de que por su menor impedimento estérico, es una de las menos regioselectivas [Cook y col., 1986; Suslick y col., 1985].

En la presente investigación, se ha empleado cloruro de m-tetrafenilporfirina de Fe (III) (FeTPPCI) como catalizador en reacciones de oxidación de n-hexano. Se trata de un compuesto heterocíclico derivado del pirrol, que contiene un átomo de hierro en la parte central y, en las posiciones 5, 10, 15 y 20, un sustituyente fenílico (Figura 3.1). Entre otros

disolventes, es soluble en acetonitrilo, diclorometano, benceno, metanol y acetona, aunque en concentraciones muy pequeñas ( $< 2 \cdot 10^{-4}$  M, aproximadamente).

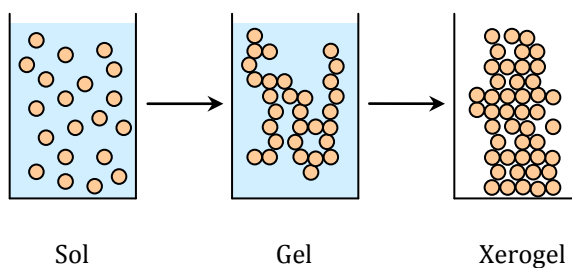


**Figura 3.1.-** Estructura del FeTPPCL.

### 3.2.2. Materiales silíceos

#### I. Xerogel SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Los xerogeles son materiales amorfos sintetizados mediante el proceso sol-gel. Este método consiste en la formación de un coloide (suspensión de un sólido con un tamaño comprendido entre 1 y 1000 nm), al que se denomina sol, por hidrólisis de precursores orgánicos (alcóxidos metálicos). A continuación, se produce una condensación provocada por un cambio de pH. En ella, los coloides se unen entre sí para formar una red amorfa muy ramificada e interconectada, con líquido ocluido en la estructura porosa, que se denomina gel [Brinker and Scherer, 1990]. El secado del gel proporciona el xerogel, tal como se esquematiza en la Figura 3.2.



**Figura 3.2.-** Esquema simplificado del proceso sol-gel.

El método sol-gel permite la incorporación de diferentes óxidos metálicos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , etc.) de manera que se alcanza una buena mezcla a nivel molecular, lo que provoca una gran dispersión de la fase activa [Ward and Ko, 1995].

## II. Zeotipos TS-1 y VS-1

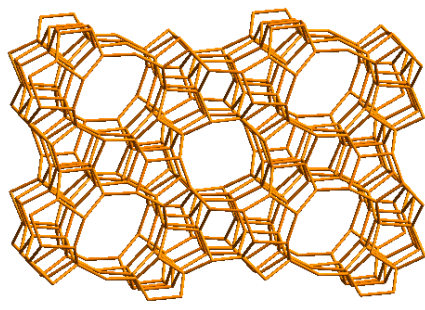
Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos unidos a través de átomos de oxígeno, produciendo una red tridimensional de canales y cavidades internas de dimensión molecular. Dicha red forma un sistema de microporos bien definido, que pueden actuar como canales de reacción. Puede aumentarse su reactividad y selectividad mediante la incorporación de metales, lo que da lugar a la creación de centros activos.

Los zeotipos TS-1 y VS-1 son una matriz molecular con estructura MFI (Figura 3.3.a), formada por la unión de átomos T (Si, Ti o V), que se enlazan para formar una estructura más compleja, denominada secundaria. Ésta contiene 14 átomos T unidos entre sí mediante átomos de oxígeno (Figura 3.3.b). Estas unidades se unen por sus aristas, formando, en primer lugar, cadenas (Figura 3.3.c) y, posteriormente, planos estructurales que se unen hasta formar la estructura tridimensional definitiva (Figura 3.3.a). La estructura resultante posee dos sistemas de canales que se cruzan: uno recto y paralelo de sección elíptica ( $5,7 \times 5,1 \text{ \AA}$ ) y otro sinusoidal de sección casi circular ( $5,4 \pm 0,2 \text{ \AA}$ ) (Figura 3.3.d). La ventana de ambos sistemas de canales está formada por 10 átomos T [Olson y col., 1981].

## III. V-MCM-41

El material MCM-41 es un silicato mesoporoso de estructura ordenada que posee un sistema de canales hexagonales y unidimensionales no interconectados entre sí (Figura 3.4), cuyo diámetro varía entre 20 y 100  $\text{\AA}$ , según la longitud de la cadena del surfactante empleado en la síntesis [Zhao y col., 1998].

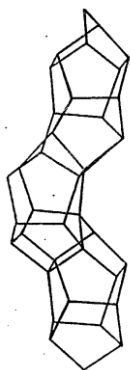
En el presente trabajo, se ha empleado un material del tipo MCM-41 modificado, que posee átomos de vanadio incorporados en su estructura.



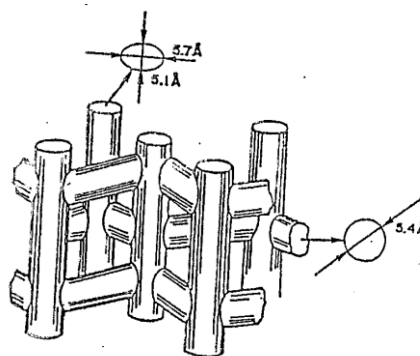
a) Estructura tridimensional (MFI) <sup>(1)</sup>.



b) Unidad estructural <sup>(1)</sup>.

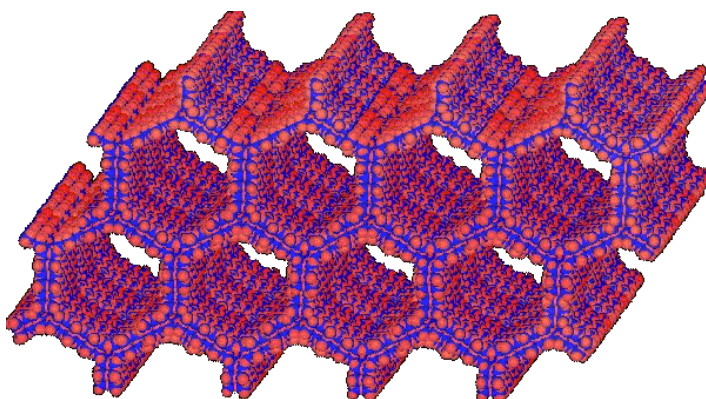


c) Formación de las cadenas.



d) Sistema de canales.

**Figura 3.3.-** Estructura de los zeotipos TS-1 y VS-1 <sup>(1)</sup> [Web IZA, 2013].



**Figura 3.4.-** Estructura del material MCM-41 [Web ZEOLITE, 2013].

### 3.2.3. Soportes carbonosos

#### I. Carbón activado (CA)

El carbón activado es un material carbonoso de estructura microcristalina laminar, que recuerda a la del grafito, ya que está constituida por capas paralelas de átomos de carbono ordenados en hexágonos regulares. La diferencia es que en el carbón activado estas regiones cristalinas son mucho menores y están orientadas al azar. Se crean así huecos que dan lugar a una elevada porosidad y hacen que el material presente una superficie específica muy elevada (superior a  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) [Martín Martínez, 1990].

#### II. Nanotubos de carbono (NTC)

Los nanotubos de carbono son fibras nanoscópicas construidas a partir del enrejado hexagonal del grafito y cerradas gracias a dos piezas de semifulerenos presentes en sus extremos. En el caso ideal, un nanotubo de carbono consistiría en una (*nanotubos de carbono de pared única*, Figura 3.5.a) o varias (*nanotubos de carbono de pared múltiple*, Figura 3.5.b) capas cilíndricas y concéntricas de grafito con una separación entre ellas de  $0,34 - 0,36 \text{ nm}$ , similar a la distancia entre los planos del grafito [Iijima, 1991].



a) De pared única.

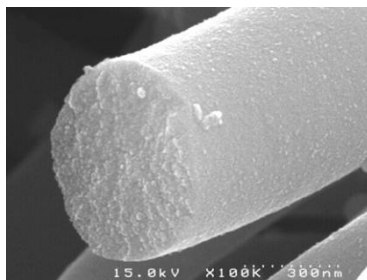


b) De pared múltiple.

**Figura 3.5.-** Estructura de los nanotubos de carbono  
[[www-ibmc.u-strasbg.fr/ict/article82.html?lang=en](http://www-ibmc.u-strasbg.fr/ict/article82.html?lang=en)].

#### III. Nanofibras de carbono (NFC)

Las nanofibras de carbono son filamentos de carbono discontinuos que, a diferencia de los nanotubos de carbono, no presentan ningún canal central en su cuerpo (Figura 3.6). Su diámetro varía entre  $3$  y  $150 \text{ nm}$  [Endo and Kroto, 1992].



**Figura 3.6.-** Microfotografías SEM de nanofibras de carbono [Web INTECHOPEN, 2013].

### 3.3. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

Debido al creciente interés por el desarrollo de sistemas catalíticos capaces de oxidar parafinas, preferiblemente en condiciones suaves de reacción, el presente trabajo se centra en realizar un estudio sobre posibles catalizadores, oxidantes y disolventes para la oxidación parcial de parafinas con seis átomos de carbono.

En concreto, los objetivos que se han marcado en este proyecto son los siguientes:

- Estudio de la oxidación parcial de n-hexano empleando cloruro de m-tetrafenilporfirina de hierro (III) (FeTPPCI) en fase homogénea con diversos oxidantes (peróxido de hidrógeno, iodosobenceno y t-butilhidroperóxido) y disolventes ( $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1), benceno, metanol, diclorometano, acetato de etilo y acetona), y como catalizador heterogéneo soportado sobre carbón activado.
- Síntesis y caracterización de los materiales a ensayar.
- Estudio de la oxidación parcial de n-hexano utilizando como catalizador titaniosilicalita (TS-1), así como diversos materiales con vanadio incorporado en la estructura (xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ , V-MCM-41 y VS-1).

- Estudio de la oxidación parcial de varias parafinas con seis átomos de carbono (ciclohexano, metilciclopentano, n-hexano y 3-metilpentano) empleando un catalizador comercial de rutenio soportado en carbón activado, con el fin de seleccionar la parafina más interesante para posteriores experimentos.
- Optimización de las variables de operación en la reacción de oxidación parcial de la parafina seleccionada, incluyendo: soporte carbonoso y método de preparación, tipo de oxidante y velocidad de adición, velocidad de agitación, temperatura de reacción y relaciones molares sustrato/rutenio y oxidante/sustrato.
- Evaluación del carácter heterogéneo del catalizador comercial de rutenio soportado sobre carbón activado en las condiciones óptimas.
- Planteamiento de un modelo cinético empírico para describir la oxidación de ciclohexano con el catalizador comercial de rutenio soportado sobre carbón activado.

## **4. INSTALACIONES EXPERIMENTALES**

---

### **4.1. EQUIPOS DE SÍNTESIS DE MATERIALES POROSOS**

#### **4.1.1. Estufa convencional**

La síntesis de los zeotipos TS-1 y VS-1 así como del material V-MCM-41 se ha llevado a cabo en un autoclave cilíndrico de acero inoxidable, que se esquematiza en la Figura 4.1.

En el interior del autoclave, se introduce un recipiente de teflón de 36cm<sup>3</sup> de capacidad (Figura 4.1.a).

Para alcanzar la temperatura de síntesis, el autoclave se introduce en una estufa convencional Heraeus Instruments modelo T6060



a) Recipiente de teflón.

b) Autoclave de acero inoxidable.

**Figura 4.1.-** Esquema del reactor empleado para la síntesis de materiales porosos en estufa convencional.

#### 4.1.2. Horno microondas

También se ha sintetizado la vanadosilicalita-1 mediante calefacción asistida por microondas, para lo que se ha empleado un horno microondas Milestone modelo MLS-1200 MEGA (Figura 4.2.a).



a) Horno microondas.



b) Reactor de tetrafluorometaxil.

**Figura 4.2.-** Equipo empleado para la síntesis de materiales porosos mediante calefacción asistida por microondas.

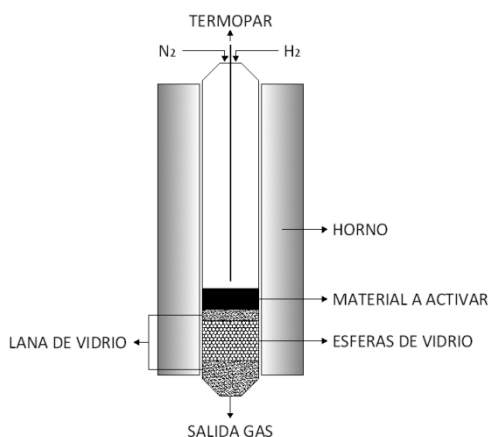
Consta de un rotor de polipropileno en el que se pueden introducir hasta seis reactores de 100 mL de capacidad (Figura 4.2.b). No obstante, en la presente investigación sólo se han empleado tres de estos reactores:

- Uno de control, en el que se realiza la síntesis y que lleva incorporado una sonda de presión y otra de temperatura.
- Dos de seguridad, que contienen únicamente agua y cuya función es la de absorber la radiación sobrante.

Los reactores están fabricados con tetrafluorometaxil, que además de poseer un gran poder aislante, permite trabajar a elevadas temperaturas (330-350°C). Se introducen en una carcasa que posee una gran resistencia mecánica y buena resistencia química. Su cierre se efectúa al apretar los tornillos de presión del rotor sobre un disco que se sitúa sobre un plato adaptador colocado en la cubierta del reactor (Figura 4.2.b).

## 4.2. EQUIPO DE ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES CON RUTENIO SOPORTADO SOBRE MATERIALES CARBONOSOS

Los catalizadores con rutenio preparados en la presente investigación se han activado mediante reducción en atmósfera de  $N_2/H_2$ . Para ello, se ha empleado la instalación que se esquematiza en la Figura 4.3.



**Figura 4.3.-** Esquema de la instalación de activación de catalizadores con rutenio soportado sobre materiales carbonosos.

Se trata de un reactor tubular de acero inoxidable, dispuesto en posición vertical, que se encuentra rodeado por un horno, cuya temperatura máxima de operación es de 700°C. La temperatura se controla mediante un termopar tipo K que se introduce en el interior del reactor y que está conectado a un controlador PID que se enlaza con el horno. Los gases se alimentan por la parte superior mediante controladores máxicos (Bronkhorst Hi-Tech). El material a activar se deposita en el interior del reactor sobre una capa de lana de vidrio. Ésta se sitúa sobre un lecho de aproximadamente 2 cm de esferas de vidrio de 2 mm de diámetro, que a su vez se coloca sobre otra capa de lana de vidrio.

### 4.3. EQUIPOS DE REACCIÓN

#### 4.3.1. Viales con agitación orbital

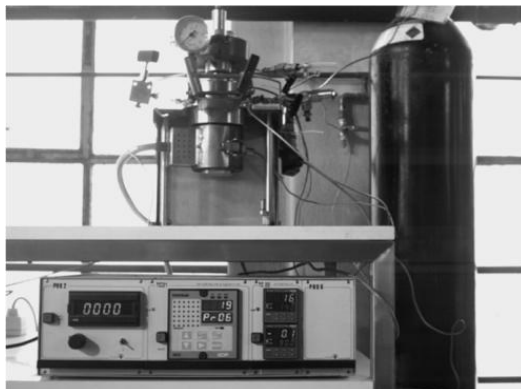
Todos los ensayos con materiales biomiméticos, así como los experimentos de oxidación de n-hexano con vanadio en fase homogénea (experimentos MI-13 a MI-18) se han llevado a cabo en en viales de 2 ó 22mL de capacidad con agitación orbital. Para ello, se ha empleado un equipo de química combinatoria de la casa “aapptec”, modelo LabMate (Figura 4.4). Dispone de cuatro módulos independientes de calefacción, cada uno de los cuales consta de cuatro posiciones de reacción. La temperatura máxima a la que puede operar cada uno de estos módulos es de 200°C. El conjunto dispone de un sistema de agitación orbital (velocidad máxima: 700 r.p.m.).



**Figura 4.4.-** Equipo empleado para los ensayos realizados en viales con agitación orbital.

### 4.3.2. Reactor tanque con agitador de palas

Los ensayos de oxidación de n-hexano sobre TS-1 (experimentos MI-1 a MI-9) se han realizado en un autoclave agitado de Autoclave Engineers, modelo 300 ML EZE-SEAL (Figura 4.5).



**Figura 4.5.-** Reactor tanque con agitador de palas.

El vaso de reacción está construido en acero inoxidable y está recubierto interiormente por un recipiente de teflón de 50 mL de capacidad. Las características principales del sistema son las siguientes:

- Agitación mediante agitador de palas fabricado en teflón. La velocidad máxima de agitación es de 3000 r.p.m. Está controlada mediante un tacómetro (FEMA Electrónica, S.A., modelo TF-100).
- Calefacción mediante camisa cerámica.
- Dos válvulas, una para la entrada de  $N_2$  con el fin de aumentar la presión del sistema (medida con un manómetro), y otra para despresurizar el reactor una vez finalizado el ensayo catalítico.
- Disco de ruptura tarado a 236 atm (a 22°C).
- Alarma de presión (presión máxima admisible: 50 atm).
- Dos termopares tipo K para la medida y el control de la temperatura. Uno de ellos posee revestimiento de teflón, se emplea para medir la temperatura en el interior del reactor y está conectado a un controlador PID. El otro es de bayoneta, mide la temperatura de la camisa y está conectado a una alarma de temperatura.

### 4.3.3. Reactor tanque con agitación orbital

Los ensayos de oxidación de n-hexano sobre xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  y materiales MCM-41 (experimentos MI-10 a MI-12) se han llevado a cabo en un reactor tanque con agitación orbital (Figura 4.6). Se trata de un reactor de teflón de 25 mL de capacidad, diseñado para ser utilizado en el equipo de química combinatoria de aapptec, modelo LabMate (Figura 4.4). Dispone de un filtro en la parte inferior, lo que permite separar el catalizador al final de la reacción. El cabezal con el que se cierra herméticamente el reactor gracias a una junta de vitón, está dotado de una entrada de gas con una válvula anti-retorno, para la introducción de  $\text{N}_2$ . Este gas constituye la atmósfera inerte en la que se realizan las reacciones y, además, proporciona la fuerza impulsora necesaria para la extracción del líquido reaccionante, que se recoge por la parte inferior mediante una válvula de todo-nada. El cabezal también dispone de una salida de gas para evacuar la atmósfera reaccionante antes de abrir el reactor. Se trata de una salida rápida conectada a una válvula de aguja. La presión en el interior del reactor se mide mediante un manómetro situado en el cabezal.

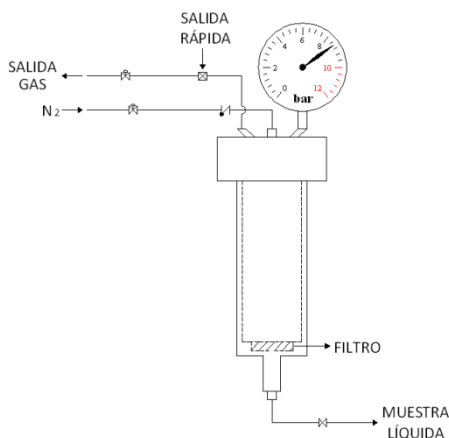
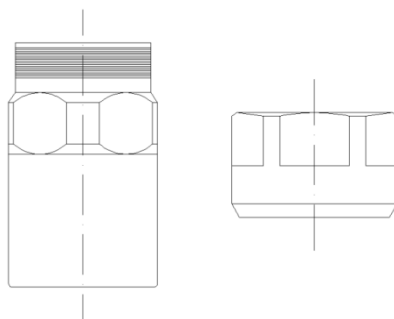


Figura 4.6.- Esquema del reactor tanque con agitación orbital.

### 4.3.4. Reactor tanque con agitación magnética

Se ha empleado un reactor tanque con agitación magnética (Figura 4.7) para llevar a cabo los experimentos de oxidación de n-hexano sobre vanadiosilicalita-1 empleando t-butilhidroperóxido como oxidante y en ausencia de disolvente (ensayos MI-19 a MI-23).



**Figura 4.7.-** Esquema del reactor tanque con agitación magnética.

Se trata de un autoclave construido en acero inoxidable y recubierto interiormente por un recipiente de teflón de 45 cm<sup>3</sup> de capacidad. Mediante una unión roscada situada en la parte superior del reactor, se introduce de forma axial una vaina de acero inoxidable. En ella, se aloja un termopar tipo K con el que se lleva a cabo la medida y el control de la temperatura, para lo que está conectado a un controlador PID. La agitación de la mezcla de reacción se efectúa mediante una placa agitadora que actúa sobre un agitador imantado. La calefacción del reactor se lleva a cabo mediante un horno eléctrico compuesto por una resistencia tipo corona, que está conectada al controlador de temperatura. El sistema dispone también de una válvula de seguridad tarada a 40 kg/cm<sup>2</sup>, que se sitúa en la parte superior del reactor.

#### **4.3.5. Viales con agitación magnética y bomba de inyección**

Todos los ensayos utilizando materiales con el metal soportado, así como los experimentos de oxidación de ciclohexano sobre VS-1 (experimentos MI-24 a MI-36) se han llevado a cabo en viales de 7 mL de capacidad en los que se introduce un agitador imantado. Los viales se colocan en un bloque metálico que dispone de agujeros a tal efecto, y que a su vez se sitúa sobre una placa con función calefactora y agitadora. La disolución que contiene el oxidante se alimenta mediante una jeringa de 10 mL, unida a través de un tubo capilar al tapón del vial. La jeringa se acciona mediante una bomba (Orion, Sage M361; Figura 4.8), que controla la velocidad de adición.



**Figura 4.8.-** Bomba de jeringa.

## **5. MATERIALES, PROCEDIMIENTOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

---

### **5.1. MATERIALES Y PRODUCTOS**

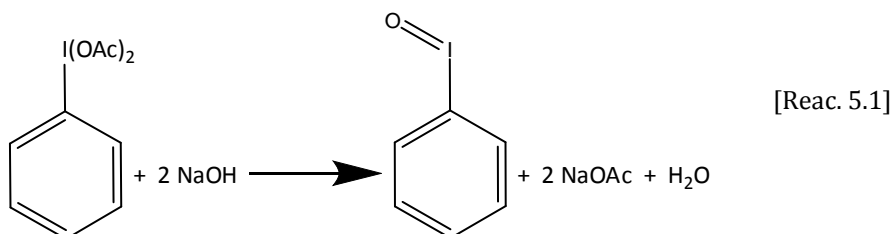
En el desarrollo de la presente investigación, se han empleado los materiales y productos que se enumeran en el Apartado 8.1. En él, se indica también su fórmula, pureza y referencia comercial. Asimismo, se especifica la utilidad que se le ha dado a cada uno de ellos.

### **5.2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES**

#### **5.2.1. Síntesis de iodosobenceno**

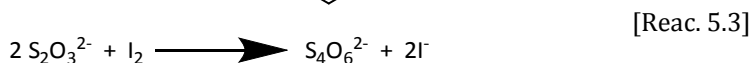
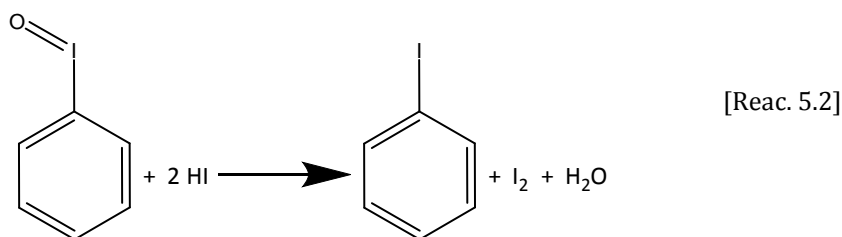
Se han realizado experimentos catalíticos utilizando iodosobenceno (PhIO) como oxidante, que se ha sintetizado en el laboratorio [Saltzman and Sharefkin, 1973] por no ser un producto comercial.

La síntesis comienza con la adición gota a gota de una disolución de NaOH 3 M durante un período aproximado de 5 min sobre 32,2 g de diacetil-iodosobenceno, manteniendo la mezcla agitada. Los agregados formados se trituran con una espátula durante unos 15 min, dejando reposar la solución resultante durante otros 45 min, hasta completarse la reacción (Reac. 5.1).



A continuación, se añaden 100 mL de agua desionizada, agitando la mezcla. El sólido formado, PhIO, se recoge en un Büchner y se tritura con una espátula en 200 mL de agua desionizada. Seguidamente, vuelve a recogerse el sólido en un Büchner, donde se lava con 200 mL de agua desionizada y se seca a vacío. Por último, se purifica triturando el sólido seco en 75 mL de cloroformo. Se separa por filtración y se seca a temperatura ambiente durante 12 h.

La pureza del PhIO así preparado depende de la del diacetato utilizado. Se ha determinado a partir de la oxidación que provoca del ión yoduro a yodo (Reac. 5.2), que posteriormente se valora con tiosulfato de sodio (Reac. 5.3) [Lucas y col., 1955]. El procedimiento empleado consiste en agitar durante 15 min, aproximadamente, una mezcla de 100 mL de agua desionizada, 10 mL de ácido sulfúrico 6 N, 2 g de yoduro de potasio (sin iodato), 10 mL de cloroformo y 0,25 g de muestra. Se forman dos fases: la mayoritaria, que es de color rosa con tonalidades verdes, es la menos densa; la minoritaria es de color morado. Completada la reacción, se valora con una disolución estándar de tiosulfato sódico 0,1 N, hasta viraje de ambas fases a incoloro.



Previamente, debe realizarse una prueba en blanco, siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, aunque sin añadir muestra alguna.

La pureza (%<sub>peso</sub>) del PhIO analizado viene dada por:

$$Pureza = \frac{(V - B) \cdot N \cdot PM}{m \cdot 2} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 5.1}]$$

donde  $V$  y  $B$  representan el volumen de tiosulfato (expresado en litros) consumido en la valoración de la muestra y de la prueba en blanco, respectivamente;  $N$  es la normalidad de la disolución de tiosulfato estandarizada (0,1 N);  $PM$ , el peso molecular del PhIO (221 g/mol); y  $m$ , el peso de muestra (g).

Mediante este procedimiento, se ha determinado que el PhIO sintetizado posee una pureza de 93%.

### 5.2.2. Heterogeneización del cloruro de m-tetrafenilporfirina de hierro (III)

El procedimiento seguido para heterogeneizar FeTPPCL sobre carbón activado comienza por lavar el carbón para eliminar los finos. Para ello, se hierve 3 veces en agua destilada durante unos 30 min. Posteriormente, se filtra y se seca a 110°C durante unas 12 h. A continuación, se hierven 400 mg de carbón activado en 50 mL del disolvente que se utilizará en la reacción de oxidación (CH<sub>3</sub>CN:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1)) durante unos 45 min. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar y, una vez alcanzada la temperatura ambiente, se filtra. Finalmente, se añade sobre una disolución de FeTPPCL (0,0030 g) en CH<sub>3</sub>CN:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) (22 mL), y se agita con agitación orbital (600 r.p.m.) a 25°C durante 6 h. Se toman muestras líquidas a distintos tiempos, que se analizan mediante espectroscopía UV-Vis (Apartado 4.2.6), con el fin de estudiar la evolución del grado de incorporación de porfirina con el tiempo. Por último, se filtra y se seca a temperatura ambiente durante 12 h.

### 5.2.3. Extracción de oxidantes

Entre otros oxidantes, se han empleado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y t-butilhidroperóxido (TBHP) en la oxidación de parafinas con seis átomos de carbono. Se han utilizado en disolución acuosa, su forma comercial, pero también se han realizado ensayos en ausencia de agua, ya que las parafinas empleadas como sustrato son insolubles en ella. Para ello, se han extraído ambos oxidantes en

acetato de etilo (EtOAc) anhidro y, en el caso del TBHP, también se ha realizado la extracción directamente de la disolución acuosa en n-hexano (n-C6), por similitud con otras formas en que se comercializa y que también se han empleado en el presente trabajo (disuelto en isooctano (i-C8), n-nonano (n-C9) y n-decano (n-C10)). Los procedimientos seguidos para realizar las extracciones se describen a continuación.

### **I. Extracción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y TBHP en EtOAc**

El procedimiento empleado consiste en mezclar 100 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (50%<sub>peso</sub>) o TBHP/H<sub>2</sub>O (70%<sub>peso</sub>) con la misma cantidad de EtOAc anhidro en un embudo de decantación. La fase acuosa se separa por la parte inferior. A continuación, vuelve a realizarse una segunda extracción empleando otros 100 mL de cada una de las disoluciones. Sobre la mezcla de las dos fases orgánicas separadas, se añaden 10 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que se utiliza como desecante. De nuevo, se separa la fase acuosa formada por la parte inferior. Se elimina el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se vuelven a añadir otros 10 g, separando nuevamente las dos fases formadas. A la disolución resultante se le añaden otros 10 g de desecante, y se deja reposar 2 días. Durante los 10 días siguientes, se realizan cambios de desecante cada 2 días. Transcurrido ese tiempo, se determina el contenido en peróxido de la disolución de EtOAc resultante mediante espectroscopía UV-Vis (Apartado 4.2.6), y se almacena en nevera. Con el tiempo, el peróxido puede descomponerse, por lo que conviene volver a cuantificar su concentración en la disolución periódicamente.

### **II. Extracción de TBHP en n-C6**

Como se discutirá más adelante, al oxidar n-hexano se pueden obtener hasta seis productos monooxigenados (1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 2-hexanona, 3-hexanona y hexanal), además de otros productos de oxidación, lo que dificulta la cuantificación de dichos productos. Otros problemas en el análisis de las muestras de reacción se deben a la presencia de productos resultantes de la descomposición del disolvente, que parece no ser inerte en el medio de reacción. Por ello, se ha estudiado la oxidación de n-C6 en ausencia de disolvente, para lo que se ha extraído el oxidante (TBHP) directamente en él. El procedimiento seguido es análogo al empleado para la extracción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizándose en este caso 25 mL de TBHP/H<sub>2</sub>O (70%<sub>peso</sub>) y 50 mL de n-C6. El contenido en TBHP en la disolución de n-C6 resultante se ha determinado mediante iodometría (Apartado 4.2.6).

#### 5.2.4. Síntesis y preparación de catalizadores heterogéneos

A continuación, se describe el procedimiento seguido para la preparación de los catalizadores heterogéneos empleados en la presente investigación.

##### I. V-MCM-41

El material V-MCM-41 se ha preparado a partir de un gel de composición molar  $\text{SiO}_2 : 0,0067 \text{VO}_2 : 0,20 \text{HDTMABr} : 96 \text{H}_2\text{O}$  [Shetti y col., 2006]. Para ello, se agitan hasta disolución 3,5 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMABr) en 70 g de agua desionizada. Simultáneamente, en otro vaso de precipitados, se añaden 0,081 g de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  sobre 10 g de tetraetilortosilicato (TEOS) y 13 mL de agua desionizada en agitación. Posteriormente, la pasta azulada así obtenida se añade gota a gota sobre la disolución de HDTMABr, durante unos 50 min. A continuación, se añade  $\text{NH}_4\text{OH}$  en disolución hasta que el pH de la mezcla es 10,7, aproximadamente, manteniendo la mezcla en agitación durante 6 h. Transcurrido dicho tiempo, se trasvasa a varios reactores autoclave, realizándose la cristalización en condiciones estáticas a  $100^\circ\text{C}$  durante 3 días. El sólido blanco obtenido se filtra, se lava con agua desionizada y se seca a  $110^\circ\text{C}$  durante 12 h. Finalmente, se calcina a  $550^\circ\text{C}$  durante 5 h, utilizando una rampa de calefacción de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Tras la calcinación, el material V-MCM-41 es de color blanco, pero se vuelve amarillo en contacto con aire a temperatura ambiente, lo que se ha relacionado con la presencia de vanadio extra-red [Centi y col., 1992; Hari Prasad Rao y col., 1992; Sanz Martín, 2002; Serrano y col., 1999; Shetti y col., 2006]. Se trata de átomos de vanadio que no se encuentran bien incorporados en la matriz silícea del catalizador y, por tanto, pueden degenerar en óxido de vanadio polimérico por simples procesos de hidratación. Suele eliminarse mediante calefacción a temperaturas moderadas con acetato amónico [Hari Prasad Rao y col., 1992] o por extracción con  $\text{H}_2\text{O}_2$  [Sanz, 2002]. En este trabajo, el vanadio extra-red se ha eliminado extrayéndolo con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

El tratamiento de extracción consiste en mezclar 25 g de metanol, que actúa como disolvente, 25 g de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (30%<sub>peso</sub>) y 0,5 g de V-MCM-41. Esta solución se mantiene a reflujo a  $90^\circ\text{C}$  durante 1 h. Se observa un cambio de color en la disolución, lo que denota la extracción de parte de los átomos

de vanadio de la estructura sílicea. Finalmente, se separa el sólido, denominado VE-MCM-41, mediante filtración, se lava con agua destilada y se seca a 110°C durante 12 h.

## II. Titaniosilicalita-1 (TS-1)

La síntesis del zeotipo TS-1 se ha llevado a cabo por el método de impregnación a humedad incipiente de un xerogel amorfo de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> con el agente promotor de estructura MFI (hidróxido de tetrapropilamonio, TPAOH) y posterior tratamiento térmico [Serrano y col., 1995; Uguina y col., 1994, 1995a y 1995b].

Se ha empleado el método sol-gel para la preparación del xerogel de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, cuyo procedimiento se describe a continuación. En primer lugar, se produce la etapa de hidrólisis ácida, en la que se hidroliza la fuente de silicio (tetraetilortosilicato, TEOS), con una disolución acuosa de HCl 0,05 M ((H<sub>2</sub>O/TEOS)<sub>molar</sub>=4) a temperatura ambiente, manteniendo la mezcla en agitación unos 45 min hasta obtener una única fase. Posteriormente, se enfría a 0°C mediante un baño de hielo, agitándola durante 20 min. Mientras tanto, se disuelve la fuente de titanio (n-butóxido de titanio (IV), TNBT) en 2-propanol ((SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)<sub>molar</sub>=37; (TNBT/isopropanol)<sub>masa</sub>=0,14) y se deja enfriar en baño de hielo y con agitación durante 15 min. A continuación, se añade gota a gota la disolución con la fuente de titanio sobre el TEOS hidrolizado, manteniendo la agitación a 0°C durante 20 min.

En segundo lugar, se produce la etapa de condensación básica, que comienza por agitar la mezcla fuera del baño de hielo hasta alcanzar la temperatura ambiente. Posteriormente, se añade gota a gota una disolución acuosa del agente gelificante (TPAOH 1 M), hasta obtener un cogel sólido, que se muele y se seca a 110°C durante unas 12 h. Por último, se muele de nuevo y se tamiza (luz = 0,104 mm) hasta quedar reducido a un polvo fino.

Finalmente, el xerogel obtenido en la etapa anterior se impregna con una disolución acuosa de TPAOH 1 M. Se emplea una relación másica TPAOH/xerogel de 1,6 para alcanzar la denominada humedad incipiente, es decir, para conseguir que toda la masa de xerogel esté mojada sin quedar líquido en exceso.

La cristalización se produce al calentar el reactor autoclave en el que se encuentra el xerogel impregnado en horno convencional a 170°C, presión autógena y sin agitación durante 24 h. El producto obtenido se separa

mediante centrifugación, se lava varias veces con agua destilada, se seca a 110°C durante 12 h y se calcina a 550°C durante 5 h con una rampa de calefacción de 5°C/min.

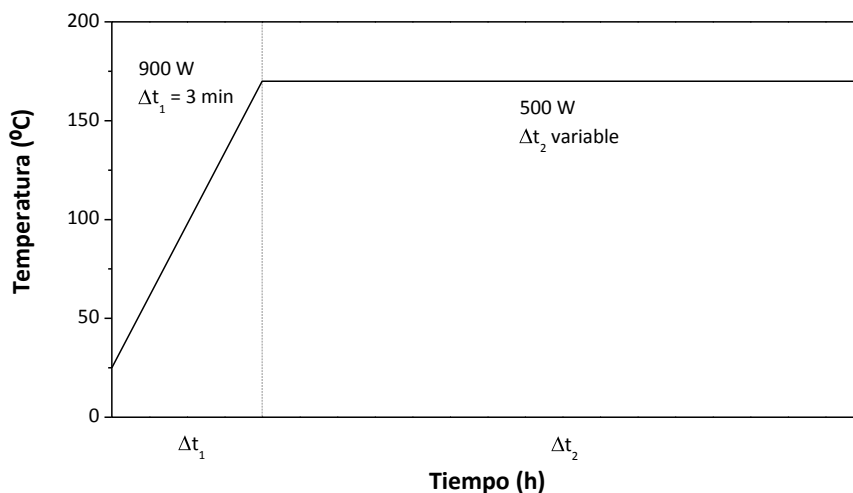
### III. Vanadosilicalita-1 (VS-1)

Se ha sintetizado el zeotipo VS-1 mediante un procedimiento análogo al empleado en el caso de la TS-1, utilizando TEOS y triisopropóxido de vanadio (V) (VO(OPr)<sub>3</sub>) como fuente de silicio y vanadio, respectivamente [Sanz Martín, 2002; Serrano y col., 1999].

La síntesis del xerogel amorfo de SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comienza con la hidrólisis del TEOS con una disolución acuosa de HCl 2 M ((H<sub>2</sub>O/TEOS)<sub>molar</sub>=4) a temperatura ambiente y con agitación, hasta obtener una única fase. Una vez enfriada a 0°C la mezcla anterior, se añade la fuente de vanadio ((TEOS/VO(OPr)<sub>3</sub>)<sub>molar</sub>=45) gota a gota, manteniendo la agitación durante 15 min más después de finalizar su adición. A continuación, se producen las etapas de condensación básica, secado y molienda, empleando las mismas condiciones que en la síntesis de la TS-1.

Finalmente, se ha sintetizado el zeotipo VS-1 mediante impregnación del xerogel obtenido en la etapa anterior con disoluciones de TPAOH, siendo necesaria una relación másica TPAOH/xerogel de 1 para alcanzar la humedad incipiente.

La cristalización se ha llevado a cabo a 170°C tanto en estufa convencional como mediante calefacción asistida por microondas, comparándose los resultados obtenidos. En ambos casos, se separa el producto obtenido mediante centrifugación, se lava varias veces con agua destilada, se seca a 110°C durante 12 h y se calcina a 550°C durante 5 h con una rampa de calefacción de 5°C/min. En la Figura 5.1, se muestra el programa de calefacción empleado en el horno microondas.



**Figura 5.1.-** Programa de calefacción empleado en la síntesis del zeotipo VS-1 mediante calefacción asistida por microondas.

#### **IV. Catalizadores con rutenio soportado sobre materiales carbonosos**

Se han preparado catalizadores de rutenio soportado sobre nanotubos de carbono (NTC), nanofibras de carbono (NFC) y carbón activado (CA) mediante la impregnación del soporte carbonoso con una disolución acuosa de una sal de rutenio ( $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). El procedimiento empleado consta de tres etapas, que se describen a continuación:

##### *i. Acondicionamiento y funcionalización del soporte carbonoso*

Con el fin de eliminar los finos del carbón activado, es necesario someterlo a un proceso previo de lavado con agua destilada y posterior secado a  $110^\circ\text{C}$  durante 12 h. En algunos casos, se ha sometido también a molienda y tamizado ( $\text{luz} = 0,104$  mm) con el fin de estudiar la influencia de su tamaño de partícula.

El tratamiento de los nanotubos y las nanofibras de carbono es distinto por ser materiales pulverulentos de superficie hidrofóbica, a diferencia del carbón activado. Esto hace que sean difíciles de humedecer con la disolución acuosa que contiene el precursor metálico, siendo necesaria una modificación previa de su superficie para cambiar este comportamiento.

Entre los procesos de funcionalización descritos en bibliografía, lo más frecuente es la oxidación en medio ácido, que también ha resultado eficaz en la purificación del material, eliminando el carbono amorfo y disolviendo las partículas metálicas así como los óxidos metálicos utilizados como catalizador de su síntesis [Chen y col., 2002; Chen y col., 2004; Gomes y col., 2004]. Con este tratamiento se consigue también la inserción de grupos carboxílicos (-COOH) en la estructura de los nanotubos y de las nanofibras de carbono, cambiando así su comportamiento hidrofóbico y facilitando el anclaje del precursor de rutenio [Kusnetzova y col., 2001; Marêché y col., 2001; Zheng y col., 2008]. Habitualmente se ha empleado HNO<sub>3</sub> [Lordi y col., 2001; García y col., 2006; Gomes y col., 2004; Yang y col., 2009] o mezclas de HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [Ros y col., 2002; Yang y col., 2009]. En la presente investigación, se han funcionalizado los nanotubos y nanofibras de carbono mediante tratamiento con HNO<sub>3</sub>.

El procedimiento empleado consiste en tratar a reflujo 5 g de NTC o 2 g de NFC con 200 mL de HNO<sub>3</sub> al 70% durante 3 h. A continuación, se lava el material tratado con agua destilada a reflujo hasta neutralidad, aproximadamente durante 6 h. Finalmente, se seca durante unas 12 h a 110°C [Eswaramoorthi y col., 2008; Giordano y col., 2003; Ovejero y col., 2006].

#### *ii. Incorporación del precursor de rutenio*

Una vez acondicionados los soportes, se impregnan con una disolución acuosa del precursor de rutenio (RuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O). La fase activa se introduce en una proporción del 5%<sub>peso</sub> respecto del catalizador, ya que se pretende comparar el comportamiento en reacción de los materiales así preparados con el de un catalizador comercial de rutenio soportado en carbón activado (Ru/CA<sub>COM</sub>) que presenta este contenido de fase activa.

Se han estudiado dos métodos para la incorporación del precursor de rutenio: impregnación a humedad incipiente y disolución en exceso.

##### *Impregnación a humedad incipiente*

En primer lugar, se determina el volumen húmedo del soporte, con el fin de añadir la mínima cantidad de la disolución de rutenio para llenar todos sus poros. Para el carbón activado ha resultado ser de 2 mL/g, mientras que para los nanotubos y las nanofibras de carbono es de 4,4, mL/g.

El procedimiento de impregnación consiste en introducir 2 g de soporte en baño de ultrasonidos durante 30 min. Transcurrido este tiempo, y mientras continúa en el baño de ultrasonidos, comienza la adición gota a gota del volumen húmedo de una disolución del precursor de rutenio, aproximadamente durante 30 min. Finalizada la adición, se mantiene durante otros 30 min en el baño de ultrasonidos para facilitar la dispersión de la disolución y asegurar que el soporte quede impregnado homogéneamente. A continuación, se seca a vacío durante 90 min y, finalmente, en estufa convencional a 110°C durante 12 h.

#### Impregnación con disolución en exceso

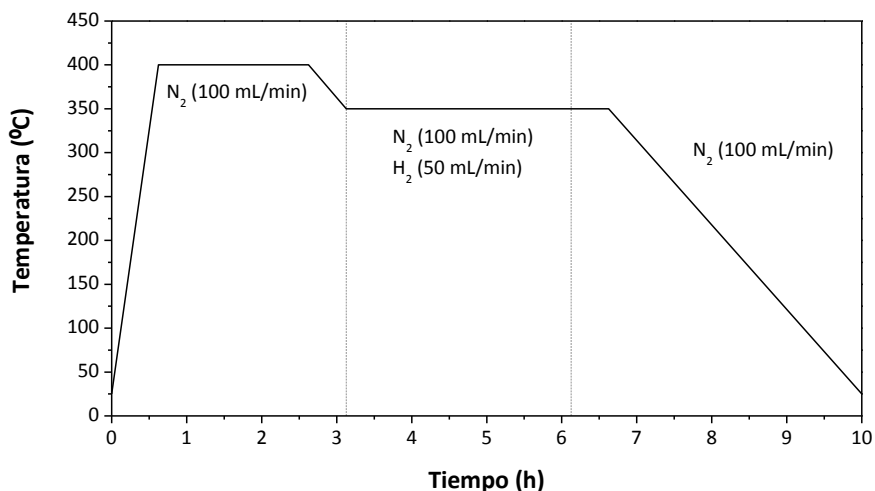
En este caso, se disuelve la cantidad necesaria de precursor metálico en 100 mL de agua destilada (50 mL/g de soporte) y se añaden 2 g de soporte. La suspensión se agita durante 24 h a temperatura ambiente. Finalizado este periodo, se filtra y se lava con agua destilada. Por último, se seca a 110°C durante 12 h.

#### *iii. Activación del catalizador*

Los materiales preparados hasta el momento carecen de actividad catalítica por encontrarse el metal que constituye la fase activa en un estado de oxidación distinto de cero. Por tanto, para activarlos es necesario llevar a cabo una reducción de la fase activa ( $\text{Ru}^{3+} \rightarrow \text{Ru}^0$ ).

El procedimiento empleado comienza por calentar el material a 400°C en atmósfera de  $\text{N}_2$  (100 mL/min) con una velocidad de calefacción de 10°C/min, manteniendo estas condiciones durante 2 h con el fin de descomponer el complejo metálico en la superficie del soporte. A continuación, se enfría el material hasta 350°C y se procede a su reducción en atmósfera de  $\text{N}_2/\text{H}_2$  durante 3 h, utilizando un caudal de  $\text{H}_2$  de 50 mL/min. Finalizada esta etapa, se mantiene a la misma temperatura y en atmósfera de  $\text{N}_2$  durante 30 min para eliminar el  $\text{H}_2$  fisisorbido. Finalmente, se deja enfriar hasta temperatura ambiente en atmósfera inerte [Gomes y col., 2004; Ovejero y col., 2006].

En la Figura 5.2, se esquematiza el perfil de temperatura utilizado en la activación de los catalizadores con rutenio preparados.



**Figura 5.2.-** Condiciones de reducción para la activación de los catalizadores con rutenio soportado sobre materiales carbonosos.

### 5.2.5. Experimentos catalíticos

A continuación, se describe el procedimiento seguido para la realización de los experimentos catalíticos estudiados en la presente investigación empleando distintos materiales.

#### I. Materiales biomiméticos

Se ha estudiado el empleo de FeTPPCI como catalizador de la oxidación de n-hexano con distintos oxidantes y disolventes. En un experimento tipo, se opera a 25°C, presión autógena y agitación orbital (600 r.p.m.) en viales de 2 ó 22 mL de capacidad. En primer lugar, se añade la cantidad necesaria de porfirina e imidazol, que se utiliza como cocatalizador. A continuación, se incorporan el disolvente, el sustrato y el oxidante en las proporciones adecuadas, se introduce el vial cerrado en un baño de silicona adaptado para su utilización en el equipo de agitación orbital (Apartado 3.3.1) y se fijan la temperatura de reacción y la velocidad de agitación. Transcurrido el tiempo de reacción, se toma muestra para su análisis mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM) y espectroscopía UV-Vis (Apartado 4.2.6).

En determinados casos (experimentos P3 y P4), se prepara separadamente una disolución del oxidante y el cocatalizador, que se añade en pequeñas cantidades durante la reacción sobre otra disolución que contiene el sustrato, la porfirina y más cocatalizador.

## **II. Materiales silíceos con metal incorporado en estructura**

Se han realizado ensayos de oxidación de n-hexano empleando distintos disolventes, oxidantes, catalizadores y reactores, debido a los problemas experimentales encontrados. A continuación, se describe el procedimiento experimental empleado con cada uno de los sistemas experimentales estudiados, descritos en el Apartado 3.3.

### *i. Reactor tanque con agitador de palas*

Los ensayos de oxidación de n-hexano sobre TS-1 (experimentos MI-1 a MI-9) se han realizado en un reactor tanque con agitador de palas. El procedimiento experimental empleado comienza por secar el catalizador en estufa a 110°C durante 12 h, con el fin de eliminar la posible humedad retenida. A continuación, se introducen en el reactor las cantidades correspondientes de sustrato, disolvente, agente oxidante y catalizador. Se purga la atmósfera de reacción con N<sub>2</sub>, fijando una presión superior a la presión de vapor del disolvente empleado a la temperatura de reacción, y se conectan la calefacción y la agitación. Transcurrido el tiempo de reacción, se sumerge el reactor en un baño de hielo hasta alcanzar una temperatura cercana a la ambiente. Seguidamente, se elimina lentamente la atmósfera de reacción, con el fin de evitar cambios bruscos de presión que pudieran producir arrastre de la mezcla de reacción. Finalmente, se abre el reactor para el análisis y cuantificación de los productos. Para conseguir la separación del catalizador, se centrifuga la mezcla de reacción. La muestra líquida obtenida se analiza mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM) y espectroscopía UV-Vis, tal y como se describe en un apartado posterior (Apartado 4.2.6).

### *ii. Reactor tanque con agitación orbital*

Los ensayos de oxidación de n-hexano sobre xerogel SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y materiales MCM-41 (experimentos MI-10 a MI-12) se han realizado en un reactor tanque con agitación orbital. El primer paso del procedimiento experimental empleado consiste en el secado del catalizador, en las mismas

condiciones que en el caso anterior. Una vez introducidas en el reactor las cantidades correspondientes de sustrato, disolvente, agente oxidante y catalizador, se purga la atmósfera de reacción con  $N_2$ , fijando una presión superior a la presión de vapor del disolvente a la temperatura de reacción. Por último, se conectan la calefacción y la agitación. Transcurrido el tiempo de reacción, se desconecta la calefacción y se deja enfriar el reactor hasta alcanzar una temperatura próxima a la ambiente. Seguidamente, se elimina lentamente la atmósfera de reacción. Finalmente, se abre la válvula inferior hasta la evacuación total del líquido contenido en el reactor. Gracias al filtro empleado, se obtienen el líquido y el catalizador por separado. Las muestras líquidas obtenidas se analizan del mismo modo que en el caso anterior.

### *iii. Viales con agitación orbital*

Los ensayos de oxidación de n-hexano con vanadio en fase homogénea (experimentos MI-13 a MI-18) se han llevado a cabo en viales de 22 mL. En ellos se añade la cantidad necesaria de disolvente, sustrato, oxidante y catalizador, y se introduce el vial cerrado en un baño de silicona, como en los experimentos utilizando materiales biomiméticos. Seguidamente, se fijan la temperatura de reacción y la velocidad de agitación. Transcurrido el tiempo de reacción, se toma muestra para su análisis mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM) (Apartado 4.2.6).

### *iv. Reactor tanque con agitación magnética*

Se han realizado experimentos de oxidación de n-hexano sobre vanadosilicalita-1 empleando t-butilhidroperóxido como oxidante y en ausencia de disolvente. Estos experimentos (MI-19 a MI-23) se han llevado a cabo en un reactor tanque con agitación magnética. En él, se introduce la cantidad necesaria de sustrato, oxidante y catalizador, previamente secado (12 h en estufa a 110°C). A continuación, se fijan la temperatura de reacción y la velocidad de agitación. Transcurrido el tiempo de reacción, se retira el agitador magnético y se centrifuga la mezcla de reacción para separar el catalizador. La muestra líquida así obtenida se analiza mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM) (Apartado 4.2.6)

### **III. Materiales con el metal soportado**

Se ha estudiado el empleo de catalizadores de rutenio en la oxidación de diferentes parafinas con seis átomos de carbono utilizando acetato de etilo como disolvente y ácido peracético o t-butilhidroperóxido (TBHP) como oxidante. En un experimento en las condiciones de referencia, establecidas con fines comparativos, se añaden el catalizador (0,0400 g del catalizador comercial de rutenio soportado en carbón activado), el sustrato (relación molar sustrato/rutenio: 100) y parte del disolvente (1,8500 g) en un vial de 7 mL, que se introduce a su vez en un bloque metálico situado sobre una placa calefactora provista de agitación magnética (700 r.p.m.) (Apartado 3.3.5). La adición del oxidante debe hacerse de forma controlada, ya que la reacción entre el rutenio y el ácido peracético es muy rápida y exotérmica. Por ello, la relación molar oxidante/sustrato cambia con el tiempo. Se ha seleccionado como referencia el valor de dicha de relación a un tiempo de 2 h (relación molar oxidante/sustrato: 1,00, referido al contenido inicial de sustrato).

Una vez alcanzada la temperatura de reacción (25°C), se añade gota a gota (0,74 mL/h) mediante una bomba de jeringa el oxidante diluido en el resto del disolvente (fracción másica: 0,12). Transcurrido el tiempo de reacción (4 h máximo), se centrifuga la mezcla para eliminar el catalizador y poder ser así analizada mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM) (Apartado 4.2.6). Tanto al principio como al final de la reacción se mide la temperatura en la pared del vial mediante un termómetro de infrarrojos.

Se ha seguido este mismo procedimiento experimental para los ensayos de oxidación de ciclohexano sobre VS-1 (experimentos MI-24 a MI-36) a fin de comparar los resultados de conversión y selectividad con ambos catalizadores.

#### **5.2.6. Análisis de reactivos y productos de reacción**

##### **I. Cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM)**

Las muestras de reacción se han analizado mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas, variando las condiciones de análisis según el medio de reacción empleado. Se ha utilizado un cromatógrafo de gases Agilent, modelo 6890N, conectado a un espectrómetro de masas Agilent,

modelo 5973N, que se emplea como detector. La columna capilar utilizada ha sido el modelo DB-23 de J&W Scientific, que posee las siguientes características:

Longitud: 30 m

Diámetro interno: 0,25 mm

Espesor de la película: 0,25  $\mu\text{m}$

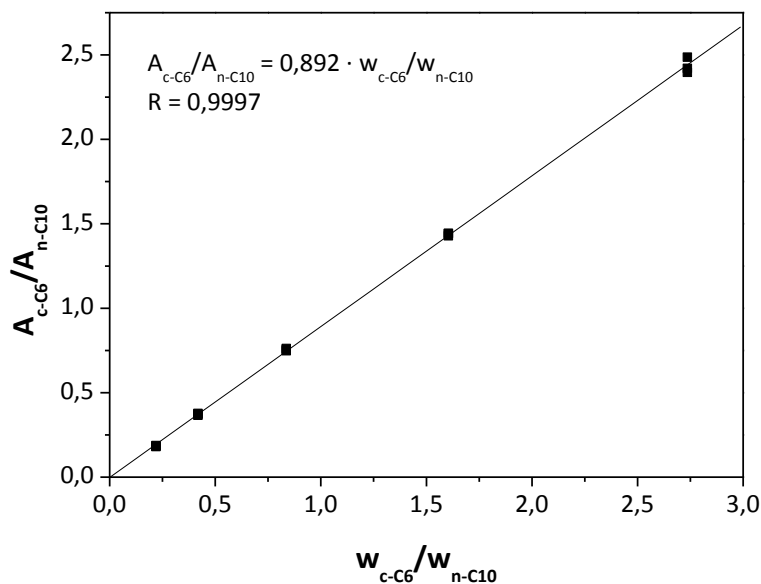
Fase activa: (50%-cianopropil)-metilpolisiloxano

La identificación de los productos de reacción se ha realizado por comparación de los espectros de masas obtenidos con los proporcionados por la base de datos del sistema, para lo que se han llevado a cabo los análisis en modo de barrido completo (Scan).

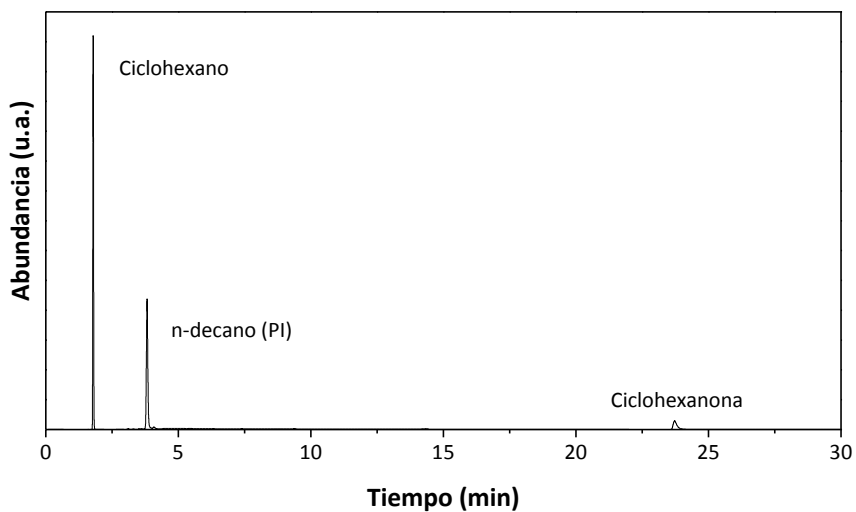
La concentración de sustrato se ha estimado con una recta de calibrado que relaciona área de sustrato/área de patrón interno de los picos cromatográficos con concentración molar de sustrato/concentración molar de patrón interno o fracción másica de sustrato/fracción másica de patrón interno. Estos análisis se han realizado empleando el modo de monitorización selectiva de iones (SIM).

Se ha utilizado el patrón interno (PI) con el fin de amortiguar las variaciones del área de pico para una misma concentración [Fowlis, 1995; McNair and Miller, 1997]. El patrón interno empleado ha sido distinto según el tipo de experimento realizado. Así, en las reacciones utilizando materiales biomiméticos como catalizador, se ha empleado benceno; en las reacciones utilizando materiales silíceos con el metal incorporado en la estructura, ciclohexano o n-decano; y en las reacciones utilizando materiales con el metal soportado, n-decano.

En las siguientes figuras, se muestra a modo de ejemplo el calibrado (Figura 5.3) y un cromatograma típico obtenido en un ensayo de oxidación de ciclohexano utilizando ácido peracético como oxidante y un catalizador comercial de rutenio soportado en carbón activado (5%<sub>peso</sub>). Se aprecian tres picos: ciclohexanona (1,79 min), n-decano (3,82 min) y el producto de reacción principal, ciclohexanona (23,73 min). El espectrómetro de masas, que actúa como detector, se mantiene apagado entre 2,20 y 2,65 min. Con ello, se consigue que no se detecte el pico del disolvente (Figura 5.4), que saturaría la señal debido a su elevada concentración. Se evita así un excesivo desgaste del filamento encargado de producir la ionización de la muestra.



**Figura 5.3.-** Calibrado para un ensayo de oxidación de c-C6 utilizando ácido peracético como oxidante y un catalizador comercial de rutenio soportado en carbón activado (5%<sub>peso</sub>).



**Figura 5.4.-** Cromatograma obtenido en un ensayo de oxidación de c-C6 utilizando ácido peracético como oxidante y un catalizador comercial de rutenio soportado en carbón activado (5%<sub>peso</sub>).

La preparación de las muestras varía según el tipo de reacción estudiada. Así, cuando se utilizan materiales biomiméticos como catalizador, se diluye una alícuota de la mezcla de reacción a analizar con acetonitrilo y se añade una mezcla del patrón interno (benceno) en acetonitrilo. Si se ha empleado la porfirina soportada en carbón activado, debe dejarse reposar la mezcla de reacción antes de tomar la alícuota a fin de eliminar el catalizador sólido.

En los experimentos con materiales silíceos con el metal incorporado en la estructura, se elimina en primer lugar el catalizador. Para ello, se centrifuga una muestra de reacción, retirando previamente el agitador magnético, en caso de haber empleado este tipo de agitación, o dejando reposar unos minutos antes de tomar la muestra, en caso de haber utilizado agitación orbital. Seguidamente, se diluye la alícuota de la mezcla de reacción con el disolvente empleado o con acetato de etilo (experimentos realizados en ausencia de disolvente). Finalmente, se añade una mezcla del patrón interno (ciclohexano) en el disolvente utilizado anteriormente.

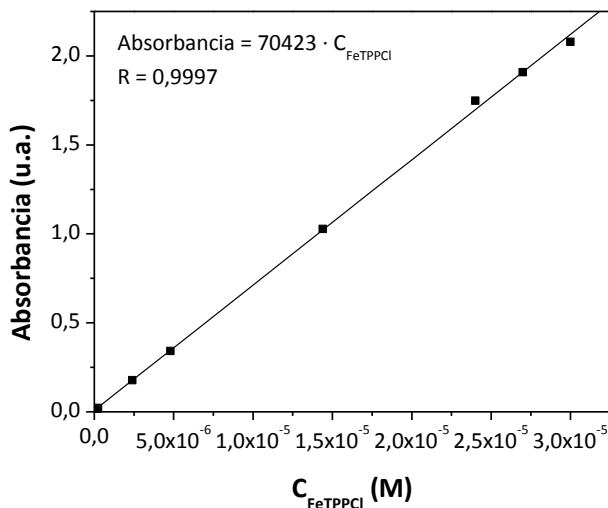
Por último, cuando se utilizan materiales con el metal soportado como catalizador, se retira en primer lugar el agitador magnético y se centrifuga la mezcla de reacción para eliminar el catalizador. A continuación, se diluye una alícuota de la muestra final con acetato de etilo y se añade una mezcla del patrón interno (n-decano) en acetato de etilo. Si se ha empleado ácido peracético como oxidante, es necesaria una etapa de extracción previa al análisis cromatográfico. En ella, se extrae el ácido acético que contiene la mezcla de reacción diluida con una disolución saturada de bicarbonato sódico. Con ello, se evita la corrosión del émbolo de la jeringa de inyección.

## **II. Determinación de FeTPPCL por espectroscopía UV-Vis**

Las disoluciones de cloruro de m-tetrafenilporfirina de hierro (III) (FeTPPCL) en  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) son de color amarillo, por lo pueden analizarse mediante espectroscopía UV-Vis. No obstante, este método sólo es apropiado para el análisis de disoluciones de FeTPPCL con concentraciones inferiores a 20 mg/L, lo que puede hacer necesario diluir las muestras antes de su análisis.

Si se trabaja con muestras ligeramente coloreadas, la exactitud del método puede verse afectada. Por ello, debe compensarse la absorbancia de la muestra mediante el ajuste de la línea base con una mezcla sin porfirina.

La absorbancia se ha determinado en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2401 a una longitud de onda fija de 421 nm, correspondiente al máximo de absorción. La concentración se calcula mediante la comparación con una curva de calibrado (Figura 5.5) realizada con muestras de concentración conocida.

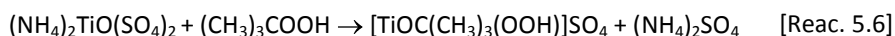
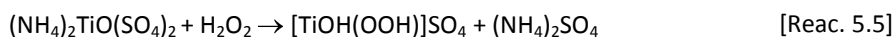


**Figura 5.5.-** Calibrado para obtener la concentración de FeTPPCL en una muestra.

### III. Determinación de $\text{H}_2\text{O}_2$ y TBHP por espectroscopía UV-Vis

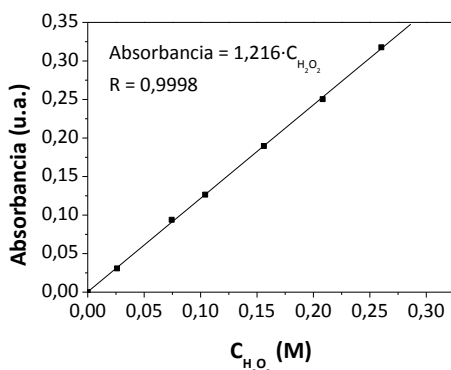
La cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y TBHP remanente en las reacciones con estos oxidantes se ha analizado mediante espectroscopía UV-Vis a una longitud de onda de 410 y 407 nm, respectivamente. Asimismo, se ha empleado esta técnica para determinar el contenido en  $\text{H}_2\text{O}_2$  y TBHP en las disoluciones de estos peróxidos preparadas por extracción en acetato de etilo.

El método empleado se basa en la formación de un complejo peroxotitanio de color amarillo al hacer reaccionar el peróxido con una disolución de titanio. Las reacciones implicadas en la formación de este complejo son las siguientes:

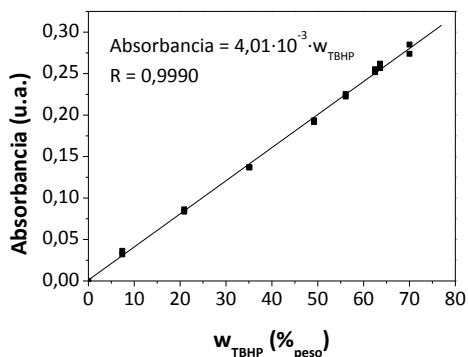


Debido al carácter acuoso de la disolución de titanio empleada, este método sólo puede aplicarse a las disoluciones de TBHP en acetato de etilo, ya que la mezcla TBHP/n-hexano es inmisible en la fase acuosa. Asimismo, sólo es apropiado para el análisis de disoluciones con concentraciones de peróxido inferiores a 10 mg/L, por lo que puede ser necesario diluir las muestras antes de su análisis. En ambos casos, si se trabaja con mezclas ligeramente coloreadas, debe compensarse la absorbancia de la muestra mediante el ajuste de la línea base con una mezcla sin peróxido, al igual que en la determinación de FeTPPCI.

Los análisis se han realizado en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2401. La concentración de peróxido se calcula mediante la comparación con una curva de calibrado (Figuras 5.6 y 5.7) realizada con muestras preparadas por dilución con agua a partir de una disolución comercial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y TBHP acuosos al 30 y 70%, respectivamente.



**Figura 5.6.-** Calibrado para obtener la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en una muestra.



**Figura 5.7.-** Calibrado para obtener la concentración de TBHP en una muestra.

La disolución de titanio se prepara añadiendo 7,3 g de una disolución comercial de TiOSO<sub>4</sub> al 15% sobre 32 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 96%. La mezcla se mantiene en agitación hasta que se enfría a temperatura ambiente. A continuación, se añaden 4 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se agita hasta su completa disolución. Finalmente, se vierte lentamente sobre 75 mL de agua destilada para evitar que se produzca un excesivo calentamiento, y se agita hasta alcanzar la temperatura ambiente.

La preparación de la muestra varía según el peróxido que se vaya a analizar. Así, en el caso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se vierten 0,18 mL de la muestra con

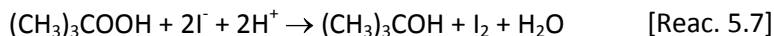
peróxido en un matraz aforado de 10 mL, se añaden 2 mL de propanol (para homogeneizar la mezcla, ya que el disolvente utilizado es inmisible con el agua), y se enrasa hasta 10 mL con agua destilada. Posteriormente, se vierte 1 mL de la disolución anterior en otro matraz aforado, se añaden 0,18 mL de la disolución de titanio y se enrasa hasta 10 mL con agua destilada.

Para analizar TBHP, se vierten 0,18 mL de la muestra con peróxido en un matraz aforado de 10 mL, se añaden 1 mL de propanol (con el mismo fin que en el caso anterior) y 0,18 mL de la disolución de titanio, y se enrasa con agua destilada hasta 10 mL.

En ambos análisis, la mezcla adquiere una coloración amarilla al añadir la disolución de titanio. Esta coloración es tanto más intensa cuanto mayor es la concentración de peróxido de la muestra.

#### **IV. Determinación de TBHP por iodometría**

El contenido en TBHP de las mezclas TBHP/n-C6 preparadas por extracción se ha determinado por iodometría. El método empleado se basa en la oxidación del ión ioduro a iodo, que se valora posteriormente con tiosulfato sódico. Las reacciones implicadas son las siguientes:



Para llevar a cabo la valoración, se vierten 15 mL de una mezcla de ácido acético glacial y 2-propanol (2:22 en volumen) en un erlenmeyer esmerilado. A continuación, se añaden 6 mL de una disolución saturada de ioduro sódico en isopropanol y una cantidad conocida de la muestra que contiene el TBHP (0,1-0,2 g), con lo que la mezcla adquiere una tonalidad amarillenta. Seguidamente, se conecta el erlenmeyer a un refrigerante y se calienta la mezcla hasta la aparición de la primera gota de destilado. En ese momento, se detiene la ebullición mediante la adición de 50 mL de agua destilada, con lo que también se acelera la reacción posterior del ión tiosulfato con el iodo. Finalmente, se valora la mezcla con una disolución estandarizada de tiosulfato sódico (0,1 N) hasta viraje a incoloro. Es necesario también realizar una prueba en blanco, para lo que se sigue el procedimiento descrito anteriormente, pero sin añadir la muestra que contiene TBHP.

La disolución saturada de ioduro sódico se prepara manteniendo a reflujo 22 g de esta sal en 100 mL de 2-propanol durante 5 min, tras lo que se filtra a

temperatura ambiente. Se emplea 2-propanol para evitar la oxidación del ión yoduro por el aire.

La pureza de TBHP (%<sub>peso</sub>) viene dada por la siguiente expresión:

$$Pureza = \frac{(V - B) \cdot N \cdot PM}{m \cdot 2} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 5.2}]$$

siendo  $V$  y  $B$  el volumen (L) de la disolución de tiosulfato consumido en la valoración de la muestra y del blanco, respectivamente;  $N$ , la normalidad de la disolución estandarizada de tiosulfato sódico (0,1 N);  $PM$ , el peso molecular del TBHP; y  $m$ , la masa de muestra empleada (g).

Se ha empleado también este método para determinar el contenido en TBHP de una disolución comercial de TBHP/n-C10 de concentración conocida, con el fin de determinar el error experimental cometido. De esta forma, se ha estimado que la concentración de TBHP de la disolución analizada es de 5,94 M, cuando su valor teórico es de 5,89 M, con lo que se comete un error relativo de un 0,85%. Por tanto, puede decirse que el método empleado es fiable, a pesar de su complejidad.

### 5.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 5.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de las fases cristalinas y la determinación del grado de cristalinidad de los materiales empleados en la presente investigación se han realizado mediante la técnica de difracción de rayos X.

Los análisis se han realizado en el C.A.I. de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid, en un difractómetro de polvo Phillips X'PERT MPD provisto de contador de centelleo y cristal analizador de NaF, con radiación de  $\text{CuK}_\alpha$  y filtro de Ni. Las condiciones empleadas han sido las siguientes:

Intervalo de barrido,  $2\theta$ : 5-50° → Materiales zeolíticos  
 5-70° → Materiales carbonosos

Tamaño de paso: 0,05°

Tiempo de conteo por paso: 1 s

### **5.3.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)**

La técnica de fluorescencia de rayos X se ha utilizado para la determinación de la composición química de los materiales preparados en estado polvo.

Los análisis se han realizado en el Servicio de Fluorescencia de la Universidad Complutense de Madrid, en un espectrofotómetro de rayos X de longitud de onda dispersiva Broker, modelo S4 Explorer con un tubo de rayos X de Rh. La concentración de los distintos elementos se ha medido empleando sus correspondientes líneas espectrales en atmósfera de helio sobre una celda de 40 mm de diámetro de poliestireno de alta densidad, con una película de Mylar de 2,5  $\mu\text{m}$  de espesor que actúa como soporte del material analizado. En el caso de los catalizadores de rutenio soportado sobre materiales carbonosos, ha sido necesario empastillar las muestras para su análisis. Los materiales analizados se han diluido con ácido bórico con el fin de aumentar la resistencia mecánica de las pastillas.

### **5.3.3. Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis RD)**

Se ha empleado la espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa para evaluar el estado del vanadio dentro de la matriz silícea de los diferentes materiales zeolíticos preparados.

Las medidas se han realizado a temperatura ambiente en un espectrofotómetro UV-Vis Varian, modelo 1E, equipado con un accesorio de reflectancia difusa (una esfera de integración) en el que se utiliza un polímero inerte como referencia. Los análisis se han realizado en las siguientes condiciones:

Frecuencia de barrido: 190-500 nm

Velocidad de barrido: 600 nm/min

Intervalo entre datos: 1 nm

Tiempo de medida: 0,1 s

### **5.3.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

La caracterización por espectroscopía infrarroja es de gran utilidad en el estudio de zeolitas con metales incorporados en su estructura. La absorción

en determinadas frecuencias de vibración permite deducir el estado de las especies que se encuentran en la estructura e incluso, a partir de determinadas bandas características de las zeolitas, se puede estimar su grado de cristalinidad. Asimismo, proporciona información acerca de las estructuras moleculares y los grupos funcionales en la superficie del material, por lo que también se ha empleado en la caracterización de los materiales carbonosos utilizados en la presente investigación.

Los sólidos que se analizan mediante FTIR deben empastillarse previamente. Para ello se mezcla una pequeña cantidad de muestra (1%<sub>peso</sub> en el caso de materiales zeolíticos y 0,5%<sub>peso</sub> para materiales carbonosos) con bromuro de potasio, moliéndose hasta obtener un polvo fino. Posteriormente, se somete la mezcla a compresión en una prensa hidráulica, aplicando una presión de 10 kg/cm<sup>2</sup> durante 1 min para formar una pastilla. Los espectros se obtienen con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y un número de escaneados de 64, barriendo la zona comprendida entre 500 y 4000 cm<sup>-1</sup>.

Los análisis se han realizado en un espectrofotómetro Thermo Nicolet Nexus, modelo Avatar 360.

### **5.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido proporciona información acerca de la morfología y el tamaño de partícula de los materiales analizados.

Los análisis se han realizado en un microscopio de barrido JEOL modelo JSM-6400, con una tensión de aceleración de 0,2 a 40 kV, perteneciente al C.A.I. de Microscopía y Citometría de la Universidad Complutense de Madrid. Este equipo tiene una resolución de 35 Å a una distancia de trabajo de 8 mm y 35 kV. Las fotografías se han obtenido mediante un detector de electrones secundarios tipo Everhart-Hornley con una corriente de emisión de electrones de 250 μA, producidos en filamentos de wolframio con un potencial acelerador de 20 kV.

Para la preparación de las muestras se dispersa el material sobre una cinta de grafito que se fija en un portamuestras pulido. Posteriormente, se seca a 60°C durante 24 h. Si la muestra es conductora, como es el caso de los materiales carbonosos, se puede analizar directamente una vez desecada. Sin embargo, si no es conductora, como ocurre con los materiales zeolíticos, debe someterse a un proceso de metalización, que consiste en cubrir la

muestra con un baño de oro. Para ello se ha utilizado un metalizador BALZERS SCD004 Sputter Coater durante 4 min, con una corriente de 25 mA y a una presión entre 0,05 y 0,08 mbar. En estas condiciones se deposita una capa de oro de 7-8 nm de espesor sobre la muestra, lo que permite su estudio.

### **5.3.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La microscopía electrónica de transmisión permite trabajar con una resolución muy superior a la obtenida con barrido. Por ello se ha empleado en la caracterización de los catalizadores carbonosos estudiados con el fin de analizar la distribución del metal en el soporte y el tamaño de las partículas metálicas.

Las imágenes se han obtenido en un microscopio JEOL JEM-2000-FX, perteneciente al C.A.I. de Microscopía y Citometría de la Universidad Complutense de Madrid. La fuente de electrones empleada consiste en un filamento caliente de wolframio que por efecto termoiónico emite electrones. Estos son acelerados con un potencial máximo de 200 kV y una intensidad de 100  $\mu$ A.

Para la preparación de las muestras el material debe encontrarse en la forma de un polvo fino, que se suspende en 1-butanol y se introduce en un baño de ultrasonidos. A continuación, se depositan un par de gotas de la suspensión sobre una rejilla de cobre, de 2 mm de diámetro, recubierta de una capa de celulosa e impregnada con un baño de carbono. Una vez evaporado el disolvente, se analiza la muestra en el microscopio.

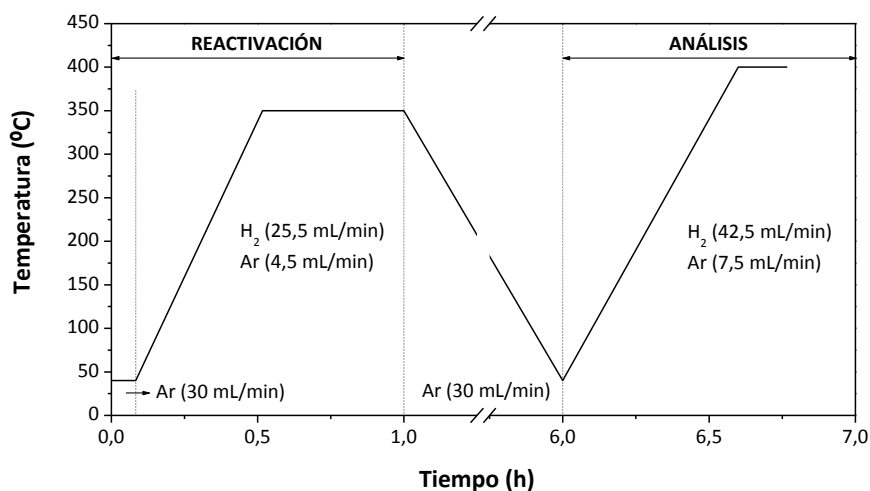
### **5.3.7. Reducción térmica programada (TPR)**

Se ha analizado el tipo de centros metálicos de los catalizadores soportados en materiales carbonosos, así como su grado de reducción mediante la técnica de reducción térmica programada.

Los análisis se han realizado en un equipo Thermo Finnigan, modelo TPD/R/O 1100. La muestra se coloca en un reactor de lecho fijo a través del cual se hace fluir una corriente reductora mientras se eleva la temperatura linealmente. Se emplea un caudal de 50 mL/min de H<sub>2</sub> al 15% de Ar, y una rampa de calefacción de 10°C/min. La temperatura se eleva desde 40°C hasta 400°C, manteniéndose en estas condiciones durante 10 min. En determinados casos ha sido necesario llevar a cabo una reactivación in situ

de la muestra, con el fin de reducir los centros metálicos que, después de la activación del catalizador, permanecen aún sin reducir. Consiste en un tratamiento previo de limpieza seguido de una etapa de reducción, equivalente a la etapa de activación empleada durante la preparación del catalizador. Inicialmente, se emplea un caudal de Ar de 30 mL/min durante 5min y a una temperatura de 40°C. A continuación, se eleva la temperatura hasta 350°C a una velocidad de 10°C/min mientras circula un caudal de 30mL/min de H<sub>2</sub> al 15% de Ar durante 60 min.

En la Figura 5.8, se esquematiza el perfil de temperatura utilizado en la reactivación y análisis TPR de uno de los catalizadores preparados.



**Figura 5.8.-** Condiciones de la reactivación y análisis TPR de un catalizador de rutenio soportado sobre carbón activado.

### 5.3.8. Termogravimetría-espectrometría de masas (TG-EM)

Los análisis termogravimétricos proporcionan información acerca de la variación del peso de una muestra sólida al ser sometida a un determinado proceso de calefacción a temperatura controlada. Por ello, se ha empleado esta técnica para estimar la temperatura de descomposición de los materiales carbonosos utilizados en el presente trabajo. También se ha empleado para conocer los productos adsorbidos en los catalizadores tras la reacción, para lo que ha sido necesario analizar el gas de salida mediante espectrometría de masas.

Los análisis se han realizado en una termobalanza Seiko Exstar 6000 TGA/DTA 6200 en las siguientes condiciones:

Temperatura de barrido: 25-700°C

Velocidad de calefacción: 5°C/min

Atmósfera: helio y aire al 50%

El análisis del gas de salida se ha realizado en un espectrómetro de masas móvil Pfeiffer Vacuum, modelo Thermo Star.

## **6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

### **6.1. MATERIALES BIOMIMÉTICOS**

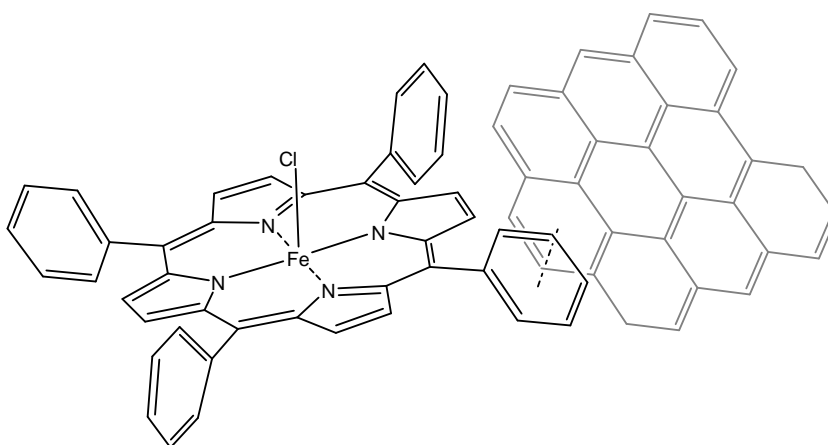
En base a los resultados publicados en bibliografía, donde se han obtenido altas conversiones y selectividades empleando porfirinas como catalizadores para la oxidación selectiva de alcanos [Cook y col., 1986; Crabtree, 2001; d'A Rocha Gonsalves and Serra, 2000; Huybrechts y col., 1991a; Lindsay Smith y col., 2006], se han llevado a cabo experimentos con este tipo de catalizadores. En concreto, se ha estudiado el empleo del cloruro de m-tetrafenilporfirina de hierro (III) (FeTPPCI) porque es comercial y tiene un precio asequible, aunque elevado. Por tratarse de un catalizador homogéneo, se ha intentado heterogeneizar sobre carbón activado. En las Tablas 9.10 a 9.14 del Apéndice, se muestran las condiciones experimentales empleadas en los ensayos con este catalizador utilizando n-hexano como sustrato, así como los resultados obtenidos.

### 6.1.1. Preparación del catalizador heterogéneo

Se ha estudiado la heterogeneización del FeTPPCL porque mediante su inmovilización, podría recuperarse y, por tanto, reutilizarse, reduciendo así los costes y el impacto medioambiental del proceso [Milaeva y col., 2007]. De esta forma, se evitaría también la reacción bimolecular que produce su destrucción y, además, se dispondría de la selectividad de forma ejercida por el soporte sólido.

En bibliografía, se ha estudiado la inmovilización de metaloporfirinas en diversos soportes, tales como: resinas de intercambio iónico [Campestrini and Meunier, 1992], MCM-41 [Costa y col., 2008; Xu y col., 2001], sílice modificada [das Dores Assis and Lindsay Smith, 1998; Fuerte y col., 2006; Milaeva y col., 2007] o nanofibras y otros materiales nanotubulares [Nakagaki and Wypych, 2007]. También se ha tratado de sintetizar simultáneamente con el soporte, lo que se denomina síntesis “ship-in-a-bottle” [Schuster and Hölderich, 2000; Wang y col., 1998]. En la mayoría de los casos, la unión al soporte se produce mediante enlace químico.

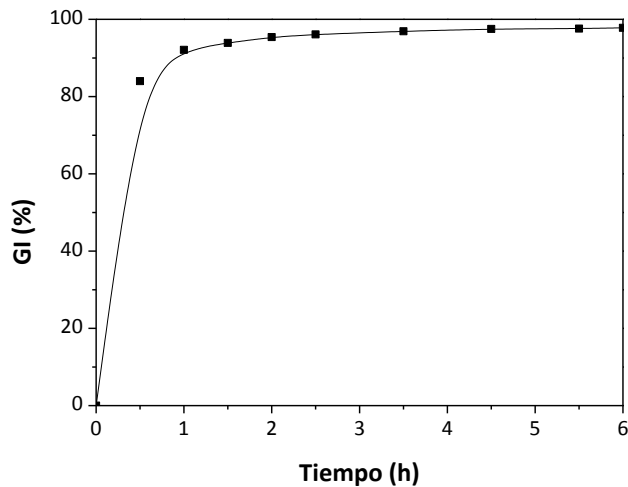
En la presente investigación, se ha pensado en la posibilidad de anclar la porfirina empleada (FeTPPCL) en carbón activado, dada la disponibilidad de éste en el laboratorio y la experiencia del grupo en su empleo como adsorbente y soporte catalítico. En este caso, la unión al soporte se produciría mediante fuerzas de van der Waals (Figura 6.1) debido a la presencia de anillos bencénicos en la estructura de la porfirina (Figura 2.1).



**Figura 6.1.-** Unión FeTPPCL-carbón activado.

En la Tabla 9.10 del Apéndice, se muestran las condiciones experimentales empleadas en la heterogeneización del FeTPPCI sobre carbón activado, así como los resultados obtenidos, que se resumen en la Figura 6.2. La interpretación y discusión de estos resultados se ha realizado en función del **grado de incorporación de porfirina a tiempo i (GI<sub>i</sub>)**. Este parámetro se define a partir de la concentración inicial de porfirina en disolución y a tiempo i (C<sub>FeTPPCI,0</sub> y C<sub>FeTPPCI,i</sub>, respectivamente) según la expresión:

$$GI_i = \frac{C_{FeTPPCI,0} - C_{FeTPPCI,i}}{C_{FeTPPCI,0}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 6.1}]$$



**Figura 6.2.-** Evolución con el tiempo del grado de incorporación de FeTPPCI sobre carbón activado.

Los resultados indican que el FeTPPCI difunde rápidamente en el interior del carbón activado, siendo el grado de incorporación al cabo de 1 h tan sólo un 6% inferior al obtenido tras 6 h de contacto (97,8%), alcanzándose el equilibrio aproximadamente a las 4 h.

De acuerdo con estos resultados, la capacidad de retención de FeTPPCI del carbón activado es bastante elevada, si bien no ofrecen información sobre la fortaleza de la unión, la cual debe ser suficientemente alta para evitar la lixiviación de la especie activa en el medio de reacción. Este punto se estudia más adelante.

### 6.1.2. Ensayos catalíticos

La interpretación y discusión de los resultados experimentales obtenidos en los ensayos de oxidación de n-hexano (n-C6) utilizando materiales biomiméticos como catalizador se ha llevado a cabo en función de los siguientes parámetros:

- **Conversión de n-C6,  $x_{n-C6}$  (%):**

$$x_{n-C6} = \frac{C_{n-C6,0} - C_{n-C6,f}}{C_{n-C6,0}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 6.2}]$$

donde  $C_{n-C6,0}$  y  $C_{n-C6,f}$  son la concentración molar inicial y final de n-C6, respectivamente.

- **Grado de descomposición de FeTPPCL, GD (%):**

$$GD = \frac{C_{FeTPPCL,0} - C_{FeTPPCL,f}}{C_{FeTPPCL,0}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 6.3}]$$

donde  $C_{FeTPPCL,0}$  y  $C_{FeTPPCL,f}$  son la concentración molar inicial y final de FeTPPCL, respectivamente.

- **Selectividad hacia el producto de reacción i,  $S_i$  (%):**

$$S_i = \frac{A_i}{A_{total}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 6.4}]$$

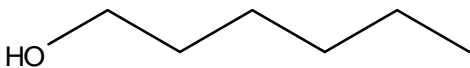
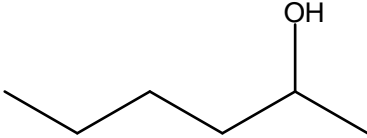
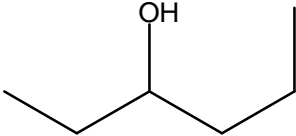
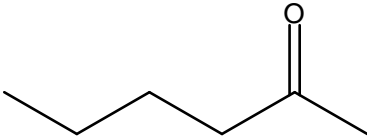
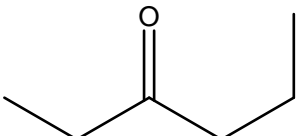
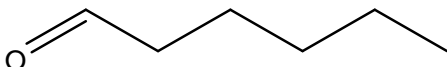
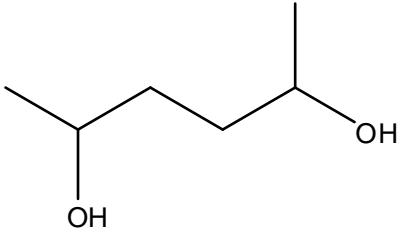
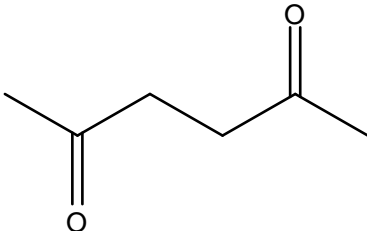
siendo  $A_i$  y  $A_{total}$  el área del pico cromatográfico del compuesto i y el área total de los picos correspondientes a productos, respectivamente.

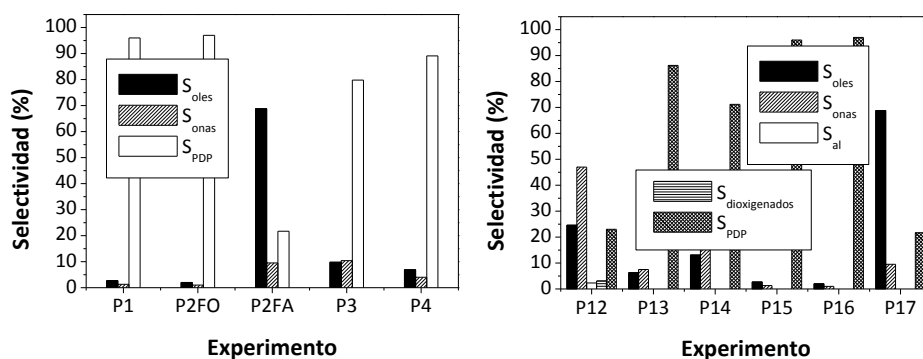
Para facilitar la interpretación de los resultados, los productos de oxidación del n-C6 obtenidos se nombran como se muestra en la Tabla 6.1.

### I. Ensayos en fase homogénea

Para seleccionar el oxidante más adecuado en la oxidación de n-C6 con FeTPPCL como catalizador homogéneo, se han realizado ensayos con varios oxidantes (t-butilhidroperóxido (TBHP), iodosobenceno (PhIO) y peróxido de hidrógeno) y disolventes ( $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1), benceno, metanol, acetato de etilo (EtOAc), diclorometano y acetona). Las condiciones experimentales empleadas y los resultados de selectividad obtenidos se muestran en las Tablas 9.11 y 9.12 del Apéndice, respectivamente. No se muestran resultados de conversión porque ello hubiera requerido emplear volúmenes de reacción elevados con el consiguiente consumo de porfirina que, a pesar de ser un producto comercial, tiene un precio elevado (152 €/g [Web ALFA, 2013]). En las Figuras 6.3.a a 6.3.c, se resumen los resultados de selectividad de estos ensayos.

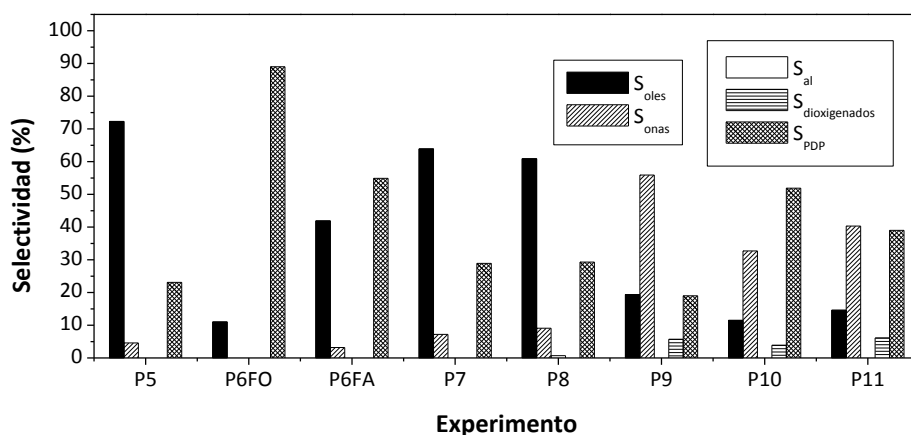
**Tabla 6.1.-** Productos de oxidación del n-C6.

| Producto de oxidación | Fórmula estructural   | Nomenclatura empleada |
|-----------------------|---|-----------------------|
| 1-hexanol             |    | 1-ol                  |
| 2-hexanol             |    | 2-ol                  |
| 3-hexanol             |    | 3-ol                  |
| 2-hexanona            |    | 2-ona                 |
| 3-hexanona            |   | 3-ona                 |
| Hexanal               |  | al                    |
| 2,5-hexanodiol        |  | 2,5-diol              |
| 2,5-hexanodiona       |  | 2,5-diona             |



a) Utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante.

b) Utilizando TBHP como oxidante.



c) Utilizando PhIO como oxidante.

**Figura 6.3.-** Selectividad de los ensayos con FeTPPCL (oles: 1-ol, 2-ol y 3-ol; onas: 2-ona y 3-ona; dioxigenados: 2,5-diol y 2,5-diona; PDP: productos de descomposición de la porfirina; FO: fase orgánica; FA: fase acuosa).

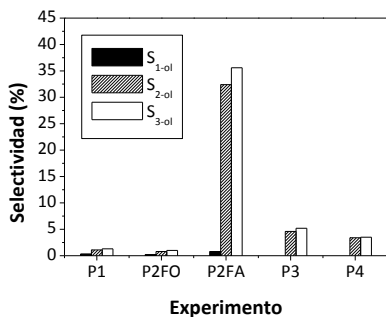
En los experimentos con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante (Figura 6.3.a), se obtiene una baja proporción de alcoholes y cetonas, debido principalmente a la elevada proporción de subproductos procedentes de la degradación del FeTPPCL en el medio de reacción ( $S_{PDP} \cong 80\%$ ). Además, la descomposición improductiva del oxidante genera agua, produciéndose una separación de fases dada su elevada polaridad, lo que dificulta el análisis de los productos de reacción (Experimento P2).

Cuando se utiliza PhIO como oxidante (Figura 6.3.c), la proporción de alcoholes y cetonas depende del disolvente utilizado, obteniéndose los mejores resultados con CH<sub>3</sub>CN:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) ( $S_{PDP} < 20\%$ ) (Experimento P9). Sin

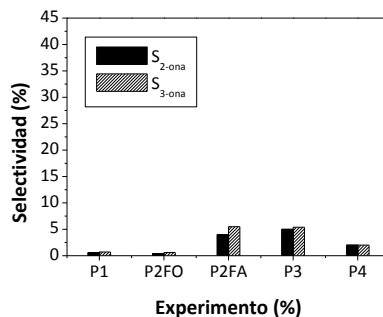
embargo, al ser este oxidante insoluble en todos los disolventes ensayados, parte queda fuera del medio de reacción y no se utiliza; además, dificultaría la posterior recuperación del catalizador heterogéneo en caso de emplear el FeTPPCI heterogeneizado.

El empleo de TBHP como oxidante también produce una elevada proporción de productos de descomposición del FeTPPCI ( $S_{PDP} \leq 97\%$ ) (Figura 6.3.b), debido posiblemente a un mecanismo de reacción radicalario, que suele conducir a mayor proporción de subproductos por la elevada reactividad de los radicales libres [Cook y col., 1986; Crabtree, 2001; Suslick y col., 1985]. A pesar de ello, ha sido el oxidante elegido para el estudio de la heterogeneización del FeTPPCI ya que no presenta los problemas observados con los otros oxidantes ensayados (presencia de dos fases líquidas cuando se utiliza  $H_2O_2$  e insolubilidad en el medio de reacción con PhIO).

Las Figuras 6.4 a 6.6 muestran la selectividad hacia los distintos tipos de alcoholes y cetonas obtenidos en los ensayos con cada uno de los oxidantes estudiados. Se observa que cuando se utiliza TBHP predominan los productos secundarios de oxidación del n-C6 por la mayor reactividad de estos carbonos. Asimismo, es posible obtener pequeñas cantidades de 1-hexanol, resultado que fue independiente del oxidante empleado (Figuras 6.4.a, 6.5.a y 6.6.a). Sin embargo, no se ha observado oxidación preferencial de un determinado carbono secundario con ninguno de los oxidantes ensayados. Esto mismo se ha observado en la oxidación del n-C9, presente en el medio de reacción en aquellos experimentos en los que se ha empleado la forma comercial del TBHP en la que éste se encuentra disuelto en dicha parafina (Experimentos P13 y P16). No es conveniente el empleo de esta forma comercial del TBHP, pues se introduce otro sustrato susceptible de oxidación. Los resultados de esta reacción de oxidación indeseada se muestran en la Tabla 9.13 del Apéndice y se resumen en la Figura 6.7.

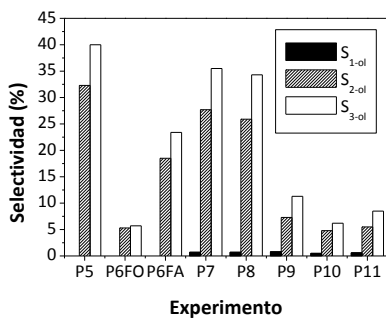


a) Selectividad hacia 1-ol, 2-ol y 3-ol.

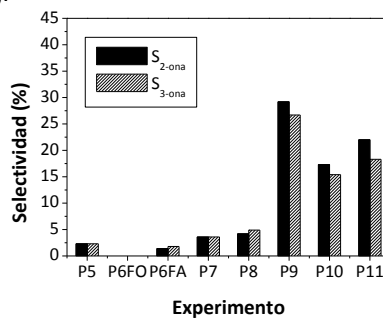


b) Selectividad hacia 2-ona y 3-ona.

**Figura 6.4.-** Selectividad utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante (FO: fase orgánica; FA: fase acuosa).

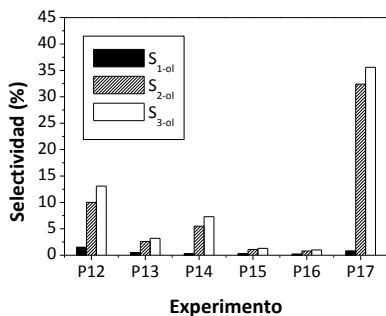


a) Selectividad hacia 1-ol, 2-ol y 3-ol.

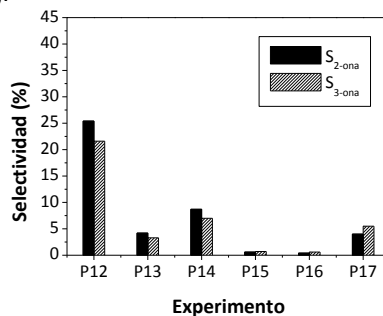


b) Selectividad hacia 2-ona y 3-ona.

**Figura 6.5.-** Selectividad utilizando PhIO como oxidante (FO: fase orgánica; FA: fase acuosa).

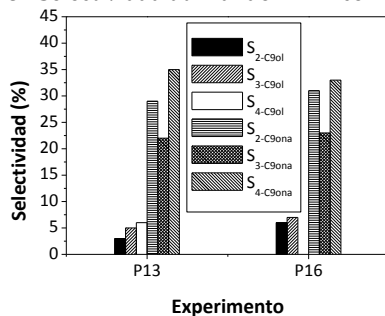


a) Selectividad hacia 1-ol, 2-ol y 3-ol.



b) Selectividad hacia 2-ona y 3-ona.

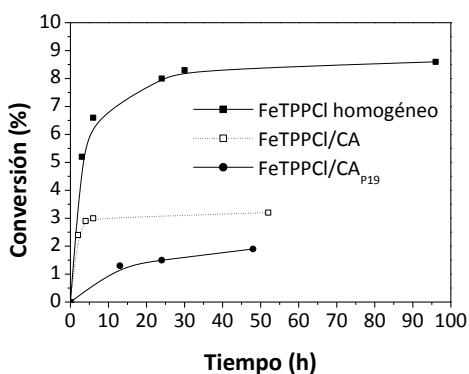
**Figura 6.6.-** Selectividad utilizando TBHP como oxidante.



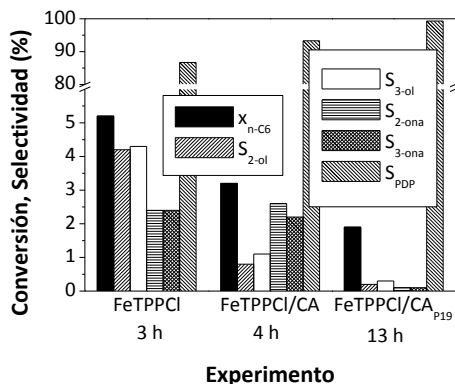
**Figura 6.7.-** Selectividad de la oxidación del n-C9 en los ensayos P13 y P16.

## II. Influencia de la heterogeneización y reutilización del catalizador

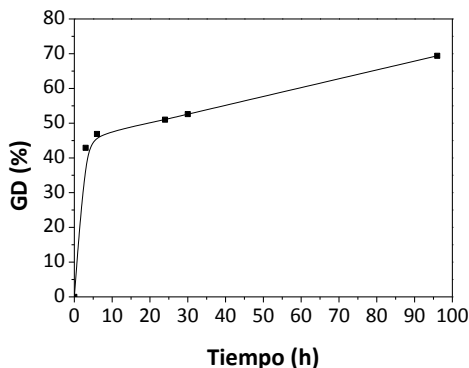
Se ha estudiado la influencia de la heterogeneización del FeTPPCL sobre carbón activado (FeTPPCL/CA) así como de la reutilización de este catalizador (FeTPPCL/CA<sub>P19</sub>) en la oxidación de n-C6 empleando TBHP como oxidante y CH<sub>3</sub>CN:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) como disolvente. Las condiciones experimentales empleadas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.14 del Apéndice. En las Figuras 6.8 a 6.10, se resumen los resultados de estos ensayos.



**Figura 6.8.-** Cinética de reacción en la oxidación de n-C6 con diferentes catalizadores.



**Figura 6.9.-** Influencia del catalizador en la conversión y la selectividad de la oxidación de n-C6.



**Figura 6.10.-** Cinética de descomposición del FeTPPCL en la oxidación de n-C6 con FeTPPCL en fase homogénea.

En la Figura 6.8, se observa que al heterogeneizar el FeTPPCL sobre carbón activado (FeTPPCL/CA), la conversión de n-C6 se reduce a algo menos de la mitad, atribuible a una menor accesibilidad a los centros activos. Asimismo, la proporción alcoholes/cetonas pasa a ser inferior a la unidad (Figura 6.9), lo que puede deberse a una mayor retención de los alcoholes sobre el carbón activado que los convierte en sustratos para una posterior oxidación a la correspondiente cetona [d'A Rocha Gonsalves and Serra, 2000; Huybrechts y col., 1991a; Murahashi y col., 1994; Murahashi y col., 2000; Tatsumi y col., 1990].

En las Figuras 6.8 y 6.9, se observa que la recuperación y reutilización de la porfirina heterogeneizada (FeTPPCL/CA<sub>P19</sub>) supone también un descenso en la conversión de n-C6, pues el FeTPPCL lixivia durante la reacción, como se ha comprobado mediante el análisis por espectroscopía UV-Vis de las muestras de reacción. Por ello, el carbón activado no es un soporte adecuado para la heterogeneización de la porfirina empleada.

En ninguno de estos experimentos (P18 a P20) se ha obtenido el producto de oxidación primario (Figura 6.9), a diferencia de los ensayos en fase homogénea con TBHP como oxidante (Experimentos P12 a P17, Figura 6.6.a). También es menor la selectividad hacia los demás productos de oxidación. Este resultado se atribuye a haber empleado una concentración inicial de n-C6 menor, lo que hace disminuir la velocidad de reacción.

Finalmente, se ha estudiado la influencia del tiempo de reacción en la descomposición del FeTPPCL en el experimento realizado en fase homogénea (Figura 6.10). Este ensayo no ha podido realizarse cuando se emplea la porfirina soportada sobre carbón activado, ya que su lixiviación y descomposición se producen simultáneamente e influyen de forma opuesta sobre su concentración en el medio de reacción. Se observa que la descomposición de la porfirina se produce continuamente hasta el final de la reacción, lo que hace que no sea un catalizador adecuado por poseer poca estabilidad en el medio de reacción estudiado.

## 6.2. MATERIALES SILÍCEOS CON METAL INCORPORADO EN ESTRUCTURA

La oxidación de n-C6 se ha estudiado utilizando titaniosilicalita (TS-1) como catalizador, zeotipo empleado en reacciones de oxidación de hidrocarburos aromáticos [Uguina y col., 2000], así como en reacciones de oxifuncionalización de cicloparafinas [Corma y col., 1994], parafinas lineales y ramificadas [Corma y col., 1994; Huybrechts y col., 1990; Huybrechts y col., 1991b; Tatsumi y col., 1990]

También se han utilizado como catalizadores diversos materiales silíceos con vanadio incorporado en la estructura (xerogel SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V-MCM-41 y VS-1), pues se ha comprobado que estos materiales presentan mayor actividad para la oxidación de parafinas que sus homólogos de titanio [Kirillova y col., 2007; Neumann and Khenkin, 1996; Shetti y col., 2006].

Todos los materiales ensayados han sido sintetizados para esta investigación y, en el caso de la vanudiosilicalita (VS-1), se han estudiado además las variables que afectan a su síntesis tanto en estufa convencional como mediante calefacción asistida por microondas.

### 6.2.1. Caracterización de los catalizadores

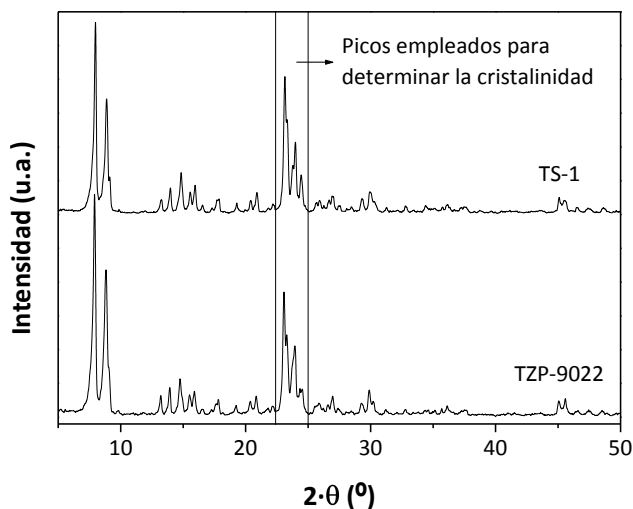
En este apartado, se discuten los resultados de la caracterización físico-química de los materiales TS-1, xerogel SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y V-MCM-41, así como de este último material después de haber sido sometido a un proceso de extracción de vanadio extra-red (VE-MCM-41). Para la caracterización de estos materiales se han aplicado las técnicas que se indican en la Tabla 6.2.

**Tabla 6.2.-** Técnicas de caracterización aplicadas.

| Técnica de caracterización                                | Propiedades determinadas                           |
|---|--|
| Difracción de rayos X (DRX)                               | Estructura y cristalinidad                         |
| Fluorescencia de rayos X (FRX)                            | Composición química másica                         |
| Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis RD) | Coordinación de los átomos de Ti y V superficiales |
| Microscopía electrónica de barrido (SEM)                  | Morfología   |

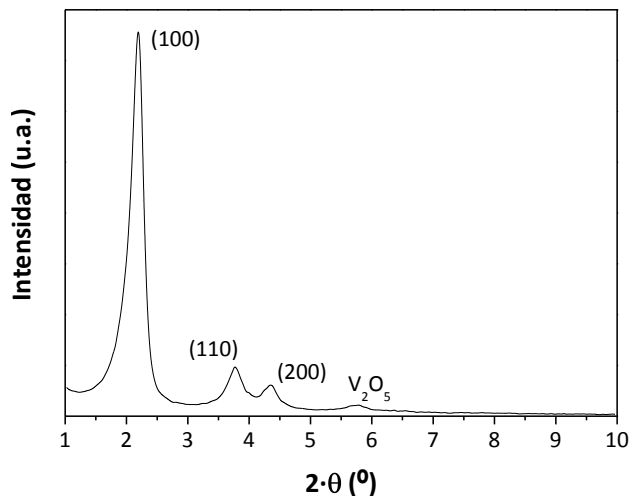
## I. Difracción de Rayos X (DRX)

El difractograma del zeotipo TS-1 (Figura 6.11) indica que este material posee una alta cristalinidad (94,2%), que se ha determinado por comparación del área de los picos situados a  $2\theta \approx 22-25^\circ$  con la de un zeotipo patrón de cristalinidad conocida (silicalita TZP-9022 con 95% de cristalinidad, proporcionada por Tricat Zeolites). En la Figura 6.11, se compara el difractograma de ambos materiales, observándose que poseen la estructura tipo MFI.



**Figura 6.11.-** Difractograma de la silicalita comercial TZP-9022 y del zeotipo TS-1 sintetizado en el laboratorio.

En el difractograma del material V-MCM-41 (Figura 6.12), se observan los picos de difracción característicos de este tipo de materiales: (100), (110) y (200), siendo el primer pico siempre el más intenso. Los otros dos picos están bien separados, lo que indica que la estructura tiene una gran ordenación, a pesar de no ser cristalina. Se observa también un cuarto pico de difracción, a  $5,8^\circ$ , que se debe a la presencia de  $V_2O_5$ , es decir, vanadio extra-red [Shetti y col., 2006].



**Figura 6.12.-** Difractograma de bajo ángulo del material V-MCM-41.

No se muestran los resultados del análisis DRX del xerogel  $SiO_2-V_2O_5$  porque no presenta ningún pico de difracción, sólo un halo amorfo. Esto se debe a que no es un material cristalino y su estructura no es ordenada.

## II. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

El análisis FRX del zeotipo TS-1 (Tabla 6.3) indica que dicho material posee una relación molar Si/Ti de 57,0. Esto supone una incorporación en la estructura del zeotipo del 84,7% del Ti inicial, puesto que la mezcla de los precursores de Si (TEOS) y Ti (TNBT) utilizados en la síntesis tenía una relación molar Si/Ti de 67,3.

La relación molar Si/V del xerogel  $SiO_2-V_2O_5$  es similar a la relación teórica añadida durante su preparación, mientras que la del material V-MCM-41 (41,5) es un 72,1% inferior a la teórica (148,6). Esto sugiere que parte del vanadio utilizado en la preparación del material V-MCM-41 permanece disuelto en el medio de síntesis tras la etapa de cristalización.

Finalmente, se observa que el proceso de extracción de vanadio al que ha sido sometido el material V-MCM-41 conlleva una pérdida de metal de un 97,8%. Esto hace suponer que el vanadio no estaba bien incorporado en la matriz silíceo o que su estabilidad en la red es baja, posiblemente debido al mayor tamaño de este catión comparado con el del silicio (Tabla 6.4).

**Tabla 6.3.-** Composición química másica de los catalizadores ensayados con el metal incorporado en la estructura.

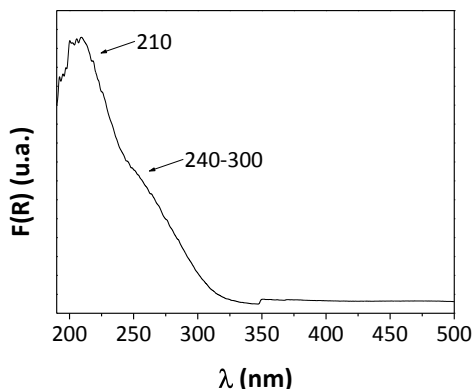
| Elemento | Contenido (% <sub>peso</sub> ) |   |          |           |
|----------|--------------------------------|---|----------|-----------|
|          | TS-1                           | Xerogel SiO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | V-MCM-41 | VE-MCM-41 |
| Al       | 0,03                           | -   | -        | -         |
| Ca       | 0,06                           | 0,01  | 0,01     | 0,01      |
| Cl       | -                              | 0,02  | -        | -         |
| Cu       | 0,01                           | -   | -        | -         |
| Fe       | 0,02                           | -   | -        | -         |
| K        | 0,97                           | -   | -        | -         |
| Na       | 0,11                           | -   | -        | -         |
| O        | 52,49                          | 53,61   | 52,92    | 53,26     |
| P        | 0,15                           | 0,01  | -        | -         |
| Si       | 44,82                          | 44,65   | 45,10    | 46,69     |
| Ti       | 1,34                           | -   | -        | -         |
| V        | -                              | 1,70  | 1,97     | 0,04      |

**Tabla 6.4.-** Comparación del radio iónico del silicio y del vanadio [Web WEBELEMNTS, 2013].

| Metal   | Nº Coordinación | Geometría   | Radio Iónico (pm) |
|---------|-----------------|-------------|-------------------|
| Si (IV) | 4               | Tetraédrica | 40                |
|         | 6               | Octaédrica  | 54                |
| V (V)   | 4               | Tetraédrica | 50                |
|         | 6               | Octaédrica  | 68                |

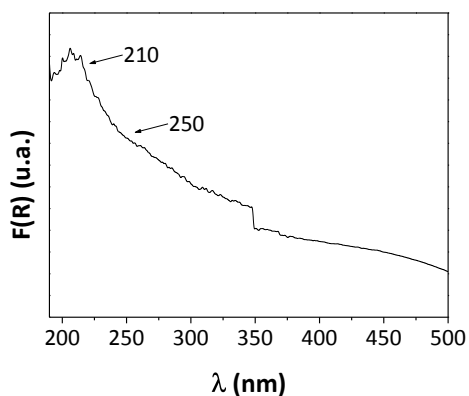
### III. Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis RD)

En la Figura 6.13, se muestra el espectro UV-Vis del zeotipo TS-1. En él, se aprecia una fuerte banda de absorción con máximo en torno a 210 nm, lo que confirma la incorporación de los átomos de Ti en posiciones tetraédricas de la red [Vayssilov G.N., 1997]. La absorción en el intervalo 210-300 nm denota la existencia de Ti incorporado con coordinación octaédrica, típica de materiales amorfos de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> [Geobaldo y col., 1992; Serrano y col., 1995; Serrano y col., 1996b]. Finalmente, la ausencia de absorción a 330 nm, asociada con fases de TiO<sub>2</sub> extra-red, permite descartar su existencia en el material analizado [Geobaldo y col., 1992; Vayssilov G.N., 1997]. El pequeño pico que aparece en torno a 350 nm se debe al ruido generado por el espectrofotómetro empleado al cambiar la lámpara de luz visible por la de luz ultravioleta. Este pico se ha observado en el espectro UV-Vis de todos los materiales analizados en el presente trabajo.

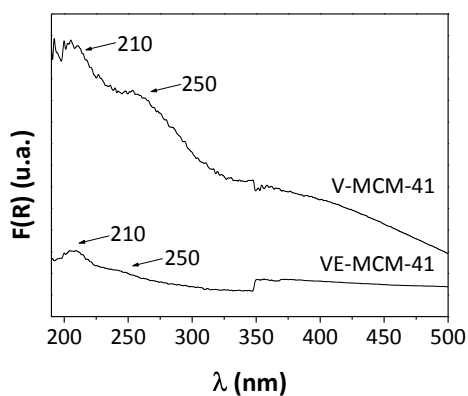


**Figura 6.13.-** Espectro UV-Vis RD del zeotipo TS-1.

En el espectro UV-Vis de todos los materiales con vanadio analizados (Figuras 6.14 y 6.15), se observa la presencia de bandas de absorción a 210 y 250 nm, aproximadamente, características de átomos de  $V^{5+}$  incorporados en una matriz silíceica en posiciones tetraédricas. La intensidad de estas bandas está directamente relacionada con el contenido de este tipo de átomos [Chao y col., 1997; Dzwigaj S. y col., 2000; Phiriyawirut y col., 2005], lo que explica la menor intensidad de las bandas del material VE-MCM-41 en comparación con las del V-MCM-41 (Figura 6.15). En ningún caso, aparecen las bandas correspondientes a  $V^{5+}$  octaédrico (380 nm),  $V^{5+}$  en coordinación de pirámide cuadrada (415 nm), ni a los enlaces V-O-V (> 400 nm) [Centi y col., 1992; Kornatowski y col., 1994].



**Figura 6.14.-** Espectro UV-Vis RD del xerogel  $SiO_2-V_2O_5$ .



**Figura 6.15.-** Espectro UV-Vis RD de los materiales V-MCM-41 y VE-MCM-41.

#### IV. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las microfotografías SEM del zeotipo TS-1 (Figura 6.16) muestran que está formado por cristales cúbicos con un tamaño regular (600-900 nm) y sin partes amorfas.

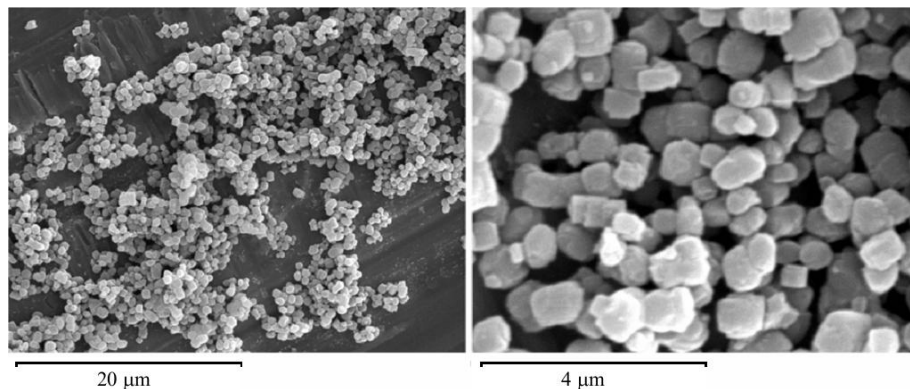


Figura 6.16.- Microfotografías SEM del zeotipo TS-1.

#### 6.2.2. Síntesis del zeotipo VS-1

Se ha sintetizado el material VS-1 siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 4.2.4, empleando distintos tipos de calefacción. Se ha estudiado la influencia de la masa de xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ , de la concentración de iones  $\text{TPA}^+$  y  $\text{OH}^-$  en la disolución del promotor, del contenido en vanadio del xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ , de la relación másica  $\text{TPAOH/xerogel}$ , de la temperatura y del tiempo de síntesis, a fin de obtener un material más cristalino y con mayor contenido en V.

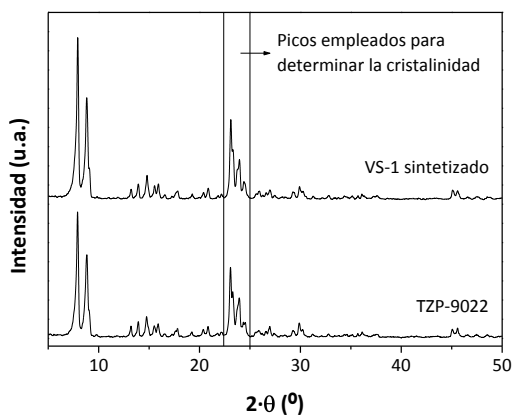
Tras la calcinación, los materiales preparados son de color blanco, pero se vuelven amarillos en contacto con aire a temperatura ambiente. Al igual que en el caso del material V-MCM-41, esto se ha relacionado con la presencia de V extra-red [Centi y col., 1992; Hari Prasad Rao y col., 1992; Sanz Martín, 2002; Serrano y col., 1999; Shetti y col., 2006], aunque en esta ocasión, su eliminación no ha sido objeto de la presente investigación.

Los materiales sintetizados en el presente trabajo han sido caracterizados mediante las técnicas que se indican en la Tabla 6.5.

**Tabla 6.5.-** Técnicas de caracterización aplicadas.

| Técnica de caracterización                                   | Propiedades determinadas                      |
|--|---|
| Difracción de rayos X (DRX)                                  | Estructura y cristalinidad                    |
| Fluorescencia de rayos X (FRX)                               | Composición química másica en vanadio         |
| Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis RD)    | Coordinación de los átomos de V superficiales |
| Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) | Identificación de grupos superficiales        |
| Microscopía electrónica de barrido (SEM)                     | Morfología                                    |

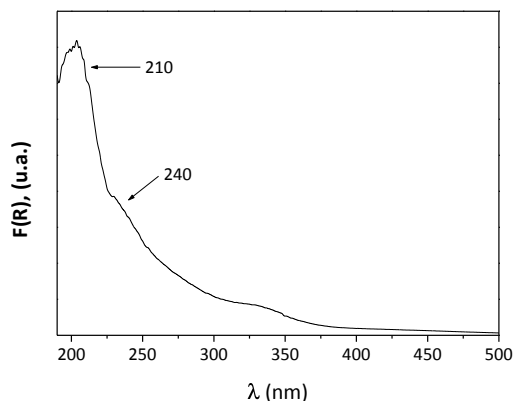
Se ha determinado la cristalinidad de los materiales preparados por comparación con un zeotipo patrón de cristalinidad conocida (silicalita TZP-9022 con 95% de cristalinidad, proporcionada por Tricat Zeolites), de la misma manera que para el zeotipo TS-1. A modo de ejemplo, en la Figura 6.17 se compara el difractograma del patrón empleado con el de uno de los materiales sintetizados. Se observa que ambas muestras son altamente cristalinas y poseen la estructura tipo MFI característica de estos materiales.



**Figura 6.17.-** Difractograma de la silicalita comercial TZP-9022 y de uno de los zeotipos VS-1 sintetizados en el laboratorio.

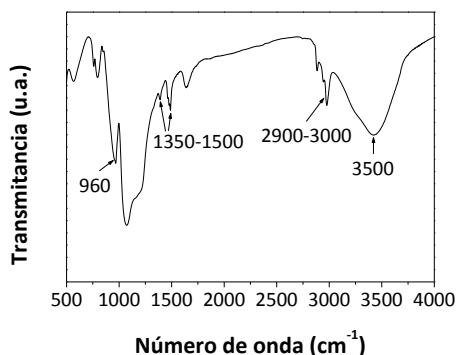
El estado del vanadio en la matriz silícea de los materiales sintetizados se ha evaluado mediante espectroscopía UV-Vis RD. En la Figura 6.18, se muestra a modo de ejemplo el espectro obtenido en el análisis de uno de los zeotipos preparados. Los resultados son similares a los obtenidos en el análisis del xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  (Figura 6.14), de los materiales V-MCM-41 y VE-MCM-41 (Figura 6.15), así como de los demás zeotipos VS-1 sintetizados. Se observa la presencia de bandas de absorción a 210 y 240 nm, que

corresponden a átomos de  $V^{5+}$  incorporados en una matriz silícea en posiciones tetraédricas [Chao y col., 1997; Dzwigaj S. y col., 2000; Phiriyawirut y col., 2005]. No se observan las bandas de absorción características de  $V^{5+}$  octaédrico (380 nm), de  $V^{5+}$  en coordinación de pirámide cuadrada (415 nm), ni de los enlaces V-O-V ( $> 400$  nm) [Centi y col., 1992; Kornatowski y col., 1994].

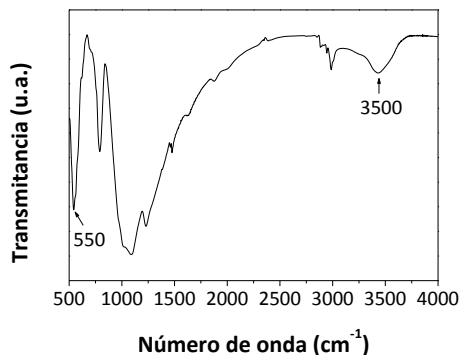


**Figura 6.18.-** Espectro UV-Vis RD de uno de los zeotipos VS-1 sintetizados en el laboratorio.

La química superficial de los materiales sintetizados se ha estudiado mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. A modo de ejemplo, en las siguientes figuras se muestra el espectro obtenido en el análisis de un xerogel  $SiO_2-V_2O_5$  y del zeotipo VS-1 preparado a partir de él. Similares resultados se han encontrado en el análisis del resto de materiales sintetizados.



**Figura 6.19.-** Espectro FTIR de un xerogel  $SiO_2-V_2O_5$ .



**Figura 6.20.-** Espectro FTIR del zeotipo VS-1 sintetizado a partir del xerogel  $SiO_2-V_2O_5$  anterior.

En el espectro FTIR correspondiente al xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  (Figura 6.19) aparecen unas bandas de absorción entre  $1350$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  debidas a enlaces entre átomos de  $\text{V}^{5+}$  tetraédricos e iones  $\text{TPA}^+$  o  $\text{NH}_4^+$ . También se observan otros picos debidos al promotor de la estructura MFI empleado, concretamente a los enlaces C–H del TPAOH ( $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ) [Sanz Martín, 2002].

La banda de absorción que aparece a  $960\text{ cm}^{-1}$  es indicativa de la incorporación de átomos de vanadio en coordinación tetraédrica dentro de una matriz silíceica [Centi y col., 1992; Du y col., 1997; Higashimoto y col., 2001; Kornatowski y col., 1996; Sen y col., 1995]. Esta banda no aparece en el espectro FTIR del zeotipo VS-1 (Figura 6.20) debido al bajo contenido en vanadio de este material en comparación con el xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  de partida. Esto se debe a que los átomos de vanadio, que inicialmente se encontraban anclados en la matriz amorfa del xerogel, se extraen durante el proceso de cristalización debido a su mayor tamaño en comparación con el del silicio (Tabla 6.4), lo que genera defectos internos en la estructura de la zeolita. Estos defectos son los responsables de la banda de absorción que se observa en torno a  $3500\text{ cm}^{-1}$  [Camacho Parejo, 1999; Sanz Martín, 2002], que también puede asignarse a la presencia de grupos hidroxilo y/o moléculas de agua coordinadas con los átomos de  $\text{V}^{5+}$  [Camacho Parejo, 1999; Hu y col., 2011; Pretsch y col., 1998; Sanz Martín, 2002]. Esto explica la mayor intensidad de esta banda en el espectro del xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  (Figura 6.19) en comparación con la correspondiente al zeotipo VS-1 (Figura 6.20), pues el xerogel no fue calcinado antes de su análisis.

Por último, la banda de absorción a  $550\text{ cm}^{-1}$  del espectro FTIR del zeotipo VS-1 (Figura 6.20) es característica de la estructura tipo MFI de este material [Sanz Martín, 2002; Serrano y col., 1999].

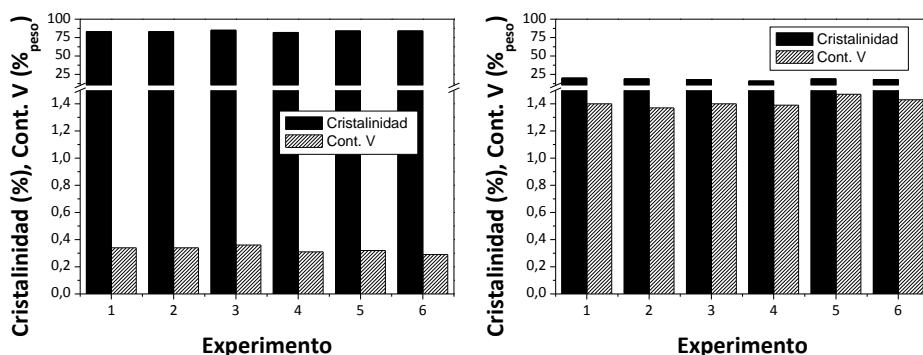
A continuación, se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la síntesis del zeotipo VS-1.

## **I. Síntesis en estufa convencional**

### *i. Reproducibilidad de las síntesis*

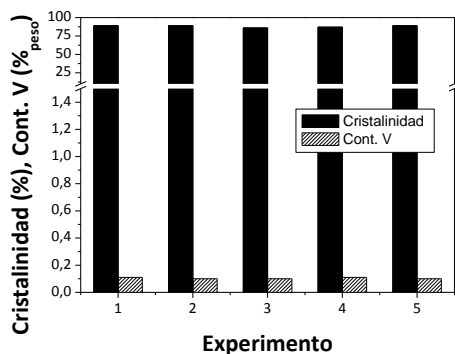
Se ha evaluado la reproducibilidad de la síntesis del zeotipo VS-1 en estufa convencional. Las condiciones experimentales empleadas y los

resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.15 del Apéndice. En las Figuras 6.21.a a 6.21.c, se resumen los resultados de estos estudios.



a) Relación másica TPAOH/xerogel: 1,0,  $C_{TPA^+}$ : 0,40 M y  $C_{OH^-}$ : 0,60 M.

b) Relación másica TPAOH/xerogel: 1,0,  $C_{TPA^+}$ : 0,50 M y  $C_{OH^-}$ : 0,25 M.



c) Relación másica TPAOH/xerogel: 1,9,  $C_{TPA^+}$ : 0,50 M y  $C_{OH^-}$ : 0,25 M.

**Figura 6.21.-** Reproducibilidad de la síntesis del zeotipo VS-1 en estufa convencional.

Se ha determinado un error relativo en torno al 6% para la cristalinidad y el contenido en vanadio del zeotipo VS-1.

## ii. Primeros ensayos

En la Tabla 6.6, se resumen las condiciones experimentales empleadas y las propiedades de los zeotipos VS-1 preparados en los primeros ensayos en estufa convencional.

En la primera síntesis, se obtuvo un material (VS-1(C1)) con una cristalinidad muy alta (93%), pero con una baja incorporación de vanadio (0,09%<sub>peso</sub>). Por ello, se procedió a variar la concentración del promotor de la

estructura MFI (tanto del catión  $\text{TPA}^+$  como del anión  $\text{OH}^-$ ) con el objetivo de mejorar la incorporación del metal.

Se observa que al disminuir la concentración de TPAOH de 1,00 a 0,50 M, aumenta ligeramente el contenido en V del zeotipo obtenido (0,14%<sub>peso</sub> en VS-1(C2)) sin que se modifique su cristalinidad. Sin embargo, con una concentración inferior del promotor (0,40 M en VS-1(C3)) se retrasa considerablemente la cristalización, por lo que disminuye notablemente la cristalinidad del material preparado (64%) a pesar de haberse aumentado el tiempo de síntesis de 72 a 120 h. También se obtiene un descenso importante de cristalinidad al disminuir la basicidad del medio (zeotipos VS-1(C4) a VS-1(C9)).

En cuanto a la incorporación de vanadio, se observa que aumenta al disminuir la cristalinidad del material preparado, lo que sugiere que se extrae de la matriz silíceas durante el proceso de cristalización, tal y como se ha comentado anteriormente.

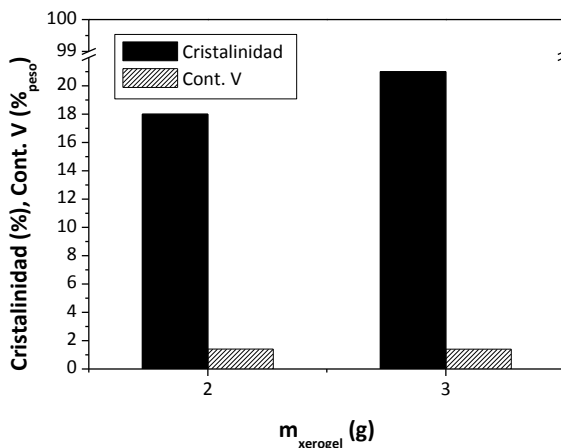
**Tabla 6.6.-** Primeros ensayos de síntesis del zeotipo VS-1 en estufa convencional.

| Condiciones de síntesis         |                |  |                                  |                   |                              |
|---------------------------------|----------------|--|----------------------------------|-------------------|------------------------------|
| TPAOH/xerogel                   | 1,0            | $T_{\text{síntesis}} (^{\circ}\text{C})$ |                                  | 170               |                              |
| $m_{\text{xerogel}} (\text{g})$ | 2,000          | Cont. V xerogel (% <sub>peso</sub> )     |                                  | 1,70              |                              |
| Material                        | C (M)          |  | $t_{\text{síntesis}} (\text{h})$ | Cristalinidad (%) | Cont. V (% <sub>peso</sub> ) |
|                                 | $\text{TPA}^+$ | $\text{OH}^-$                            |                                  |                   |                              |
| VS-1(C1)                        | 1,00           | 1,00                                     | 72                               | 93                | 0,09                         |
| VS-1(C2)                        | 0,50           | 0,50                                     | 72                               | 97                | 0,14                         |
| VS-1(C3)                        | 0,40           | 0,40                                     | 120                              | 64                | 0,50                         |
| VS-1(C4)                        |                |  |                                  | 20                | 1,40                         |
| VS-1(C5)                        |                |  |                                  | 19                | 1,37                         |
| VS-1(C6)                        | 0,50           | 0,25                                     | 120                              | 18                | 1,40                         |
| VS-1(C7)                        |                |  |                                  | 16                | 1,39                         |
| VS-1(C8)                        |                |  |                                  | 19                | 1,47                         |
| VS-1(C9)                        |                |  |                                  | 18                | 1,43                         |

### iii. Influencia de la masa de xerogel $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$

Se han llevado a cabo síntesis del zeotipo VS-1 en estufa convencional empleando distinta cantidad de xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  con el fin de estudiar el efecto de esta variable en la cristalinidad y el contenido en V del material sintetizado. Las condiciones experimentales empleadas y los resultados

obtenidos se detallan en la Tabla 9.16 del Apéndice. En la Figura 6.22, se resumen las propiedades de los materiales preparados.



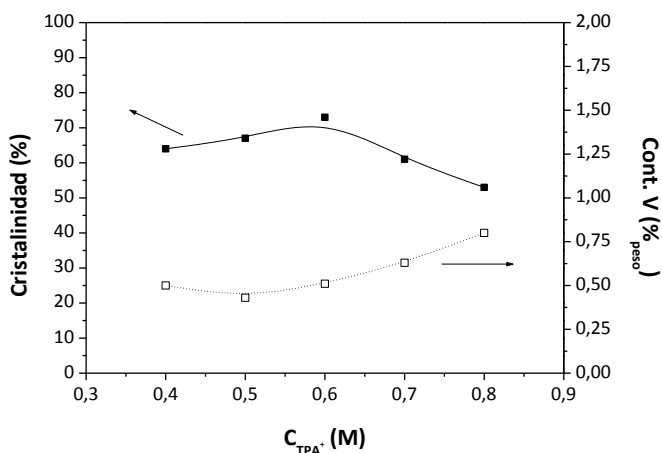
**Figura 6.22.-** Influencia de la masa de xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  en la cristalinidad y el contenido en V del zeotipo VS-1 sintetizado en estufa convencional.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la masa de xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  empleada no influye en el contenido en V del zeotipo VS-1 sintetizado. Sin embargo, el aumento de la masa de xerogel parece mejorar la cristalinidad del material preparado, si bien el incremento obtenido en la cristalinidad se encuentra dentro del error experimental.

Puesto que el aumento en la cristalinidad del zeotipo VS-1 con la masa de xerogel no es significativo, se ha empleado la menor masa de xerogel de las estudiadas para el resto de las síntesis, ya que supone un menor consumo de reactivos.

#### *iv. Influencia de la concentración de iones $\text{TPA}^+$*

Se ha estudiado el efecto de la concentración de cationes  $\text{TPA}^+$  en la disolución promotora de la estructura MFI en la síntesis del zeotipo VS-1 en estufa convencional. Puesto que el TPAOH es la fuente tanto de los cationes  $\text{TPA}^+$  como de los aniones  $\text{OH}^-$ , los experimentos se han llevado a cabo incrementando la concentración de  $\text{TPA}^+$  por medio de bromuro de tetrapropilamonio (TPABr). Las condiciones experimentales empleadas y las propiedades de los materiales sintetizados se indican en la Tabla 9.17 del Apéndice. En la Figura 6.23, se resumen los resultados obtenidos de cristalinidad y contenido en V.



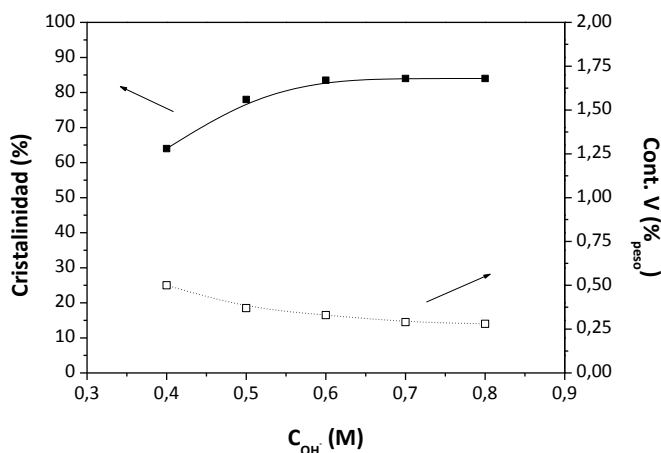
**Figura 6.23.-** Influencia de la concentración de iones  $TPA^+$  en la cristalinidad y el contenido en V del zeotipo VS-1 sintetizado en estufa convencional.

Los resultados muestran un ligero aumento de la cristalinidad de las muestras con la concentración de cationes  $TPA^+$  hasta alcanzarse un valor máximo en torno al 73% ( $C_{TPA^+}$ : 0,6 M). A partir de dicho valor, la cristalinidad disminuye. Esto puede atribuirse a la descomposición de los iones  $TPA^+$  durante el proceso de cristalización debido a la elevada cantidad de agente director de estructura empleada.

En cuanto a la incorporación de vanadio, se observa que aumenta significativamente (57%) en el intervalo de concentraciones de  $TPA^+$  más elevado (0,6-0,8 M), coincidiendo con el descenso de la cristalinidad de las muestras. Como ya se ha comentado anteriormente, esto hace suponer que los átomos de vanadio, que se encontraban anclados en la matriz amorfa del xerogel  $SiO_2-V_2O_5$ , se extraen durante el transcurso de la cristalización, dando lugar a la generación de defectos.

#### v. Influencia de la concentración de iones $OH^-$

Se ha empleado hidróxido amónico para aumentar la concentración de aniones  $OH^-$  en la disolución promotora de la estructura MFI y estudiar su efecto en la cristalinidad y el contenido en V del zeotipo VS-1 sintetizado en estufa convencional. Las condiciones experimentales empleadas y las propiedades de los materiales preparados se muestran en la Tabla 9.18 del Apéndice. En la Figura 6.24, se resumen los resultados de estos experimentos.



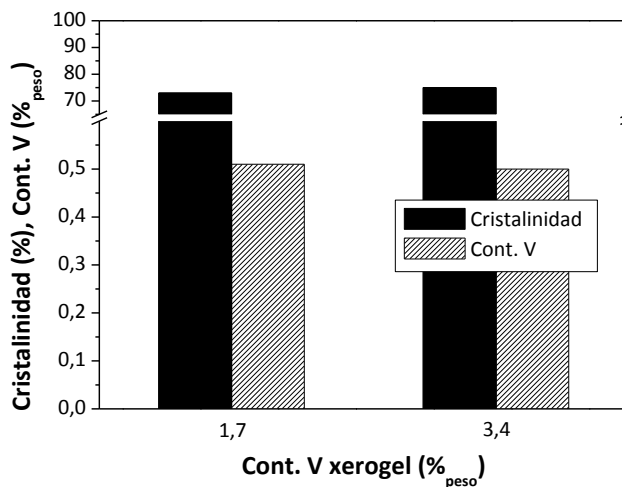
**Figura 6.24.-** Influencia de la concentración de iones  $OH^-$  en la cristalinidad y el contenido en V del zeotipo VS-1 sintetizado en estufa convencional.

Se observa un notable aumento de la cristalinidad de las muestras al incrementar la concentración de aniones  $OH^-$  en la disolución promotora. Esto parece indicar que la basicidad del medio de síntesis podría favorecer la formación de los cristales de VS-1 [Serrano y col., 1996a]. Sin embargo, cuanto mayor es la concentración de  $OH^-$ , menor es la cantidad de vanadio que permanece incorporado en la estructura zeolítica, ya que, como se ha comentado anteriormente, parece existir una correlación inversa entre la cristalinidad y el contenido en V.

La cristalinidad alcanza un valor límite a partir de la concentración de  $OH^-$  de 0,6 M (en torno al 84%). El contenido en V, en cambio, disminuye continuamente al aumentar la basicidad del medio de síntesis, lo que sugiere que la concentración de  $OH^-$  influye negativamente en él.

#### vi. Influencia del contenido en V del xerogel $SiO_2-V_2O_5$

Se han preparado xerogeles  $SiO_2-V_2O_5$  con distinto contenido en V con el fin de estudiar su efecto en la síntesis del zeotipo VS-1 en estufa convencional. Las condiciones experimentales empleadas y los resultados obtenidos se indican en la Tabla 9.19 del Apéndice. En la Figura 6.25, se muestra la relación entre el contenido en V del xerogel de partida y la cristalinidad y el contenido en V del material sintetizado a partir de él.

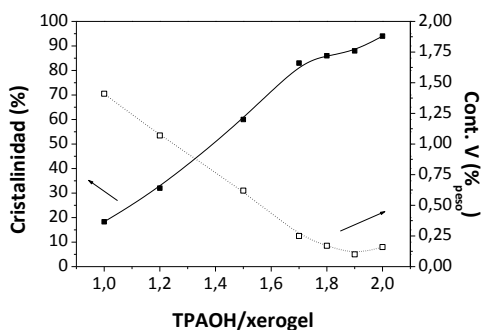


**Figura 6.25.-** Influencia del contenido en V del xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  en la cristalinidad y el contenido en V del zeotipo VS-1 sintetizado en estufa convencional.

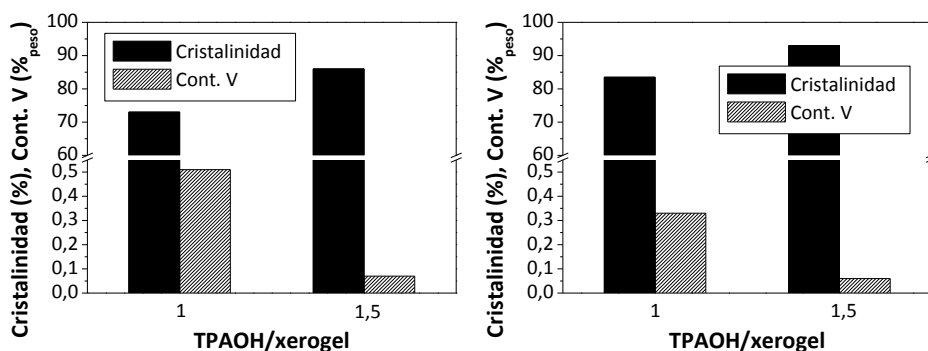
De acuerdo con los resultados obtenidos, el contenido en V del xerogel de partida no parece influir en la cristalinidad de los materiales sintetizados ni en su contenido en V. Esto confirma la existencia de un límite en la incorporación de vanadio que podría estar relacionado con la distorsión que provocan los átomos de este metal al insertarse en la red cristalina de la zeolita, pues su tamaño es mayor al del silicio (Tabla 6.4).

*vii. Influencia de la relación másica TPAOH/xerogel*

Se ha estudiado el efecto de la relación másica TPAOH/xerogel en la síntesis del zeotipo VS-1 en estufa convencional. En la Tabla 9.20 del Apéndice, se indican las condiciones experimentales utilizadas y las propiedades de los materiales preparados. En las Figuras 6.26.a a 6.26.c, se muestra el grado de cristalinidad y el contenido en V de los materiales sintetizados.



a)  $C_{TPA^+}$ : 0,50 M y  $C_{OH^-}$ : 0,25 M.



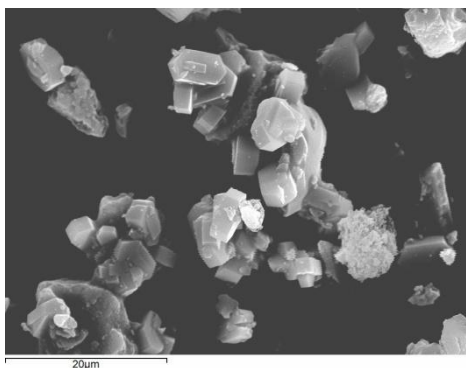
b)  $C_{TPA^+}$ : 0,60 M y  $C_{OH^-}$ : 0,40 M.

c)  $C_{TPA^+}$ : 0,40 M y  $C_{OH^-}$ : 0,60 M.

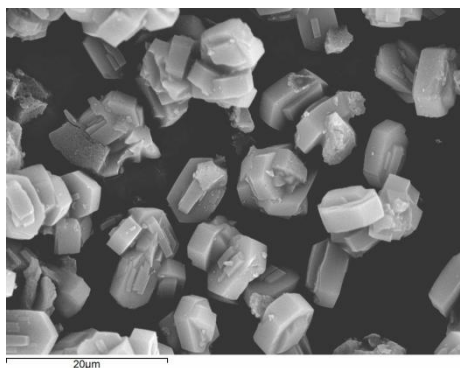
**Figura 6.26.-** Influencia de la relación mäsica TPAOH/xerogel en la cristalinidad y el contenido en V del zeolito VS-1 sintetizado en estufa convencional.

Al incrementar la relación mäsica TPAOH/xerogel, se observa un notable aumento de la cristalinidad de los materiales preparados debido a la mayor cantidad de agente promotor empleado. Simultáneamente, su contenido en V disminuye de forma considerable, pues como ya se ha explicado, éste no permanece totalmente retenido en la matriz silíceica al producirse la cristalización. Estos resultados son independientes de la cantidad de iones  $TPA^+$  y  $OH^-$  presentes en el medio de síntesis.

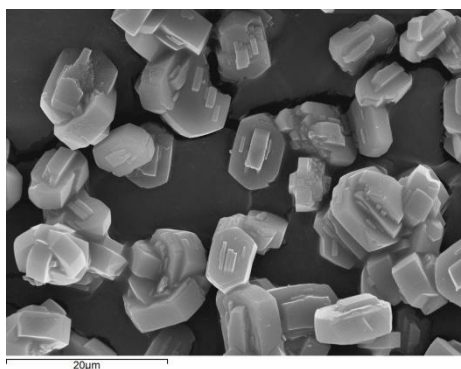
El aumento de la cristalinidad del zeolito VS-1 con la relación mäsica TPAOH/xerogel se ha comprobado también mediante el análisis de las muestras por microscopía electrónica de barrido. A modo de ejemplo, en las Figuras 6.27 a 6.29 se muestran microfotografías SEM de algunos de los materiales sintetizados.



**Figura 6.27.-** Microfotografía SEM del material VS-1(C6) (Cristalinidad: 18%).



**Figura 6.28.-** Microfotografía SEM del material VS-1(C26) (Cristalinidad: 60%).



**Figura 6.29.-** Microfotografía SEM del material VS-1(C34) (Cristalinidad: 94%).

En la Figura 6.27, se observa la presencia de pequeños cristales de VS-1 con forma de prisma hexagonal así como de xerogel amorfo  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ , ya que esta microfotografía pertenece a un material (VS-1(C6)) de baja cristalinidad (18%).

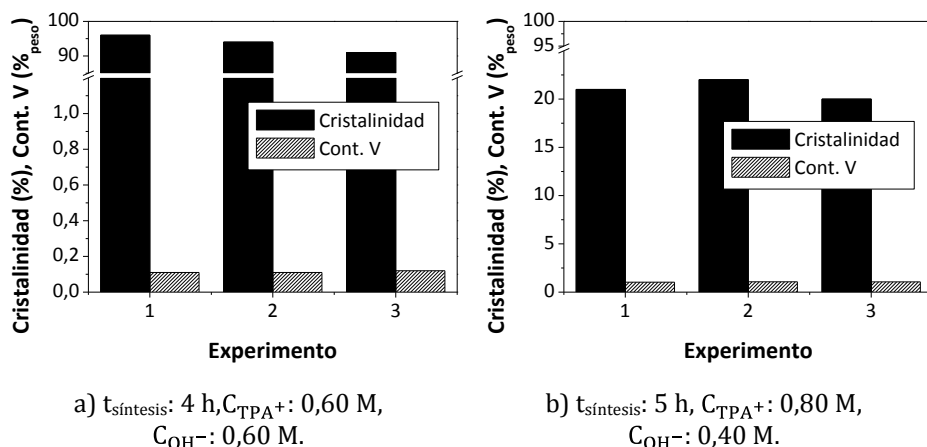
Al aumentar la cristalinidad de la muestra (Figuras 6.28 y 6.29), en las microfotografías SEM aparecen cristales de VS-1 cada vez más regulares y con menos partes amorfas.

## II. Síntesis mediante calefacción asistida por microondas

### i. Reproducibilidad de las síntesis

Se han repetido algunos experimentos de síntesis del zeotipo VS-1 mediante calefacción asistida por microondas con el fin de determinar su reproducibilidad. Las condiciones empleadas en dichos experimentos y las propiedades de los materiales preparados se detallan en la Tabla 9.21 del Apéndice. En las Figuras 6.30.a y 6.30.b, se muestran el grado de cristalinidad y el contenido en V de los materiales sintetizados.

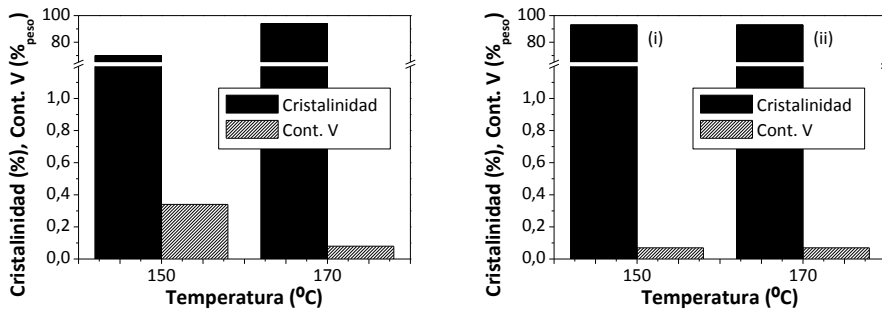
Se ha determinado un error relativo inferior al 3,5% para la cristalinidad y al 4% para el contenido en V. Esto indica una buena reproducibilidad de los resultados experimentales.



**Figura 6.30.-** Reproducibilidad de la cristalinidad y el contenido en V del zeotipo VS-1 sintetizado en horno microondas.

### ii. Influencia de la temperatura

Se ha estudiado el efecto de la temperatura en el grado de cristalinidad y el contenido en V del zeotipo VS-1 en horno microondas. En la Tabla 9.22 del Apéndice, se indican las condiciones experimentales empleadas y las propiedades de los materiales obtenidos. En las Figuras 6.31.a y 6.31.b, se resumen los resultados de este estudio.

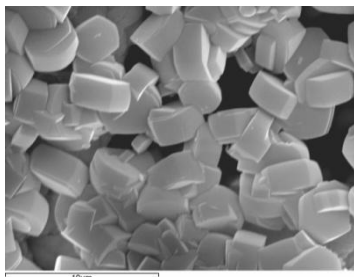


- a) TPAOH/xerogel: 1,0,  $C_{\text{TPA}^+}$ : 0,50 M,  $C_{\text{OH}^-}$ : 0,50 M y  $t_{\text{síntesis}}$ : 5 h.      b) TPAOH/xerogel: 1,5,  $C_{\text{TPA}^+}$ : 0,40 M,  $C_{\text{OH}^-}$ : 0,40 M y  $t_{\text{síntesis}}$ : 12 (i), 5 (ii) h.

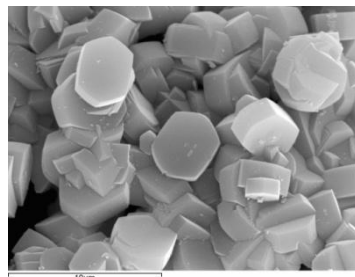
**Figura 6.31.-** Influencia de la temperatura en la cristalinidad y el contenido en V del zeotipo VS-1 sintetizado en horno microondas.

Lógicamente, al aumentar la temperatura se acelera el proceso, obteniéndose un material más cristalino a 170°C que a 150°C para el mismo tiempo de síntesis (Figura 6.31a). Este aumento en la cristalinidad, va acompañado de un descenso en el contenido en V porque se extrae de la matriz silíceá durante la cristalización, de acuerdo con lo comentado anteriormente. Esto hace necesario aumentar el tiempo de síntesis cuando el proceso se lleva a cabo a 150°C para preparar un material de cristalinidad y contenido en V similar al del obtenido a 170°C (Figura 6.31b).

Se ha observado también que al incrementar la temperatura de síntesis, aumenta el tamaño de partícula obtenido (Figuras 6.32 y 6.33). Esto se debe al aumento de la relación entre la velocidad de crecimiento de los cristales y la velocidad de nucleación, lo que provoca que los núcleos formados en las primeras etapas del proceso de cristalización crezcan rápidamente y se obtengan pocos cristales, pero de mayor tamaño; al contrario de lo que ocurre al disminuir la temperatura [Sanz Martín, 2002].



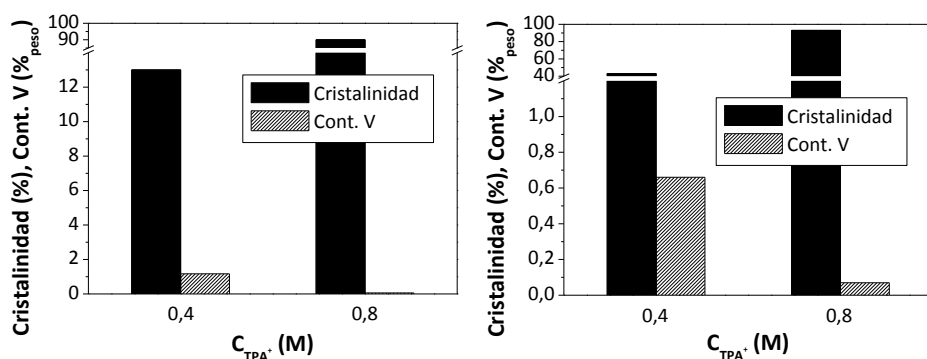
**Figura 6.32.-** Microfotografía SEM del material VS-1(M1) ( $T_{\text{síntesis}}$ : 150°C).



**Figura 6.33.-** Microfotografía SEM del material VS-1(M2) ( $T_{\text{síntesis}}$ : 170°C).

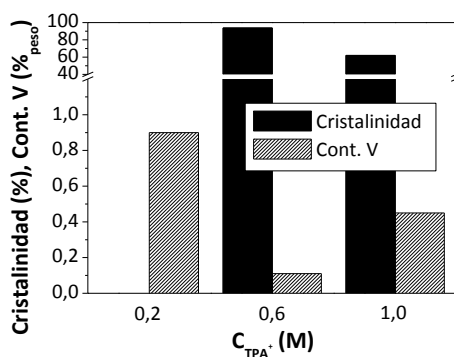
### iii. Influencia de la concentración de iones TPA<sup>+</sup>

Se han llevado a cabo experimentos variando la concentración de iones TPA<sup>+</sup> en la disolución promotora de la estructura MFI para estudiar su efecto en la cristalinidad y el contenido en V del zeotipo VS-1 sintetizado en horno microondas. Las condiciones de operación empleadas y las propiedades de los materiales sintetizados se indican en la Tabla 9.23 del Apéndice. En la Figura 6.34, se representan gráficamente los resultados obtenidos.



a) t<sub>síntesis</sub>: 3 h y C<sub>OH<sup>-</sup></sub>: 0,80 M.

b) t<sub>síntesis</sub>: 5 h y C<sub>OH<sup>-</sup></sub>: 0,80 M.



c) t<sub>síntesis</sub>: 4 h y C<sub>OH<sup>-</sup></sub>: 0,60 M.

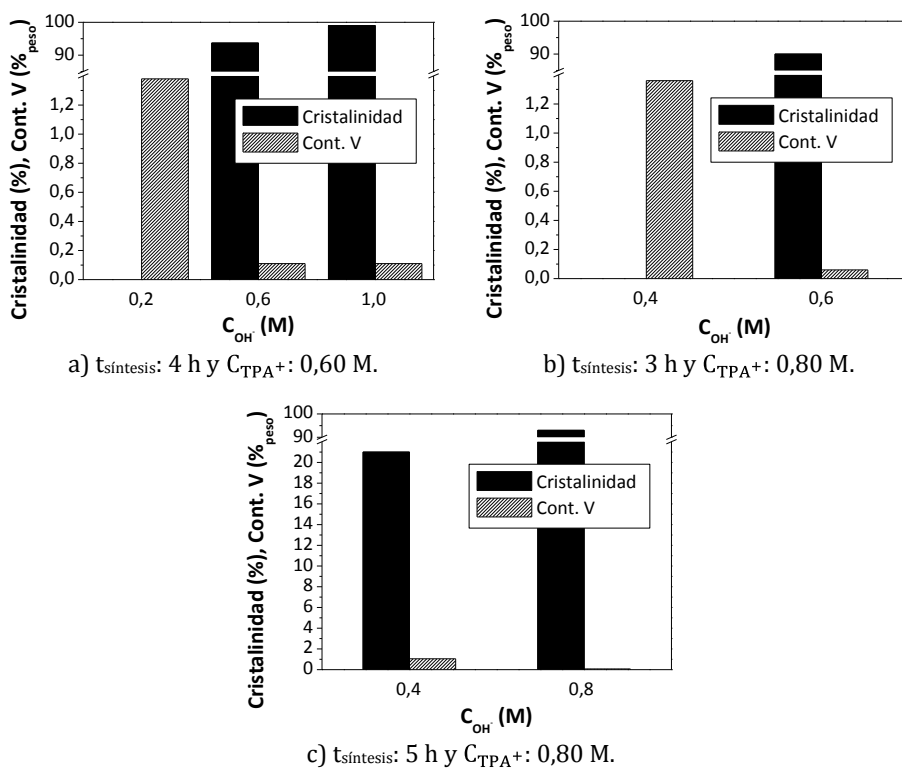
**Figura 6.34.-** Influencia de la concentración de iones TPA<sup>+</sup> en la cristalinidad y el contenido en V del zeotipo VS-1 sintetizado en horno microondas.

En las Figuras 6.34.a y 6.34.b, se observa un aumento de la cristalinidad con la concentración de iones TPA<sup>+</sup>, por ser éste el agente director de la estructura MFI. Simultáneamente, se produce un descenso en el contenido en V del zeotipo preparado, debido a su extracción de la matriz silícea durante la cristalización.

En la Figura 6.34.c, se comparan los resultados obtenidos al emplear más concentraciones de TPA<sup>+</sup> distintas, lo que ha permitido apreciar la existencia de un máximo en la cristalinidad en torno al 93%, que coincide con un mínimo en el contenido en V del 0,11%<sub>peso</sub> (C<sub>TPA<sup>+</sup></sub>: 0,6 M). Esto está de acuerdo con lo obtenido al llevar a cabo la síntesis en estufa convencional, donde se relacionó la disminución del contenido en V en la estructura MFI con el mayor tamaño de este metal comparado con el del silicio.

*iv. Influencia de la concentración de iones OH<sup>-</sup>*

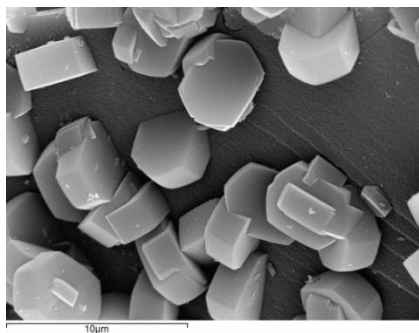
Se ha evaluado la influencia de la concentración de iones OH<sup>-</sup> en la disolución promotora de la estructura MFI en la cristalinidad y el contenido en V del zeotipo VS-1 sintetizado en horno microondas. Las condiciones en las que se han realizado estos experimentos y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.24 del Apéndice. En las Figuras 6.35.a a 6.35.c se representan gráficamente dichos resultados.



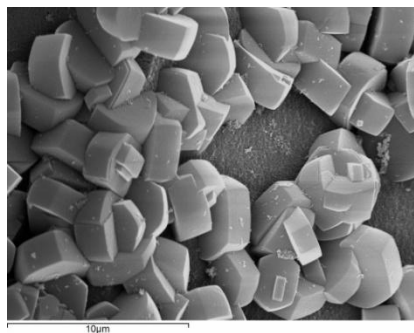
**Figura 6.35.-** Influencia de la concentración de iones OH<sup>-</sup> en la cristalinidad y el contenido en V del zeotipo VS-1 sintetizado en horno microondas.

De la misma manera que en las síntesis realizadas en horno convencional, la cristalinidad del material preparado aumenta al hacerlo la basicidad del medio de síntesis, ya que ésta podría favorecer la formación de los cristales de VS-1 [Serrano y col., 1996a]. Simultáneamente, disminuye su contenido en V.

El aumento de la basicidad del medio de síntesis también conlleva la formación de cristales ligeramente más pequeños [Sanz Martín, 2002; Serrano y col., 1999], como demuestran las microfotografías SEM que se presentan a continuación. De aquí se deduce que esta variable favorece la etapa de nucleación de los cristales al favorecer la reactividad del medio de síntesis, de acuerdo a lo observado en la síntesis del zeotipo TS-1 [Uguina y col., 1995a].



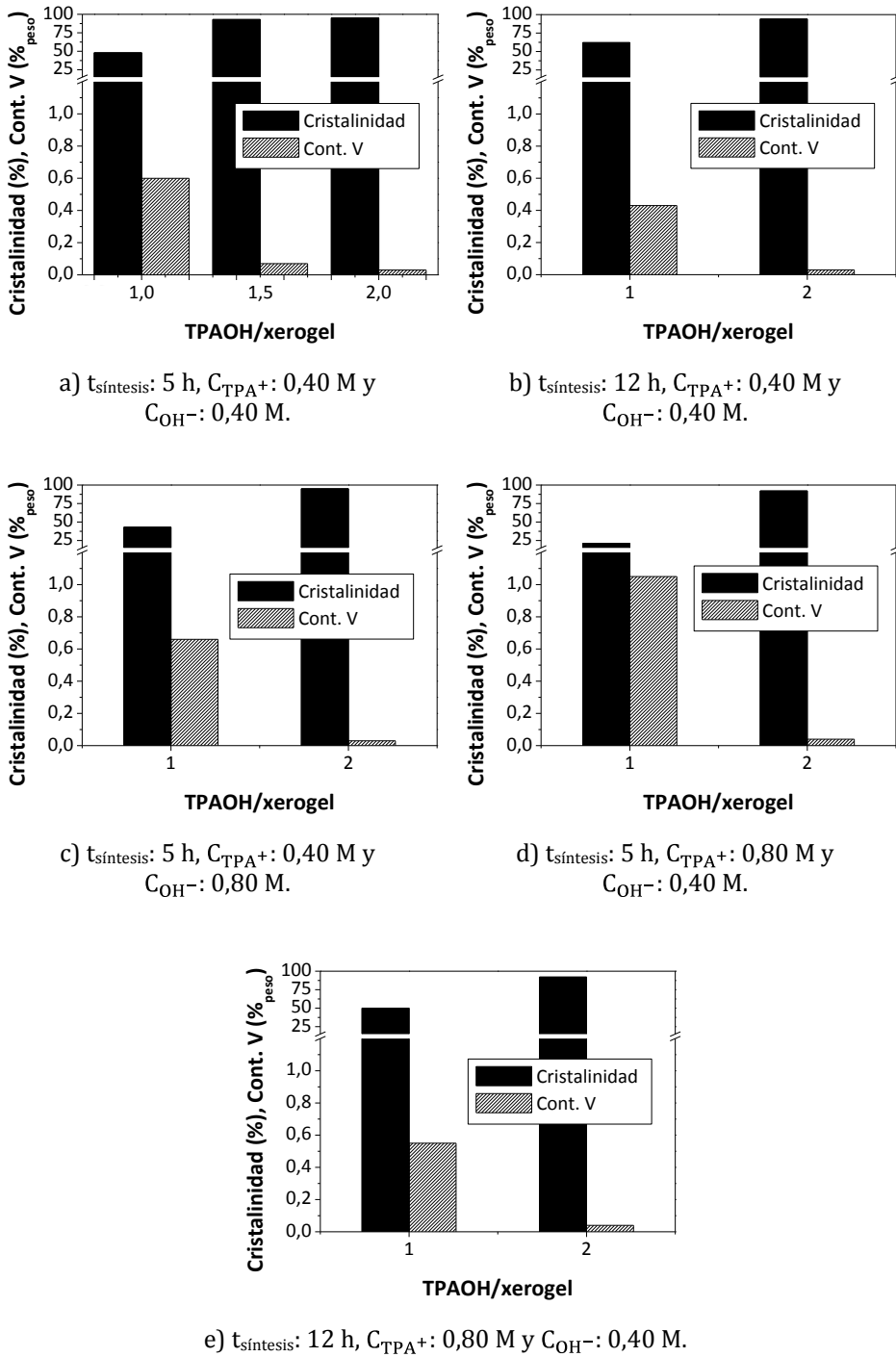
**Figura 6.36.-** Microfotografía SEM del material VS-1(M7) ( $C_{OH^-}$ : 0,60 M).



**Figura 6.37.-** Microfotografía SEM del material VS-1(M15) ( $C_{OH^-}$ : 1,00 M).

*v. Influencia de la relación másica TPAOH/xerogel*

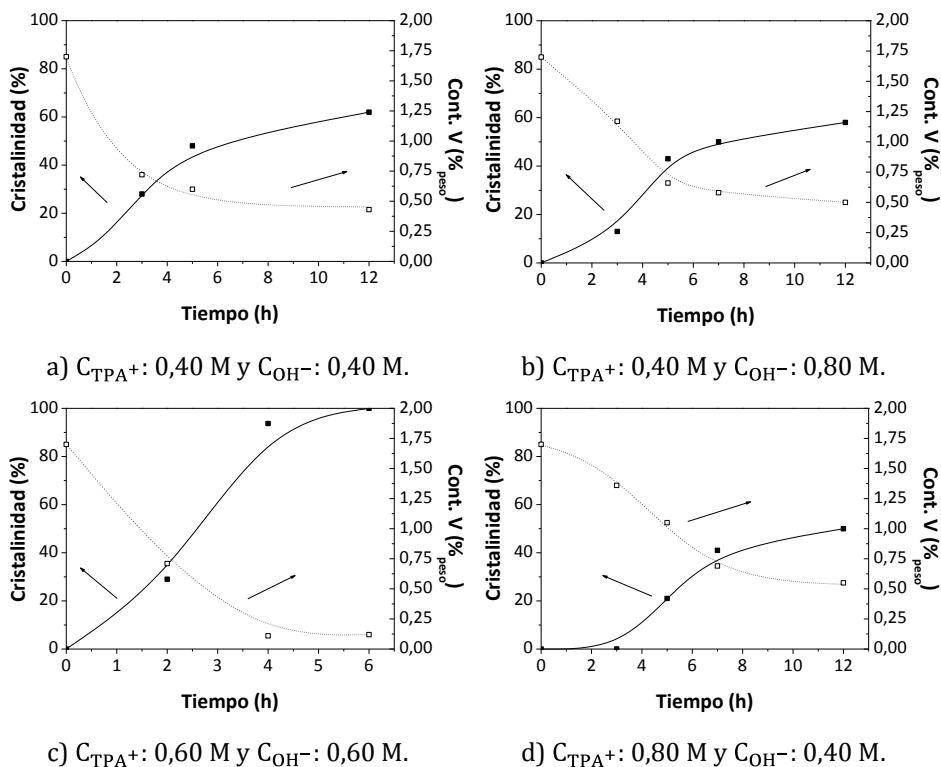
Se ha analizado el efecto de la variación de la relación másica TPAOH/xerogel en la cristalinidad y el contenido en V del zeotipo VS-1 sintetizado en horno microondas. En la Tabla 9.25 del Apéndice, se indican las condiciones experimentales empleadas así como los resultados obtenidos, que son análogos a los comentados en la síntesis del zeotipo VS-1 mediante calefacción en horno convencional. En las Figuras 6.38.a a 6.38.e, se muestran dichos resultados, observándose un incremento de la cristalinidad de las muestras al aumentar la relación másica TPAOH/xerogel independientemente de las concentraciones de  $TPA^+$  y  $OH^-$  y del tiempo de síntesis, debido a la mayor cantidad de agente promotor empleado. De acuerdo con lo comentado hasta el momento, esta mejora de la cristalinidad va acompañada de un descenso en el contenido en V.



**Figura 6.38.-** Influencia de la relación másica TPAOH/xerogel en la cristalinidad y el contenido en V del zeotipo VS-1 sintetizado en horno microondas.

## vi. Cinética de cristalización

Se ha estudiado la cinética de cristalización del zeotipo VS-1 en horno microondas. Las condiciones experimentales de estos ensayos y las propiedades de los materiales sintetizados se resumen en la Tabla 9.26 del Apéndice. En las Figuras 6.39.a a 6.39.d, se representa la variación con el tiempo de la cristalinidad y el contenido en V de los materiales obtenidos.



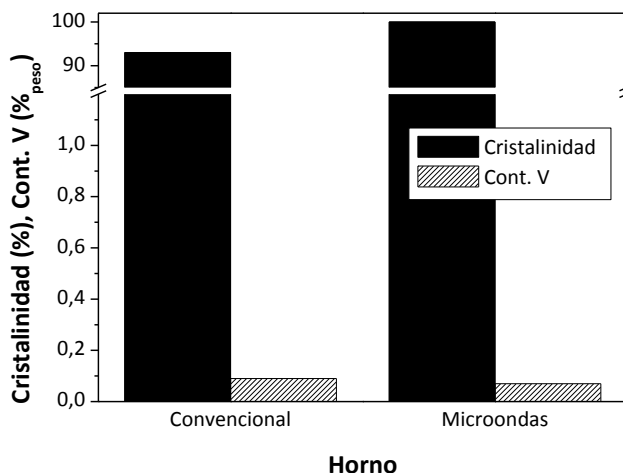
**Figura 6.39.-** Cinética de cristalización del zeotipo VS-1 sintetizado en horno microondas.

Todas las curvas de cristalización poseen forma sigmoideal, típica de la síntesis de los materiales zeolíticos. En ellas se observa una primera etapa de inducción o nucleación en la que no se detecta material cristalino, seguida de una segunda etapa en la que la cristalinidad aumenta muy rápidamente y, finalmente, una tercera fase en la que la pendiente de la curva desciende bruscamente hasta anularse. Esta última etapa no se ha podido observar en todos los casos debido a las condiciones empleadas, ya que sólo se ha conseguido un material 100% cristalino utilizando una concentración de  $\text{TPA}^+$  y  $\text{OH}^-$  de 0,60 M.

El contenido en V varía de forma inversa a la cristalinidad, lo que está de acuerdo con lo comentado anteriormente.

### III. Comparación de la síntesis del zeotipo VS-1 mediante calefacción en horno convencional y microondas

Se han realizado experimentos de síntesis del zeotipo VS-1 en las mismas condiciones, pero variando el tipo de calefacción con el fin de estudiar su efecto. En la Tabla 9.27 del Apéndice, se indican las condiciones experimentales de estos ensayos y los resultados obtenidos. Estos resultados se resumen en la Figura 6.40.



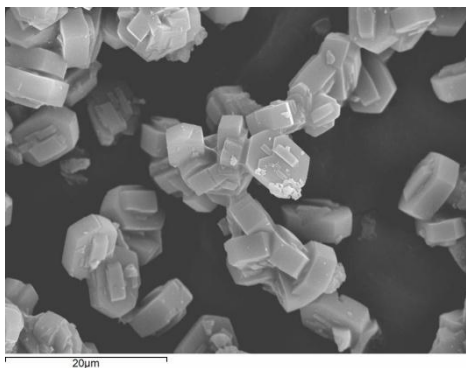
**Figura 6.40.-** Comparación de la cristalinidad y el contenido en V en la síntesis del zeotipo VS-1 mediante calefacción en horno convencional y microondas.

La calefacción asistida por microondas no afecta prácticamente a la cristalinidad ni al contenido en V de los materiales preparados con respecto a la calefacción convencional. Sin embargo, su empleo permite reducir considerablemente el tiempo de síntesis (de 3 días a 3 h) debido a la reducción del tiempo necesario para alcanzar la temperatura de cristalización.

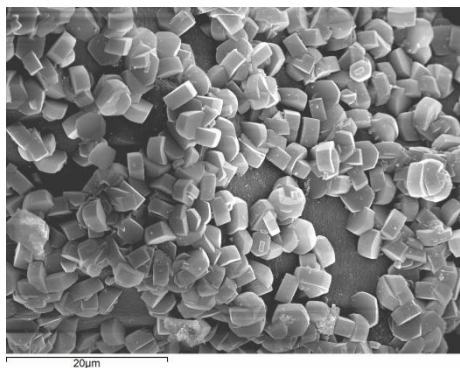
Todos los ensayos realizados en horno microondas confirman la existencia de un límite en la sustitución de silicio por vanadio debido a la distorsión que esto provoca en la red cristalina del zeotipo VS-1. Este límite disminuye con la cristalinidad como consecuencia de la extracción del

vanadio durante el proceso de cristalización, estando en torno a un 0,10%<sub>peso</sub> para cristalinidades superiores al 90%. Estos resultados son similares a los obtenidos en horno convencional, lo que pone de manifiesto que el interés de la calefacción asistida por microondas está únicamente en la reducción del tiempo de síntesis.

En las Figuras 6.41 y 6.42, se presentan microfotografías SEM de dos zeotipos VS-1 preparados en las mismas condiciones con ambos tipos de calefacción. Se observa que la muestra preparada en horno microondas posee un menor tamaño de partícula y una distribución de tamaños ligeramente más uniforme que la sintetizada en horno convencional. Esto puede deberse a la naturaleza volumétrica de la calefacción asistida por microondas, que da lugar a partículas más uniformes, debido a que se promueve la formación de núcleos en todo el volumen de la disolución.



**Figura 6.41.-** Microfotografía SEM del material VS-1(C1) (Horno convencional).



**Figura 6.42.-** Microfotografía SEM del material VS-1(M34) (Horno microondas).

### 6.2.3. Ensayos catalíticos

Para la discusión de los resultados obtenidos en la oxidación catalítica del n-C6 con materiales síliceos con el metal (Ti y V) incorporado en la estructura, se han empleado los siguientes parámetros:

- **Conversión del sustrato y del oxidante,  $x_i$  (%):**

$$x_i = \frac{C_{i,0} - C_{i,f}}{C_{i,0}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 6.5}]$$

donde  $C_{i,0}$  y  $C_{i,f}$  son la concentración molar del reactivo  $i$  (n-C6, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o t-butilhidroperóxido (TBHP)) en la muestra inicial y final.

- **Turnover, TO:**

$$TO = \frac{C_{sustrato,0} - C_{sustrato,f}}{C_{especie\ activa}} \quad [\text{Ec. 6.6}]$$

$C_{sustrato,0}$ ,  $C_{sustrato,f}$  representan la concentración molar de sustrato inicial y final, respectivamente, y  $C_{especie\ activa}$ , la concentración molar de especie activa en el medio de reacción.

- **Selectividad hacia el producto de reacción i,  $S_i$  (%):**

$$S_i = \frac{A_i}{A_{total}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 6.7}]$$

siendo  $A_i$  y  $A_{total}$  el área del pico cromatográfico del compuesto i y el área total de los picos correspondientes a productos, respectivamente.

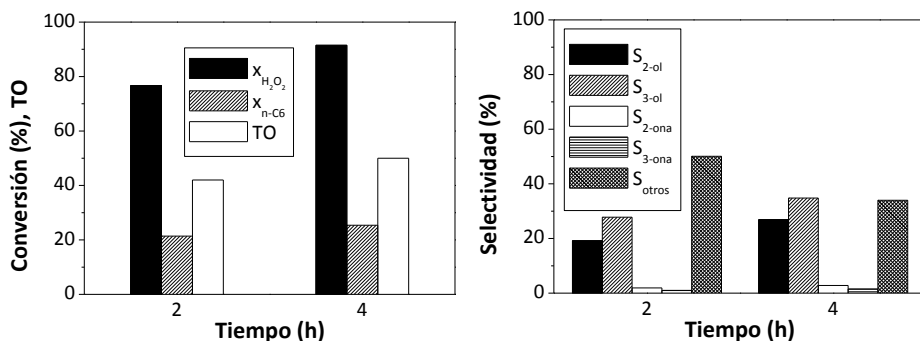
## I. Oxidación de n-C6 sobre TS-1

Se han realizado ensayos de oxidación de n-C6 utilizando el zeotipo TS-1 como catalizador. Las variables estudiadas han sido: temperatura y tiempo de reacción, relaciones molares sustrato/titanio (Sust/Ti) y oxidante/sustrato (Ox/Sust), así como tipo de agitación. Las condiciones experimentales empleadas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.28 del Apéndice y se representan en las Figuras 6.43.a a 6.47.b.

Lógicamente, tanto la conversión de  $H_2O_2$  como de n-C6 aumentan con el tiempo de reacción. Lo mismo ocurre con el turnover (Figura 6.43.a), debido a su definición [Ec. 6.6]. A la vez, la reacción se hace más selectiva hacia la formación de productos de oxidación parcial, predominando los alcoholes secundarios frente a las cetonas (Figura 6.43.b). Esto está de acuerdo con los resultados de otros investigadores con este mismo sistema catalítico [Tatsumi y col., 1990].

Al aumentar la temperatura de reacción, también se produce un aumento en la conversión de n-C6 y en el turnover (Figura 6.44.a), así como en la selectividad hacia alcoholes secundarios y cetonas, predominando siempre los primeros (Figura 6.44.b). No se ha podido determinar el efecto de la temperatura sobre la conversión de oxidante debido a que el exceso empleado de éste es tal, que la cantidad consumida, aún considerando su consumo improductivo, es demasiado pequeña como para poder diferenciar entre la muestra inicial y final de reacción, encontrándose la diferencia

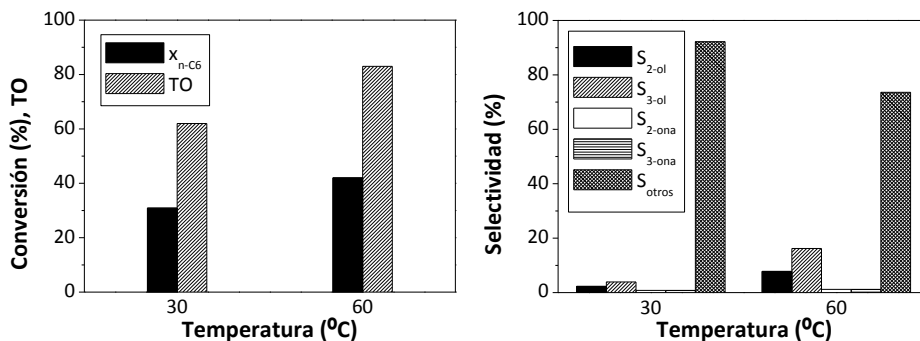
dentro del error experimental. El elevado valor de esta variable se debe a que se estaba en un estado de estudio preliminar.



a) Influencia sobre la conversión y el turnover.

b) Influencia sobre la selectividad.

**Figura 6.43.-** Influencia del tiempo de reacción en la oxidación de n-C6 sobre TS-1.

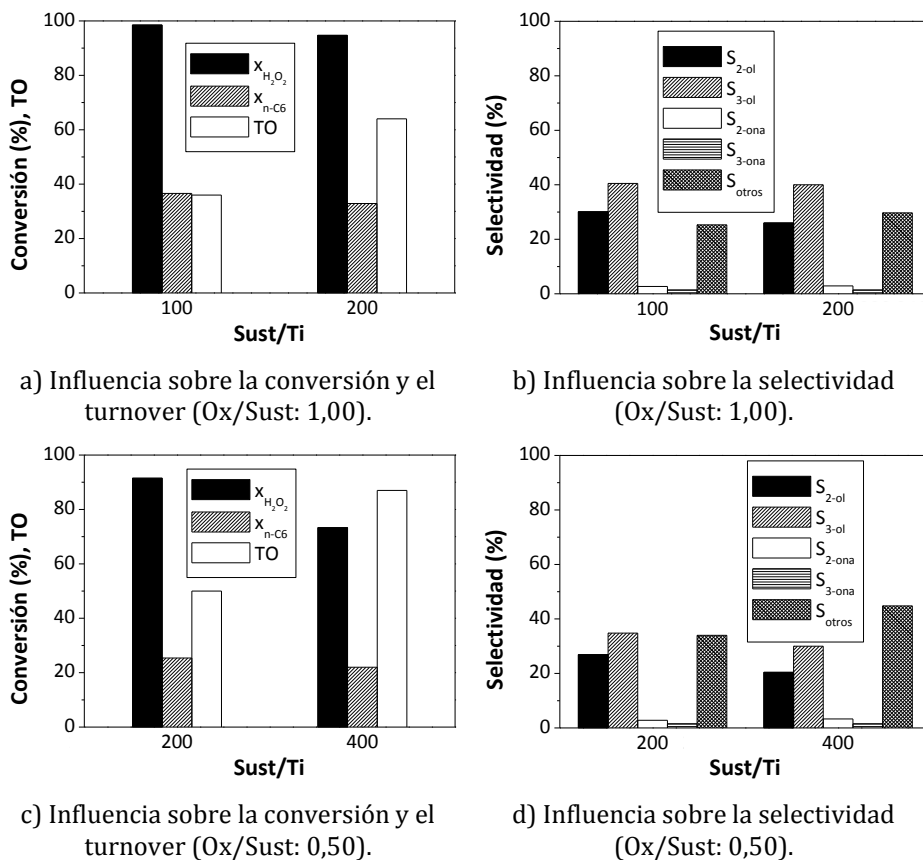


a) Influencia sobre la conversión y el turnover.

b) Influencia sobre la selectividad.

**Figura 6.44.-** Influencia de la temperatura de reacción en la oxidación de n-C6 sobre TS-1.

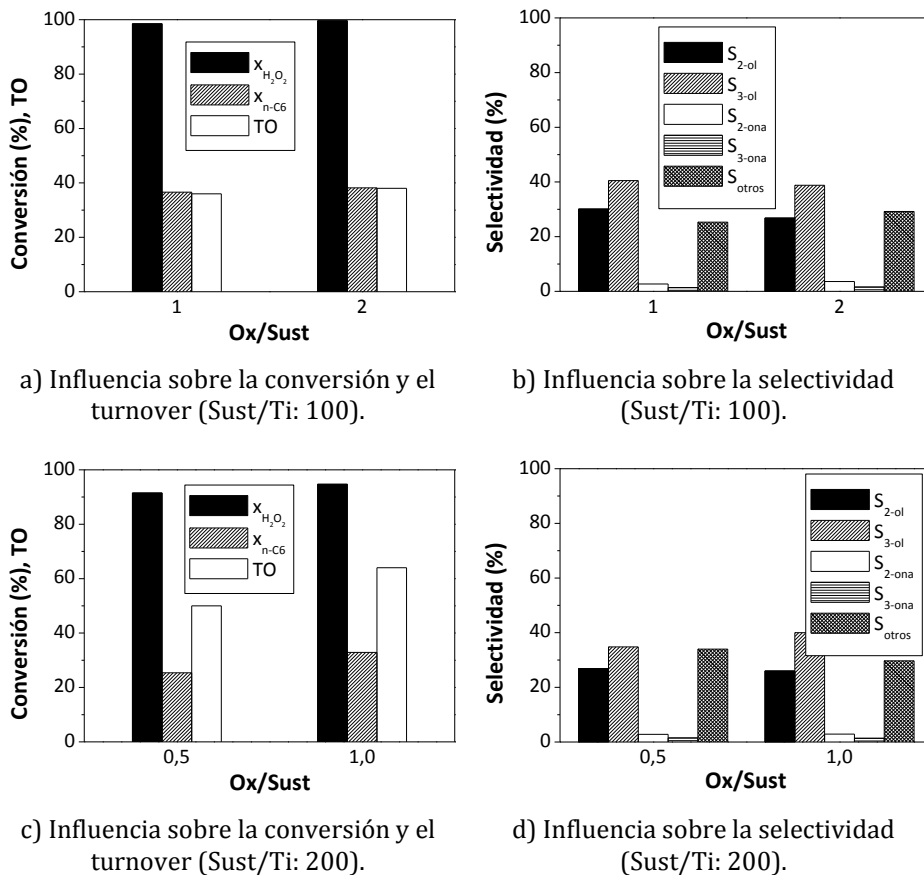
En las Figuras 6.45.a y 6.45.c, se observa cómo la conversión de  $H_2O_2$  y de n-C6 también aumentan al hacerlo la cantidad de catalizador empleada, es decir, al disminuir la relación molar Sust/Ti. No obstante, se produce un descenso en el turnover, lo que implica que no todo el Ti incorporado es activo en las condiciones ensayadas. Además, aumenta la proporción de productos de oxidación parcial, principalmente la de alcoholes secundarios (Figuras 6.45.b y 6.45.d).



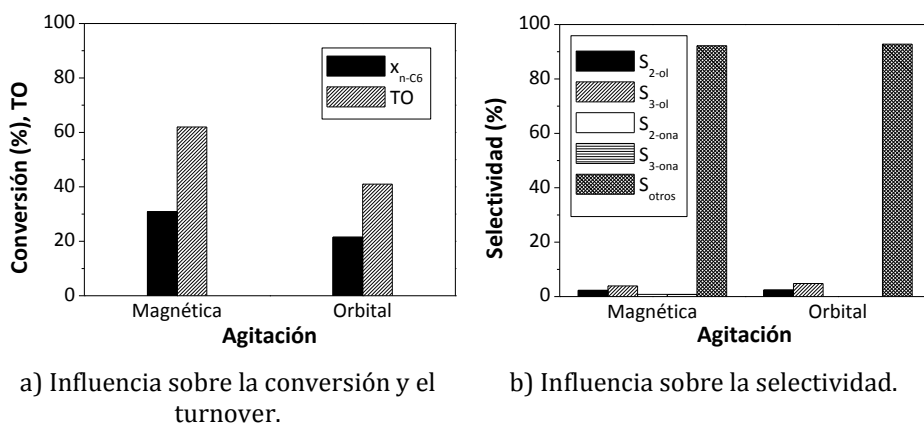
**Figura 6.45.-** Influencia de la relación molar Sust/Ti en la oxidación de n-C6 sobre TS-1.

Un aumento en la relación molar Ox/Sust conduce a una mayor conversión tanto de oxidante como de sustrato y, por tanto, también a un mayor turnover (Figuras 6.46.a y 6.46.c). No obstante, no queda clara su influencia sobre la selectividad de la reacción (Figuras 6.46.b y 6.46.d).

Finalmente, en lo que al sistema de reacción se refiere, se observa una gran diferencia entre los dos métodos de agitación empleados (Figuras 6.47.a y 6.47.b). A pesar de obtenerse selectividades hacia alcoholes similares en ambos casos, el empleo de agitación orbital conduce a menores valores tanto de conversión como de turnover; además, dejan de obtenerse cetonas. Esto sugiere que la transferencia de materia externa puede ser una etapa controlante en el proceso estudiado.

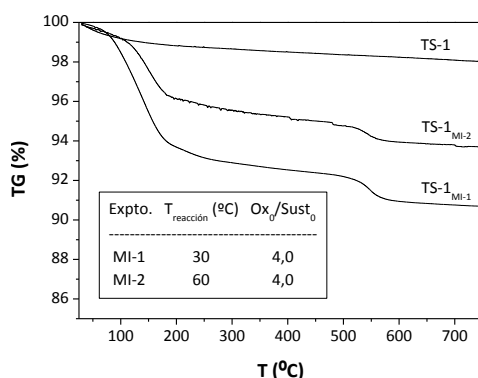


**Figura 6.46.-** Influencia de la relación molar Ox/Sust en la oxidación de n-C6 sobre TS-1.



**Figura 6.47.-** Influencia del tipo de agitación en la oxidación de n-C6 sobre TS-1.

En todos los experimentos realizados con TS-1, se ha observado que el catalizador recuperado adquiere un color amarillento como consecuencia de la reacción. Esto podría estar relacionado con productos de reacción adsorbidos y/o con coque poco evolucionado depositado sobre su superficie. Para comprobar esta hipótesis, se han realizado análisis termogravimétricos de los catalizadores recuperados. A modo de ejemplo, en la Figura 6.48 y en la Tabla 6.7, se presentan los resultados obtenidos en el análisis del catalizador recuperado tras los experimentos MI-1 y MI-2. Asimismo, se incluye el análisis del catalizador sin desactivar (TS-1).



**Figura 6.48.-** Termograma del catalizador TS-1 virgen y recuperado de los experimentos MI-1 y MI-2.

**Tabla 6.7.-** Resultados del análisis termogravimétrico del catalizador TS-1 virgen y recuperado de los experimentos MI-1 y MI-2.

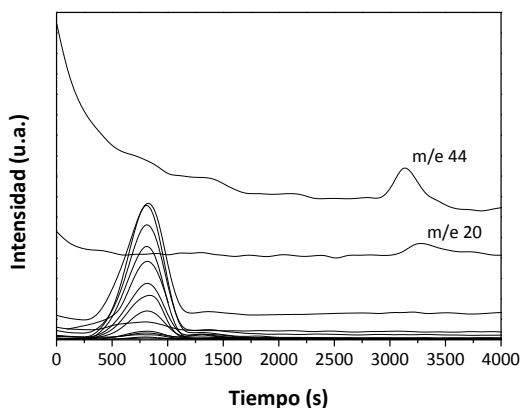
| Temperatura (°C) | Pérdida de peso (%) |                      |                      |
|------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
|                  | TS-1                | TS-1 <sub>MI-1</sub> | TS-1 <sub>MI-2</sub> |
| Hasta 100        | 0,6                 | 0,4                  | 0,6                  |
| 100-200          | -                   | 5,9                  | 3,1                  |
| 510-580          | -                   | 1,1                  | 0,7                  |

Se comprueba que el material de partida (TS-1) prácticamente no experimenta pérdida de peso durante su análisis termogravimétrico, salvo la debida al agua fisisorbida, debido a su gran estabilidad térmica.

Los catalizadores recuperados experimentan dos pérdidas de peso además de la correspondiente al agua fisisorbida, que es similar en todos los casos. Estas pérdidas disminuyen al aumentar la temperatura de operación (de 30 a 60°C, experimentos MI-1 y MI-2, respectivamente), lo que hace perder fuerza a la posibilidad de que la coloración amarillenta se deba a un

coque poco evolucionado, pues su formación debería verse favorecida por la temperatura.

Con el fin de identificar la naturaleza de los compuestos adsorbidos, se ha analizado el gas de salida de los ensayos termogravimétricos mediante espectrometría de masas. A modo de ejemplo, en la Figura 6.49 se presentan los resultados obtenidos durante el análisis de la muestra recuperada del análisis del experimento MI-2. En el análisis del resto de materiales, se han obtenido resultados similares.



**Figura 6.49.-** Resultados del análisis TG-EM del material TS-1<sub>MI-2</sub>.

Se observa la presencia de picos comprendidos entre  $m/e$  15 y 58. De todos ellos, el único que no ha podido ser identificado ha sido el  $m/e$  20. En cuanto al resto, se sabe que el  $m/e$  44 se debe a la presencia de  $\text{CO}_2$ , resultado de la combustión de los productos adsorbidos. Los demás picos se han relacionado con hidrocarburos lineales de 1, 2, 3 y 4 átomos de carbono, así como con etanol. Estos productos se formarían por craqueo del sustrato empleado ( $n\text{-C}_6$ ) o de sus productos de oxidación. Sin embargo, es difícil que en las condiciones de reacción empleadas se produzca craqueo, por lo que lo más probable es que se hayan formado durante el análisis termogravimétrico.

Para comprobar esta última hipótesis, los productos adsorbidos en el catalizador recuperado del experimento MI-1 se han extraído en  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Para ello, se han empleado ultrasonidos así como ciclos alternos de calefacción-enfriamiento. La muestra líquida obtenida se ha analizado mediante CG-EM. En la Tabla 6.8, se resumen los resultados de dicho análisis.

**Tabla 6.8.-** Productos adsorbidos en TS-1<sub>MI-1</sub>.

| Producto | Composición (%) |
|----------|-----------------|
| n-C6     | 93,1            |
| 2-ol     | 2,0             |
| 3-ol     | 2,6             |
| 2-ona    | 0,9             |
| 3-ona    | 0,9             |
| Otros    | 0,5             |

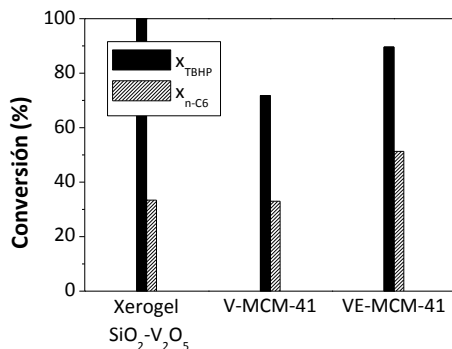
Se observa que se adsorbe mayoritariamente n-C6 y, en una proporción mucho menor, sus productos de oxidación. No se ha podido comprobar si también se retiene algo del disolvente empleado en la reacción por haber utilizado el mismo disolvente para extraer los compuestos adsorbidos en la muestra. No obstante, al ser el CH<sub>3</sub>OH un compuesto muy volátil, posiblemente se hubiera eliminado al secar el catalizador recuperado, por lo que difícilmente podría haberse detectado por este método.

También es posible que la coloración amarillenta del catalizador recuperado se deba a la adsorción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [Vayssilov G.N., 1997], si bien los análisis realizados no han podido comprobar esta hipótesis.

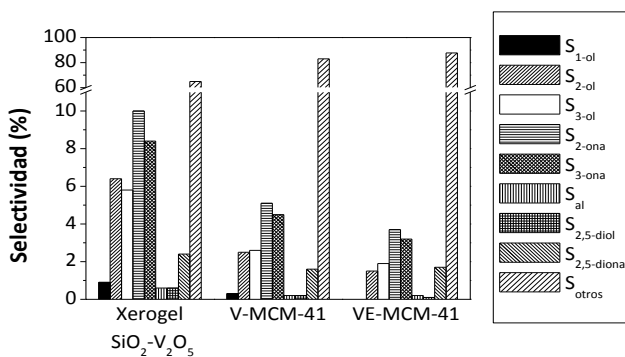
Los resultados obtenidos indican que la conversión real de n-C6 en los experimentos realizados con TS-1 (experimentos MI-1 a MI-8 de la Tabla 9.28 del Apéndice) es menor que la calculada a partir del análisis de la muestra final de reacción. Debería estimarse la cantidad adsorbida de cada compuesto con el fin de corregir la conversión y la selectividad de cada uno de los productos de oxidación.

## **II. Oxidación de n-C6 sobre materiales silíceos con vanadio incorporado en estructura**

Inicialmente, se han llevado a cabo ensayos de oxidación de n-C6 utilizando como catalizador varios materiales mesoporosos con vanadio incorporado en la red silícea. En concreto, se ha empleado xerogel SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> así como V-MCM-41 antes y después de ser sometido a un proceso de extracción de vanadio extra-red (VE-MCM-41) (Apartado 4.2.4). Las condiciones experimentales en las que se han realizado estos ensayos así como los resultados de conversión y selectividad obtenidos se muestran en la Tabla 9.29 del Apéndice. En las Figuras 6.50.a y 6.50.b, se representan dichos resultados.



a) Influencia sobre la conversión.



b) Influencia sobre la selectividad.

**Figura 6.50.-** Influencia del catalizador silíceo mesoporoso con vanadio incorporado en la estructura en la oxidación de n-C6.

Al emplear como catalizador el xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  y el material V-MCM-41, se han conseguido conversiones de n-C6 similares ( $\approx 33\%$ ). No obstante, la conversión de TBHP es mayor en el primer caso (Figura 6.50.a) y, por tanto, también lo es su descomposición improductiva. Esto hace suponer que el vanadio no se encuentra en el mismo estado de oxidación en ambos casos. De hecho, la banda de absorción que aparece a 250 nm en el espectro UV-Vis de ambos materiales es bastante menos intensa para el xerogel (Figuras 6.14 y 6.15). Asimismo, este hecho podría explicar la mayor selectividad hacia productos de oxidación parcial de n-C6 cuando se utiliza el xerogel como catalizador (Figura 6.50.b). También podría explicar que éste sea el catalizador con el que se ha conseguido producir mayor cantidad de 1-ol, lo cual es especialmente importante si se tiene en cuenta la gran dificultad para obtener este producto, debido a la escasa reactividad del carbono primario. No obstante, la mayor selectividad hacia 1-ol también podría deberse al

menor tamaño de poro del xerogel (3,6 nm) frente al material V-MCM-41 (11,0 nm), lo que favorece la formación de moléculas más pequeñas.

Si se compara el resultado de conversión de los dos materiales MCM-41, se aprecia que la conversión obtenida con el material con menor contenido en vanadio (VE-MCM-41) es mayor (Figura 6.50.a), contrariamente a lo que cabría esperar. Este resultado puede explicarse suponiendo que, en este material, el vanadio está más disperso en la red silícea, lo que aumenta la accesibilidad de los reactivos al mismo. En cuanto a los resultados de selectividad, cabe destacar que la eliminación del vanadio extra-red (material VE-MCM-41), conlleva la desaparición del 1-ol entre los productos de reacción. Esto hace pensar que este producto sólo se obtiene cuando el vanadio se encuentra desordenado, como en el caso del xerogel, con el que se obtiene aún más 1-ol que con V-MCM-41 (Figura 6.50.b).

Entre los subproductos de estos experimentos (*otros*), se han encontrado trazas de hexanonitrilo, ciclohexanona, 5-hexen-2-ol, 3-hexen-2-ona y diversos derivados del ácido hexanoico, entre otros. La presencia de hexanonitrilo implica que el disolvente utilizado ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) no es totalmente inerte en las condiciones ensayadas.

Con los tres catalizadores ensayados, se ha observado que las muestras de reacción presentan una coloración amarillenta, menos intensa para el experimento realizado con el catalizador sometido al proceso de extracción de vanadio extra-red (Experimento MI-12). Esto sugiere que la coloración del medio de reacción se debe a la presencia de vanadio lixiviado, que podría reaccionar en fase homogénea.

La extracción de vanadio durante la reacción se ha comprobado mediante análisis por Fluorescencia de Rayos X de los catalizadores recuperados. En la Tabla 6.9, se presentan los resultados obtenidos.

Teniendo en cuenta el contenido inicial de vanadio de los catalizadores empleados en estos experimentos (Tabla 6.3), se ha estimado que el xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  y el material V-MCM-41 experimentan una pérdida de vanadio como consecuencia de la reacción de 48,8 y 98,5 %<sub>peso</sub>, respectivamente; mientras que el material VE-MCM-41 no sufre pérdida de vanadio, pues ya ha sido sometido previamente a un proceso de extracción de vanadio extra-red. Este resultado indica que el vanadio parece ser más estable en la red del xerogel que en la del material MCM-41, posiblemente debido a que su

carácter amorfo afecte en menor medida a la inserción de un átomo de mayor tamaño en la red silíceo del material.

**Tabla 6.9.-** Composición química másica de los catalizadores recuperados de los experimentos MI-10 a MI-12.

| Elemento | Contenido (% <sub>peso</sub> )   |                           |                            |
|----------|--|---------------------------|----------------------------|
|          | Xerogel SiO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sub>MI-10</sub> | V-MCM-41 <sub>MI-11</sub> | VE-MCM-41 <sub>MI-12</sub> |
| Al       | 0,00   | 0,01                      | 0,04                       |
| Ca       | 0,01   | 0,01                      | 0,01                       |
| Fe       | 0,00   | 0,02                      | 0,04                       |
| O        | 53,41  | 53,2                      | 53,73                      |
| P        | 0,01   | 0,01                      | 0,01                       |
| S        | 0,03   | 0,03                      | 0,03                       |
| Si       | 45,64  | 46,64                     | 46,01                      |
| V        | 0,87   | 0,03                      | 0,05                       |
| Zn       | 0,03   | 0,05                      | 0,08                       |

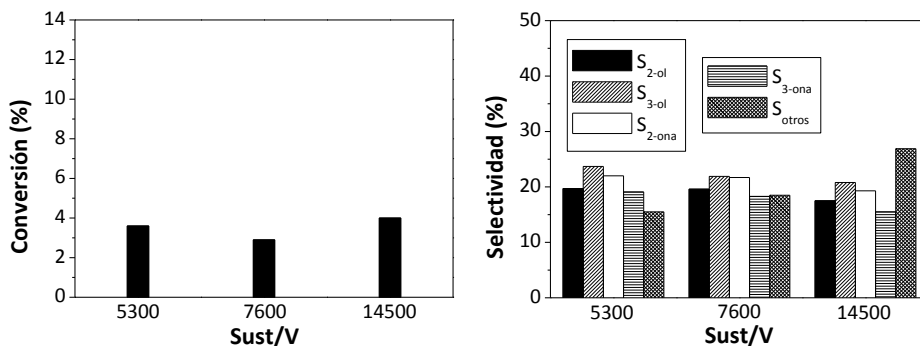
Con el fin de comprobar si el vanadio lixiviado durante la reacción es activo, se han realizado ensayos de oxidación de n-C6 con vanadio en fase homogénea. Las condiciones de operación de estos ensayos se indican en la Tabla 9.30 del Apéndice. En todos los experimentos realizados, las conversiones alcanzadas han sido tan pequeñas que no se han podido determinar por encontrarse dentro del error experimental. No obstante, se han detectado trazas de los productos de oxidación secundarios (alcoholes y cetonas), y sólo cuando el tiempo de reacción es de 17 h (experimentos MI-14, MI-16 y MI-18), se detectan también trazas de 1-ol, aunque su proporción es bastante menor que la del resto de productos y mucho menor que cuando se usa el xerogel SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como catalizador. Asimismo, entre los subproductos de reacción de estos ensayos se ha detectado hexanonitrilo, procedente del disolvente empleado (CH<sub>3</sub>CN) que, por tanto, no es inerte en las condiciones ensayadas. Además, se ha observado un cambio en la coloración del medio de reacción que pudiera estar relacionado con un cambio en el estado de oxidación del metal durante la reacción. Finalmente, en todos los ensayos se ha observado que se produce también un precipitado. No obstante, no se ha podido determinar ni su naturaleza ni la razón de su presencia. De estos ensayos puede concluirse que el vanadio lixiviado durante la reacción en los experimentos realizados con catalizadores heterogéneos (experimentos MI-10 a MI-12) apenas es activo en la reacción de oxidación de n-C6. La mayor actividad de los catalizadores heterogéneos con vanadio ensayados puede deberse a la adsorción de los

reactivos en el material empleado, lo que puede favorecer su posterior reacción, o bien que al estar el vanadio incorporado en una red silícea su actividad catalítica se vea potenciada.

Por último, se ha estudiado también la oxidación de n-C6 utilizando el zeotipo VS-1 como catalizador. Concretamente, se ha empleado una mezcla de los materiales VS-1(M6) a VS-1(M8) sintetizados en el presente trabajo. Los experimentos se han llevado a cabo en ausencia tanto de disolvente (CH<sub>3</sub>CN), ya que se ha observado que no es inerte en las condiciones ensayadas, como de agua, que podría dificultar la difusión del sustrato en el interior del catalizador al ser más afín por él. En la Tabla 9.31 del Apéndice, se indican las condiciones experimentales empleadas y los resultados de conversión y selectividad obtenidos, que se resumen en las Figuras 6.51.a a 6.53.b.

En todos los casos (experimentos MI-19 a MI-23), se ha observado la aparición de una pequeña cantidad de una segunda fase líquida, que posee una gran afinidad por el catalizador. Debido a ello, esta fase rodea completamente al catalizador, por lo que éste aparentemente no se mezcla con el resto del medio de reacción. Esta fase minoritaria está formada principalmente por TBHP y t-butanol (72 y 24%, respectivamente; 4% de n-C6).

En las Figuras 6.51.a y 6.51.b, se muestra la influencia de la relación molar sustrato/vanadio en la conversión y la selectividad de la reacción de oxidación de n-C6, respectivamente. Los resultados obtenidos indican que al disminuir la relación molar Sust/V de 7600 a 5300 (aumentar la cantidad de catalizador empleada), lógicamente se produce un aumento en la conversión de n-C6 a la vez que la reacción se hace un poco más selectiva. No obstante, cuando el medio de reacción es el menos activo de los ensayados (relación molar Sust/V: 14500), la conversión alcanzada es máxima y la selectividad hacia productos de oxidación parcial, mínima; si bien los resultados podrían verse afectados por la presencia de la segunda fase líquida, comentada anteriormente y que contiene sustrato, lo que falsea el resultado de conversión obtenido. Esto podría indicar que la presencia de vanadio en el medio de reacción promueve la formación de la segunda fase líquida, lo cual es negativo porque dificulta el contacto entre el catalizador y el sustrato.

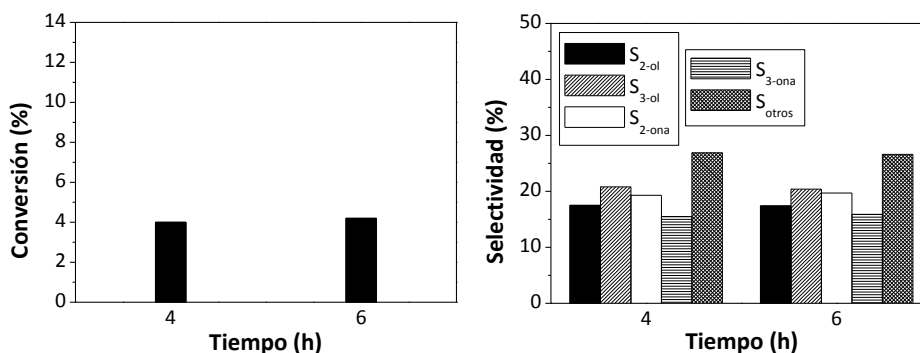


a) Influencia sobre la conversión.

b) Influencia sobre la selectividad.

**Figura 6.51.-** Influencia de la relación molar Sust/V en la oxidación de n-C6 sobre VS-1.

En las Figuras 6.52.a y 6.52.b, se representa gráficamente la influencia del tiempo de reacción en la conversión y la selectividad de la oxidación de n-C6. Se observa que, en las condiciones ensayadas, el aumento del tiempo de reacción de 4 a 6 h (experimentos MI-21 y MI-22, respectivamente) no produce un cambio significativo ni en la conversión ni en la selectividad.



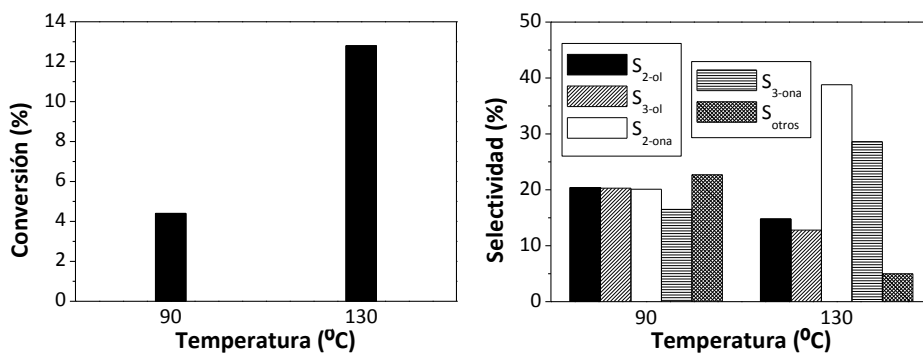
a) Influencia sobre la conversión.

b) Influencia sobre la selectividad.

**Figura 6.52.-** Influencia del tiempo de reacción en la oxidación de n-C6 sobre VS-1.

Finalmente, se ha estudiado la influencia de la temperatura de reacción en la oxidación de n-C6 utilizando VS-1 como catalizador. En las siguientes figuras, se resumen los resultados obtenidos. Lógicamente, se observa un aumento de la conversión de n-C6 con la temperatura (Figura 6.53.a). Simultáneamente, aumenta la selectividad de la reacción hacia productos de oxidación parcial, aumentando también la proporción de cetonas respecto a

la de alcoholes (Figura 6.53.b), pues éstas se forman a partir de aquellos [d'A Rocha Gonsalves and Serra, 2000; Huybrechts y col., 1991a; Murahashi y col., 1994; Murahashi y col., 2000; Tatsumi y col., 1990].



a) Influencia sobre la conversión.

b) Influencia sobre la selectividad.

**Figura 6.53.-** Influencia de la temperatura de reacción en la oxidación de n-C6 sobre VS-1.

En resumen, los materiales silíceos con vanadio incorporado en la estructura ensayados (xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ , V-MCM-41 y VS-1) han resultado ser catalizadores efectivos en la oxidación de n-C6. No obstante, se han encontrado una serie de problemas experimentales que desaconsejan continuar con su estudio: lixiviación de vanadio en el medio de reacción en las condiciones experimentales empleadas con el xerogel y el material V-MCM-41, y formación de una segunda fase líquida en los experimentos realizados con VS-1.

### 6.3. MATERIALES CON EL METAL SOPORTADO

Varios autores han investigado el empleo de catalizadores de rutenio en la oxidación parcial de alcanos [Murahashi y col., 1994; Murahashi y col., 2000; Rekkab y col., 2009]. En base a sus resultados, se ha llevado a cabo un estudio con este tipo de catalizador en el que se ha determinado la influencia del tipo de parafina a oxidar, así como del soporte carbonoso empleado en la preparación del catalizador de rutenio, del tipo de oxidante utilizado, de su velocidad de adición, de la velocidad de agitación, de la temperatura de reacción y de las relaciones molares sustrato/rutenio y oxidante/sustrato. Asimismo, se ha evaluado la heterogeneidad del catalizador empleado.

Finalmente, se ha comparado el empleo como catalizador de un material comercial de rutenio soportado en carbón activado (Ru/CA<sub>COM</sub>) con el del zeotipo VS-1 sintetizado en el presente trabajo (mezcla de los materiales VS-1(M6) a VS-1(M8)). Las condiciones experimentales utilizadas en los ensayos catalíticos y los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 9.32 a 9.44 del Apéndice.

### 6.3.1. Caracterización de los catalizadores

Se han caracterizado un catalizador comercial de rutenio soportado en carbón activado (Ru/CA<sub>COM</sub>) así como diversos catalizadores de rutenio preparados en el laboratorio (Apartado 4.2.4) mediante varios métodos de impregnación (con disolución en exceso y a humedad incipiente) y sobre distintos tipos de materiales carbonosos (carbón activado, nanofibras y nanotubos de carbono).

Con el fin de facilitar la interpretación de los resultados, se han nombrado los catalizadores preparados como se muestra en la Tabla 6.10.

**Tabla 6.10.-** Materiales preparados con el metal soportado.

| Soporte carbonoso  | Método de impregnación | Nomenclatura         |
|--------------------|------------------------|----------------------|
| <sup>(1)</sup> CAG | <sup>(2)</sup> DE      | Ru/CAG <sub>DE</sub> |
| CAG                | <sup>(3)</sup> HI      | Ru/CAG <sub>HI</sub> |
| <sup>(4)</sup> CAP | DE                     | Ru/CAP <sub>DE</sub> |
| CAP                | HI                     | Ru/CAP <sub>HI</sub> |
| <sup>(5)</sup> NFC | DE                     | Ru/NFC <sub>DE</sub> |
| NFC                | HI                     | Ru/NFC <sub>HI</sub> |
| <sup>(6)</sup> NTC | DE                     | Ru/NTC <sub>DE</sub> |
| NTC                | HI                     | Ru/NTC <sub>HI</sub> |

<sup>(1)</sup> CAG: Carbón activado granular.

<sup>(2)</sup> DE: Con disolución en exceso.

<sup>(3)</sup> HI: A humedad incipiente.

<sup>(4)</sup> CAP: Carbón activado en polvo.

<sup>(5)</sup> NFC: Nanofibras de carbono.

<sup>(6)</sup> NTC: Nanotubos de carbono.

Los catalizadores empleados en el presente trabajo han sido caracterizados mediante alguna de las técnicas que se indican en la Tabla 6.11.

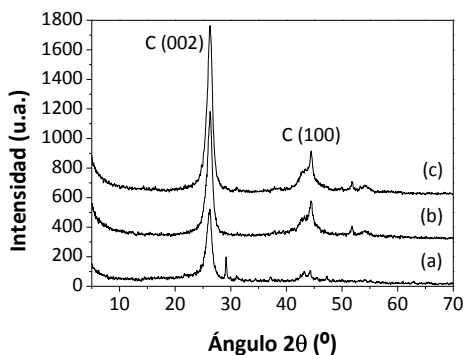
**Tabla 6.11.-** Técnicas de caracterización aplicadas.

| Técnica de caracterización                                   | Propiedades determinadas                          |
|--|---|
| Difracción de rayos X (DRX)                                  | Estructura  |
| Fluorescencia de rayos X (FRX)                               | Composición química másica en rutenio             |
| Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) | Identificación de grupos superficiales            |
| Microscopía electrónica de barrido (SEM)                     | Morfología  |
| Microscopía electrónica de transmisión (TEM)                 | Dispersión y tamaño de las partículas metálicas   |
| Reducción térmica programada (TPR)                           | Tipo de centros metálicos y su grado de reducción |
| Termogravimetría (TG)  | Estabilidad térmica                               |

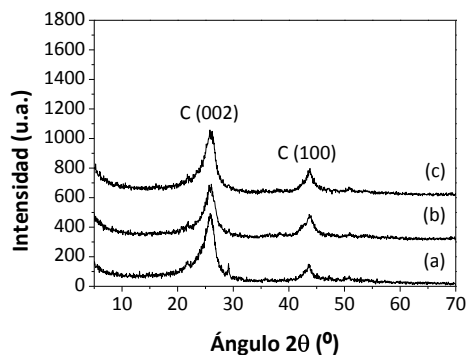
### I. Difracción de rayos X (DRX)

Se han analizado mediante DRX las nanofibras y nanotubos de carbono antes y después de haber sido funcionalizados e impregnados mediante los dos métodos estudiados. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 6.54 y 6.55.

Los carbones activados no presentan ningún pico de difracción, sólo un halo amorfo, razón por la cual no se presentan estos resultados.



**Figura 6.54.-** Difractogramas de NFC (a), Ru/NFC<sub>HI</sub> (b) y Ru/NFC<sub>DE</sub> (c).



**Figura 6.55.-** Difractogramas de NTC (a), Ru/NTC<sub>HI</sub> (b) y Ru/NTC<sub>DE</sub> (c).

En los difractogramas de todas las nanofibras y nanotubos de carbono analizados se pueden observar los picos (002) y (100), característicos de la estructura del grafito y debidos a la periodicidad entre láminas de grafeno.

Se aprecia un aumento en la intensidad del pico grafito (002) como consecuencia de la funcionalización y posterior impregnación de las

nanofibras de carbono (Figura 6.54). Esto está relacionado con un aumento en el grado de grafitización del material y, por tanto, con una disminución de su contenido de carbono amorfo como consecuencia de su oxidación con  $\text{HNO}_3$  [Chen y col., 2002; Chen y col., 2004; Gomes y col., 2004] (Apartado 4.2.4). Sin embargo, prácticamente no existe diferencia entre la intensidad del pico grafitico (002) de los nanotubos de carbono sin funcionalizar y después de su tratamiento (Figura 6.55), lo que indica una posible deficiente etapa de funcionalización.

En ninguno de los materiales analizados se aprecia claramente la presencia de picos de difracción correspondientes a las partículas de rutenio, lo que indicaría que son demasiado pequeñas para ser detectadas mediante esta técnica [Xiong y col., 2010].

## II. Fluorescencia de rayos X (FRX)

En la Tabla 6.12, se indica el contenido en rutenio de los catalizadores empleados, obtenido de los análisis FRX. En el caso de los materiales preparados en el laboratorio, se indica también la eficacia de la incorporación, teniendo en cuenta que se han preparado para contener un valor máximo de rutenio de 5%<sub>peso</sub> (Apartado 4.2.4).

**Tabla 6.12.-** Análisis FRX de los materiales con el metal soportado.

| Material             | Cont. Ru (% <sub>peso</sub> ) | Eficacia de la incorporación (%) |
|----------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| Ru/CA <sub>COM</sub> | 4,5                           | -                                |
| Ru/CAG <sub>DE</sub> | 2,3                           | 46                               |
| Ru/CAG <sub>HI</sub> | 4,9                           | 98                               |
| Ru/CAP <sub>DE</sub> | 3,1                           | 62                               |
| Ru/CAP <sub>HI</sub> | 4,3                           | 86                               |
| Ru/NFC <sub>DE</sub> | 2,3                           | 46                               |
| Ru/NFC <sub>HI</sub> | 4,5                           | 90                               |
| Ru/NTC <sub>DE</sub> | 2,3                           | 46                               |
| Ru/NTC <sub>HI</sub> | 3,4                           | 68                               |

De los resultados obtenidos puede deducirse que, independientemente del soporte carbonoso empleado, la impregnación a humedad incipiente es más eficaz en la incorporación de rutenio que la impregnación con disolución en exceso, posiblemente debido a un mejor contacto.

En cuanto al soporte carbonoso empleado, se han obtenido los mejores resultados por impregnación a humedad incipiente tanto sobre CAG como CAP, y NFC (eficacia de la incorporación  $\geq 86\%$ ), siendo su contenido en

rutenio similar al del material comercial (4,5%<sub>peso</sub>). En el caso del carbón activado, tanto granular como en polvo, esto se explica atendiendo a su naturaleza hidrofílica, que le convierte en un material fácil de humedecer con la disolución acuosa que contiene el precursor metálico de rutenio. En el caso de las nanofibras de carbono (NFC), cuya superficie es hidrofóbica, el elevado contenido en rutenio se debe a una correcta funcionalización para modificar dicho comportamiento.

Sin embargo, cuando se emplea NTC como soporte, no se consigue un elevado grado de incorporación de rutenio mediante ninguno de los métodos de impregnación empleados (eficacia de la incorporación  $\leq 68\%$ ). Esto puede deberse a una deficiente funcionalización del soporte, ya evidenciada tras los análisis de DRX. Al no haber sido adecuado el tratamiento con HNO<sub>3</sub> (200 mL de HNO<sub>3</sub> al 70%/5 g de NTC vs 2 g de NFC, Apartado 4.2.4), no se habrían insertado suficientes grupos carboxílicos (-COOH) en la estructura de los nanotubos. Por tanto, no se habría cambiado suficientemente su comportamiento hidrofóbico, dificultándose así el anclaje del precursor de rutenio, que se emplea en disolución acuosa [Kusnetzova y col., 2001; Marêché y col., 2001; Zheng y col., 2008].

### III. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se ha analizado la química superficial de los catalizadores preparados mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. A modo de ejemplo, se presentan los resultados obtenidos para los materiales preparados mediante impregnación a humedad incipiente con los tres tipos de soportes carbonosos empleados.

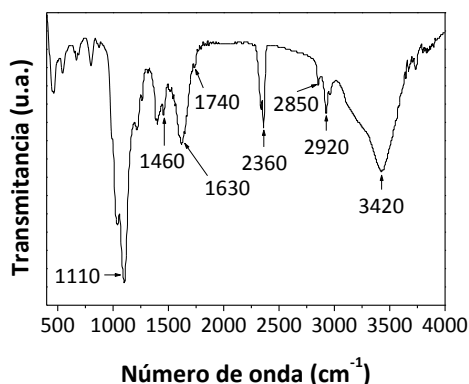
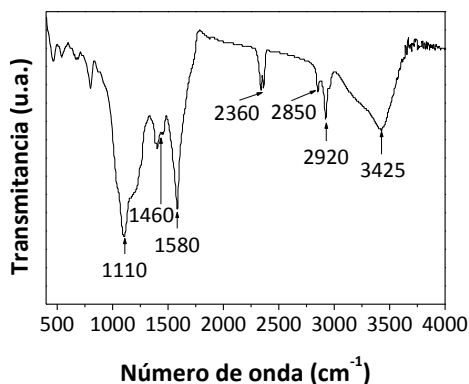
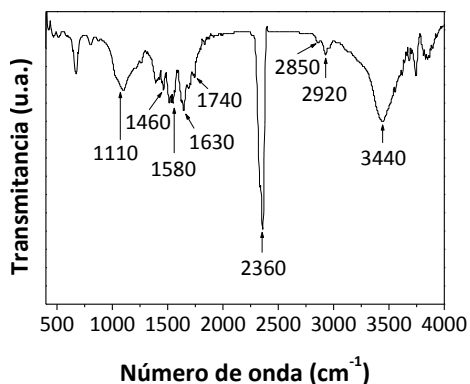


Figura 6.56.- Espectro FTIR de Ru/CAP<sub>H1</sub>.



**Figura 6.57.-** Espectro FTIR de Ru/NFC<sub>HI</sub>.



**Figura 6.58.-** Espectro FTIR de Ru/NTC<sub>HI</sub>.

Los resultados obtenidos indican que todos los materiales analizados poseen una superficie carbonosa bastante similar. Prácticamente aparecen los mismos picos en todos los espectros, aunque con distinta intensidad. No obstante, no es posible realizar una comparación cuantitativa de los grupos funcionales presentes debido a limitaciones intrínsecas de la propia técnica empleada.

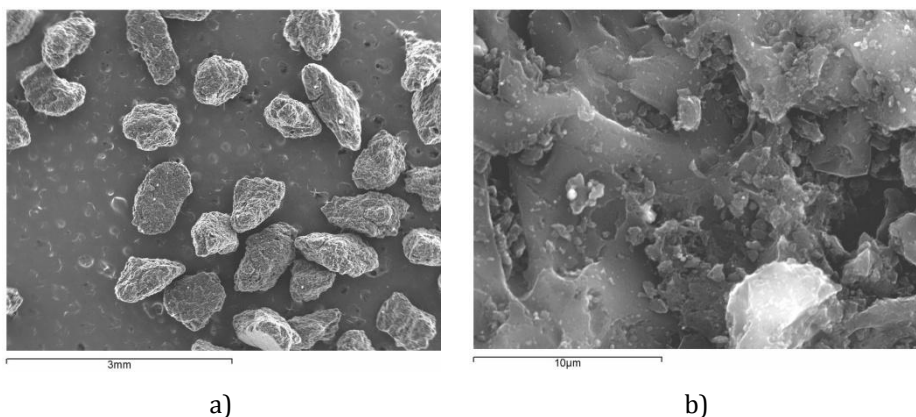
En los tres materiales analizados, se ha obtenido un pico a 1110 cm<sup>-1</sup> que puede deberse a distorsiones del enlace C–O en grupos carboxilato o éter [ShamsiJazeyi and Kaghzchi, 2010] o bien al plegamiento del enlace O–H de los grupos carboxílicos [Park y col., 1997]. El pico que aparece a 1460 cm<sup>-1</sup> se asigna al alargamiento del enlace C–O de los grupos carboxílicos, con el que también está relacionado el pico que se observa a 2360 cm<sup>-1</sup> [Pretsch y col., 1998]. Los picos a 2850 y 2920 cm<sup>-1</sup> corresponden a grupos alifáticos CH<sub>x</sub> [Park y col., 1997]. Por último, la banda ancha que aparece alrededor de 3400 cm<sup>-1</sup> en todos los materiales se debe a las vibraciones del enlace O–H de las moléculas de agua adsorbidas [Hu y col., 2011; Pretsch y col., 1998].

En los materiales Ru/CAP<sub>HI</sub> y Ru/NTC<sub>HI</sub> (Figuras 6.56 y 6.58) aparece también un pico a 1630 cm<sup>-1</sup> que puede corresponder a la vibración del doble enlace de carbonos aromáticos [Park y col., 1997], a vibraciones del enlace C=O de grupos carboxílicos [Park y col., 2004] o a distorsiones de los enlaces C=C [Terzyk, 2001]. Ambos materiales presentan también un pico relacionado con los dobles enlaces C=O de los grupos cetona y carbonilo (1740 cm<sup>-1</sup>) [Misra y col., 2006].

Por último, en los materiales Ru/NFC<sub>HI</sub> y Ru/NTC<sub>HI</sub> (Figuras 6.57 y 6.58), se observa también un pico a 1580 cm<sup>-1</sup> que se asocia con la vibración del esqueleto de carbono de las nanofibras y los nanotubos de carbono, respectivamente [Liu y col., 2003].

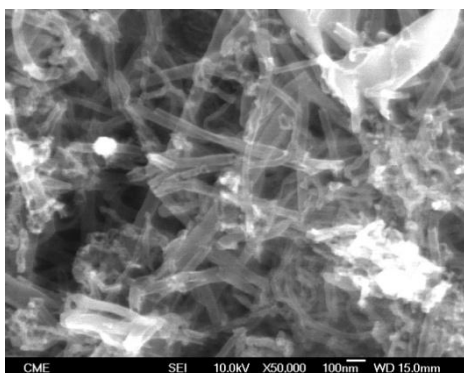
#### IV. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las siguientes figuras, se muestran unas microfotografías SEM de los materiales CAG, NFC y NTC empleados como soporte.

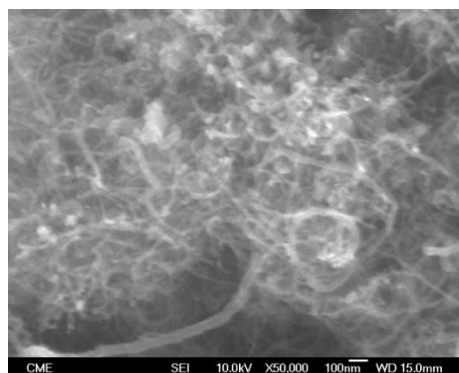


**Figura 6.59.-** Microfotografías SEM del CAG.

En la Figura 6.59.a, se observan las partículas individuales ligeramente alargadas y aplanadas del CAG; mientras que en la Figura 6.59.b, se aprecian las irregularidades de su superficie.



**Figura 6.60.-** Microfotografía SEM de NFC.



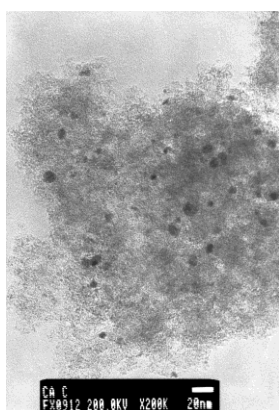
**Figura 6.61.-** Microfotografía SEM de NTC.

En las Figuras 6.60 y 6.61, se observa la estructura filamentosa de las nanofibras y los nanotubos de carbono, respectivamente. Se trata de materiales fibrilares por poseer una elevada relación longitud/diámetro.

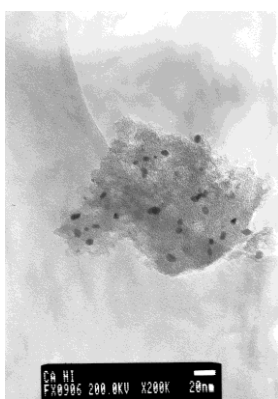
Las imágenes mostradas parecen indicar también que el diámetro externo de las nanofibras es mayor que el de los nanotubos de carbono.

## V. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

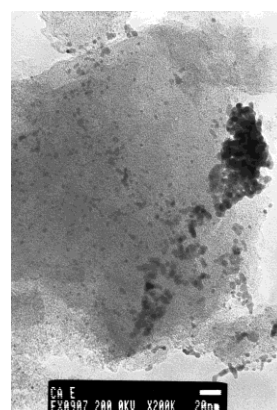
Los materiales preparados así como el catalizador comercial utilizado han sido analizados mediante microscopía electrónica de transmisión. A modo de ejemplo, se muestran en las siguientes figuras las microfotografías obtenidas con los materiales Ru/CA<sub>COM</sub>, Ru/CAP<sub>HI</sub>, Ru/CAP<sub>DE</sub>, Ru/NFC<sub>HI</sub> y Ru/NTC<sub>HI</sub>.



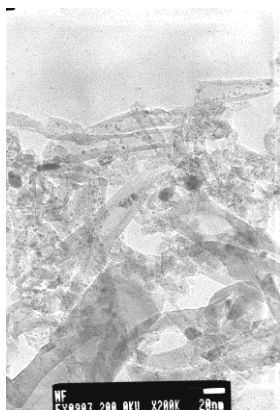
**Figura 6.62.-**  
Microfotografía TEM de  
Ru/CA<sub>COM</sub>.



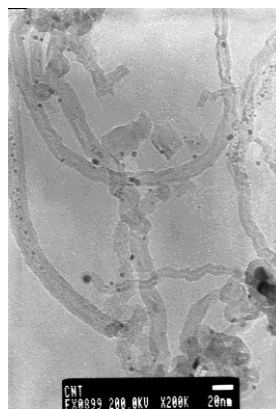
**Figura 6.63.-**  
Microfotografía TEM de  
Ru/CAP<sub>HI</sub>.



**Figura 6.64.-**  
Microfotografía TEM de  
Ru/CAP<sub>DE</sub>.



**Figura 6.65.-** Microfotografía TEM de  
Ru/NFC<sub>HI</sub>.



**Figura 6.66.-** Microfotografía TEM de  
Ru/NTC<sub>HI</sub>.

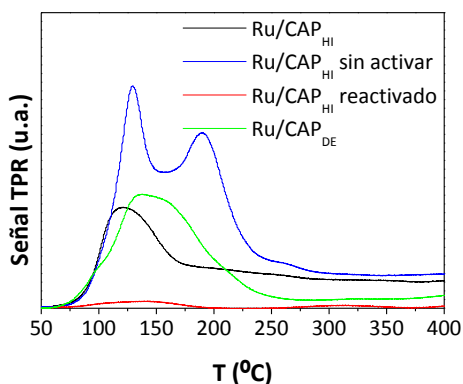
Los resultados obtenidos para el catalizador comercial (Figura 6.62) sugieren una buena dispersión de las partículas metálicas, cuyo tamaño oscila entre 7 y 13 nm. Lo mismo se observa para el material Ru/CAP<sub>HI</sub> (Figura 6.63), aunque en este caso la fase activa tiene un tamaño ligeramente menor (5-11 nm). Sin embargo, cuando el carbón activado en polvo ha sido impregnado con disolución en exceso (material Ru/CAP<sub>DE</sub>, Figura 6.64) se observan aglomeraciones de partículas metálicas en ciertas zonas, si bien tienen un tamaño bastante homogéneo cuando se encuentran como partículas individuales (3-5 nm).

El menor tamaño para las partículas de rutenio se ha obtenido en el material Ru/NFC<sub>HI</sub> (1-4nm, Figura 6.65), en el que también tienen una buena dispersión.

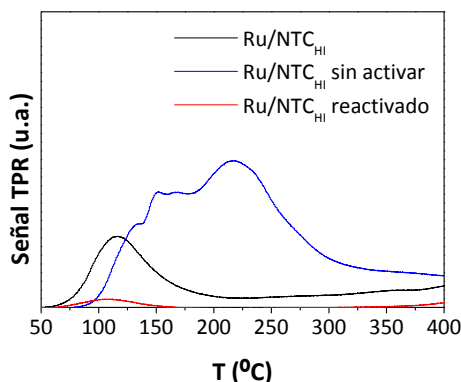
Finalmente, cuando el soporte empleado son nanotubos de carbono, se ha observado que las partículas metálicas no están uniformemente distribuidas por la superficie, posiblemente debido una deficiente funcionalización de este material, como ya se ha comentado con anterioridad. En el caso concreto del material preparado mediante impregnación a humedad incipiente (Ru/NTC<sub>HI</sub>, Figura 6.66) el tamaño de las partículas de rutenio varía entre 1 y 8 nm.

## VI. Reducción térmica programada (TPR)

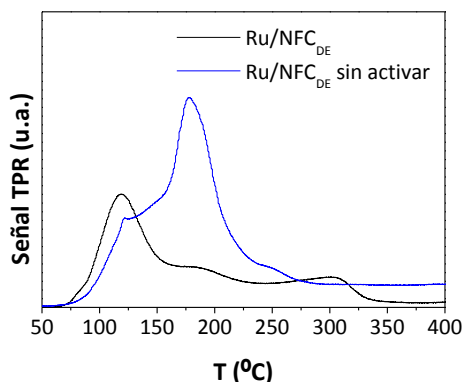
Se han realizado análisis TPR de los materiales preparados, en las condiciones que se indican en el Apartado 4.3.7. En las Figuras 6.67 a 6.70, se muestran algunos de los resultados obtenidos, a modo de ejemplo.



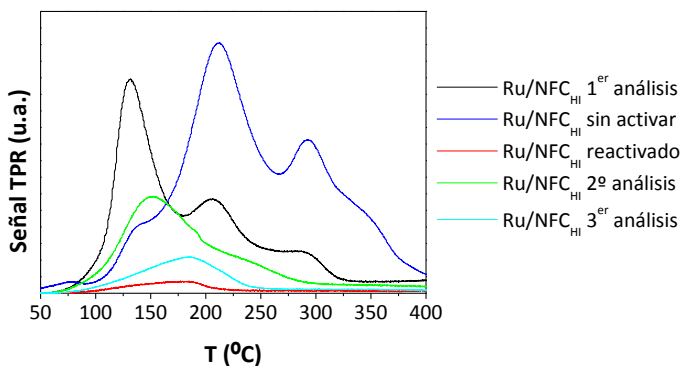
**Figura 6.67.-** Análisis TPR de los materiales Ru/CAP<sub>HI</sub> activado, sin activar y reactivado, y Ru/CAP<sub>DE</sub> activado.



**Figura 6.68.-** Análisis TPR del material Ru/NTC<sub>HI</sub> activado, sin activar y reactivado.



**Figura 6.69.-** Análisis TPR del material Ru/NFC<sub>DE</sub> activado y sin activar.



**Figura 6.70.-** Tres análisis TPR consecutivos del material Ru/NFC<sub>HI</sub> activado y análisis TPR del mismo material sin activar y reactivado.

Los resultados de los análisis TPR realizados a los materiales que han sido sometidos al proceso de activación (Figuras 6.67 a 6.70) indican que existen centros metálicos sin reducir, que podrían deberse a una deficiente activación de los catalizadores. Para comprobar esta hipótesis, algunos de los materiales estudiados han sido también analizados después de ser sometidos a una reactivación “in situ” en la que se simulan las condiciones de reducción empleadas para la activación del catalizador (Apartado 4.3.7). En todos los materiales así analizados (Figuras 6.67, 6.68 y 6.70), se observa un único pico muy pequeño. De ello se deduce que prácticamente no quedan centros sin reducir y que las condiciones de activación empleadas son adecuadas. Por tanto, los picos observados en los primeros análisis se deben a la pasivación de la superficie externa del material al ponerlo en contacto con el aire

ambiente. De hecho, en el análisis de los materiales antes de su activación (Figuras 6.67 a 6.70), se observa la presencia de otros picos, lo que indica la existencia de otros centros metálicos distintos sin reducir.

En el caso de las nanofibras de carbono, podrían haber tres tipos distintos de centros metálicos. Para comprobarlo, se han realizado varios análisis sucesivos al material Ru/NFC<sub>HI</sub> (Figura 6.70), observándose un descenso en el consumo de hidrógeno, lo que indica que después de cada análisis quedan menos centros metálicos sin reducir.

### VII. Termogravimetría (TG)

Se ha determinado la estabilidad térmica en atmósfera inerte de los materiales CAG, NFC y NTC mediante su análisis termogravimétrico. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 6.71 a 6.73.

De acuerdo con los resultados, el contenido en humedad, carbono amorfo y otras partículas carbonosas de los nanotubos de carbono es de un 25%, mientras que las nanofibras y el carbón activado contienen un 16%. Se ha calculado como la pérdida de peso que experimenta la muestra desde el inicio del análisis hasta que empieza su degradación térmica, que se traduce en un pico en la representación del análisis térmico diferencial (DTA) muy acentuado y exotérmico.

Todos los materiales son bastante estables hasta aproximadamente 500°C, temperatura a la que comienza la degradación del material carbonoso.

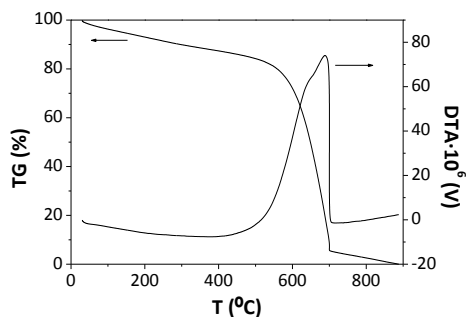
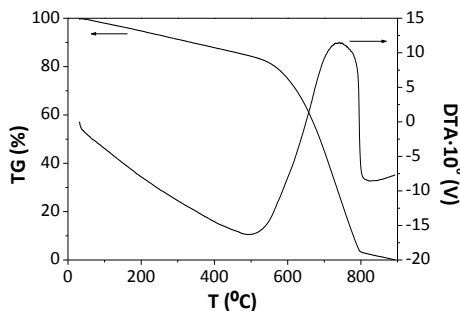
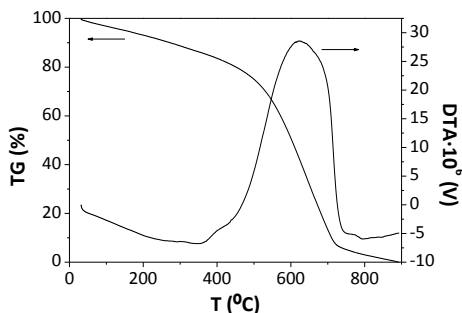


Figura 6.71.- Termograma del CAG.


**Figura 6.72.-** Termograma de NFC.

**Figura 6.73.-** Termograma de NTC.

### 6.3.2. Ensayos catalíticos

La interpretación y discusión de los resultados experimentales obtenidos en los ensayos realizados utilizando materiales con el metal soportado como catalizador se ha llevado a cabo en función de los siguientes parámetros:

- **Conversión del sustrato  $i$ ,  $x_i$  (%):**

$$x_i = \frac{w_{i,0} - w_{i,f}}{w_{i,0}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 6.8}]$$

donde  $w_{i,0}$  y  $w_{i,f}$  son la fracción másica del sustrato  $i$  (c-C6, MCP, n-C6 o 3-MP) en la muestra inicial y final.

- **Selectividad hacia el producto de reacción  $i$ ,  $S_i$  (%):**

$$S_i = \frac{A_i}{A_{total}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 6.9}]$$

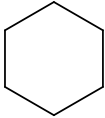
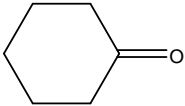
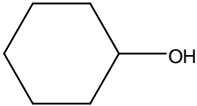
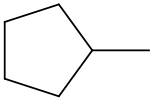
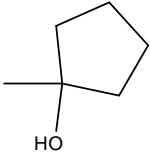
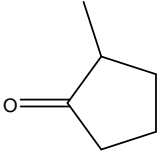
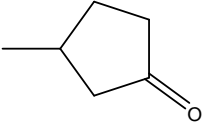
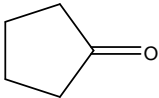
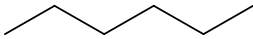
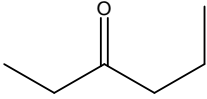
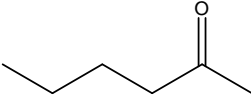
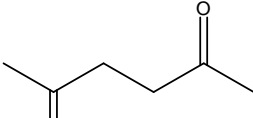
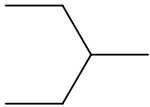
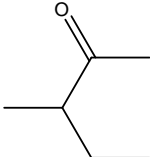
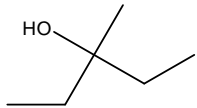
siendo  $A_i$  y  $A_{total}$  el área del pico cromatográfico del compuesto  $i$  y el área total de los picos correspondientes a productos, respectivamente.

- **Rendimiento en ciclohexanona,  $Y_{c-ona}$  (%):**

$$Y_{c-ona} = \frac{x_{c-C6} \cdot S_{c-ona}}{100} \quad [\text{Ec. 6.10}]$$

Para facilitar la interpretación de los resultados, los diferentes sustratos y sus correspondientes productos de oxidación se nombran como se muestra en la Tabla 6.13.

**Tabla 6.13.-** Sustratos empleados y productos de oxidación obtenidos.

| Sustrato  | Productos de oxidación obtenidos  |  |
|---|---|--|
|    |    |    |
| ciclohexano<br>(c-C6)   | ciclohexanona<br>(c-ona)  | ciclohexanol<br>(c-ol)   |
|    |    |    |
| metilciclopentano<br>(MCP)  | 1-metilciclopentanol<br>(1-MCPol)   | 2-metilciclopentanona<br>(2-MCPona)  |
|   |    |    |
|   | 3-metilciclopentanona<br>(3-MCPona)   | ciclopentanona<br>(c-C5ona)  |
|  |  |  |
| n-hexano<br>(n-C6)  | 3-hexanona<br>(3-ona)   | 2-hexanona<br>(2-ona)  |
|   |   |   |
|   |   | 2,5-hexanodiona<br>(2,5-diona)   |
|  |  |  |
| 3-metilpentano<br>(3-MP)  | 3-metil-2-pentanona<br>(3M2Pona)  | 3-metil-3-pentanol<br>(3M3Pol)   |

## **I. Reproducibilidad de los ensayos catalíticos**

Se ha estudiado la reproducibilidad de los ensayos catalíticos con el fin de determinar el error experimental. Para ello, se han repetido experimentos de manera aleatoria con materiales con el metal soportado, modificando como máximo una sola variable de operación con respecto a las condiciones de referencia (Apartado 4.2.5). Las condiciones experimentales empleadas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.32 del Apéndice. En las Figuras 6.74.a a 6.74.g, se resumen los resultados de estos ensayos.

Se ha determinado un error relativo inferior al 3% para la conversión de c-C6 y al 1% para la selectividad hacia c-ona, lo que indica una buena reproducibilidad de los resultados experimentales.

## **II. Influencia del tipo de parafina de 6 átomos de carbono**

Para estudiar la reactividad de diferentes parafinas de seis átomos de carbono sobre el catalizador comercial de rutenio soportado sobre carbón activado, se han realizado una serie de experimentos en las condiciones de referencia utilizando ciclohexano (c-C6), metilciclopentano (MCP), n-hexano (n-C6) o 3-metilpentano (3-MP) como sustrato. Las condiciones experimentales empleadas y los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 9.33 a 9.36 del Apéndice. En las Figuras 6.75 a 6.76.d, se resumen los resultados de estos ensayos.

Con todos los sustratos se ha realizado un blanco de reacción (en las mismas condiciones sin catalizador) y en ningún caso se aprecia desaparición de sustrato o aparición de productos (Tablas 9.33 a 9.36 del Apéndice), lo que indica que es necesaria la presencia del catalizador para que haya reacción. Se ha realizado también un blanco de reacción al estudiar la influencia del resto de variables analizadas en la presente investigación, obteniéndose esta misma conclusión en todos los casos.

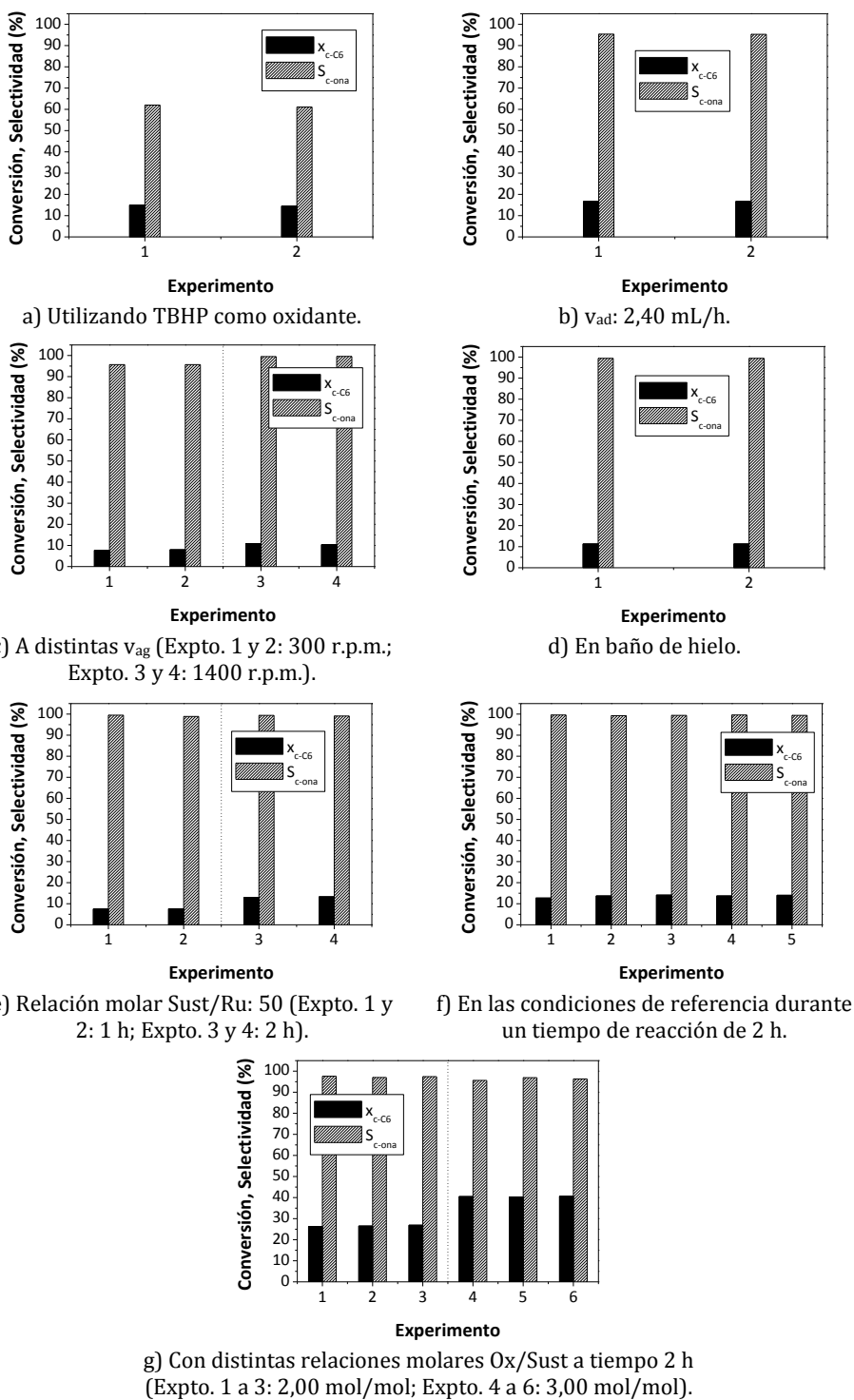


Figura 6.74.- Reproducibilidad de los ensayos de oxidación de c-C6.

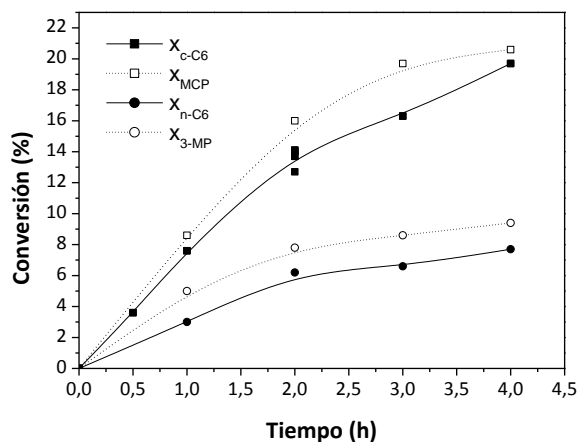


Figura 6.75.- Cinética de reacción en la oxidación de diferentes parafinas con 6 átomos de carbono.

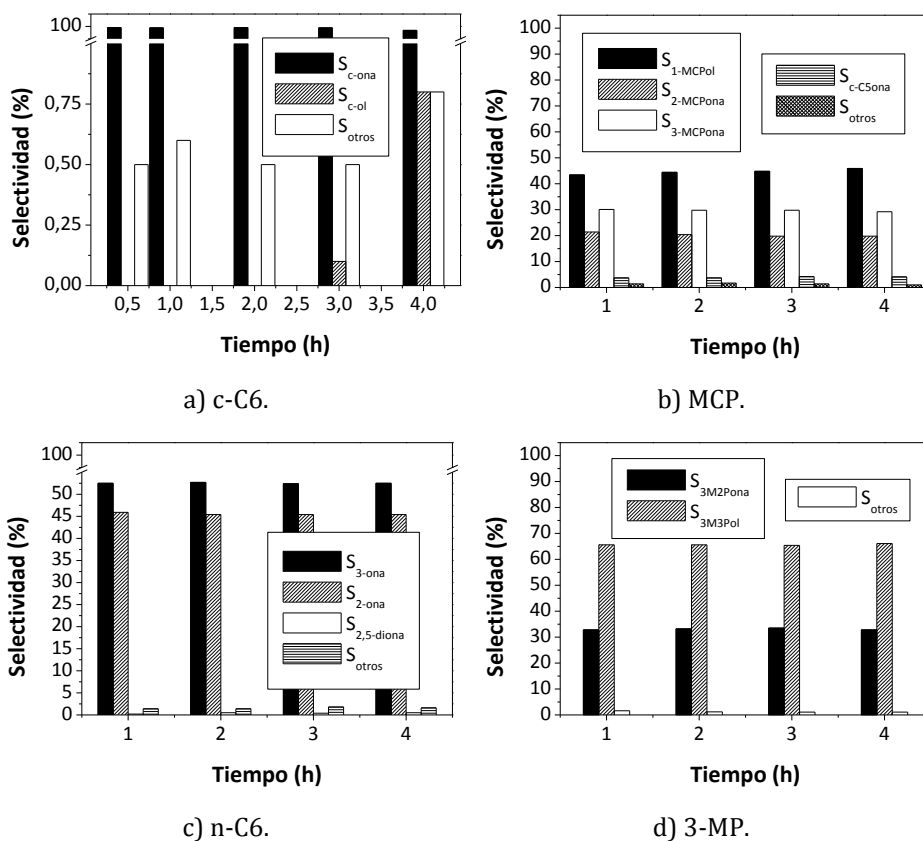


Figura 6.76.- Evolución de la selectividad con el tiempo en la oxidación de diferentes parafinas con 6 átomos de carbono.

Los resultados de la Figura 6.75 indican que el tiempo de reacción empleado no ha sido suficiente para alcanzar la conversión máxima con ninguna de las parafinas ensayadas. No obstante, se observa que las parafinas cíclicas (c-C6 y MCP) son más reactivas que las lineales (n-C6 y 3-MP), obteniéndose tanto mayores velocidades iniciales de reacción como mayores conversiones. Tanto con las parafinas cíclicas como con las lineales, se alcanzan mayores conversiones cuando la parafina es ramificada. Esto se debe a que la reactividad relativa de los enlaces C–H varía según: terciario > secundario >> primario.

Cuando se emplea c-C6 como sustrato en las condiciones ensayadas, la reacción es selectiva hacia la formación de c-ona ( $S_{c-ona} \cong 99\%$ ), mientras que con el resto de las parafinas ensayadas se obtiene una mezcla de dos o más productos de reacción, indicados en las Figuras 6.76.a a 6.76.d. Por este motivo y porque su conversión está entre las más altas de las alcanzadas, parece interesante continuar con el estudio de la reacción de oxidación de c-C6. Además, su principal producto de oxidación tiene interés desde el punto de vista industrial, pues se utiliza para la producción de ácido adípico, precursor en la síntesis de nylon-6 y nylon-6,6.

La oxidación de metilciclopentano (MCP) en las condiciones ensayadas conduce a una mezcla de 1-MCPol, 2-MCPona, 3-MCPona y c-C5ona en la que predominan las cetonas, si bien el 1-MCPol es el producto mayoritario (Figura 6.76.b) debido a la mayor reactividad del carbono terciario. Entre las cetonas de 6 átomos de carbono obtenidas, la selectividad hacia 3-MCPona es mayor que la de 2-MCPona, posiblemente debido a impedimentos estéricos. Por último, se observa que la selectividad hacia c-C5ona es un orden de magnitud menor que la de los demás productos de reacción, pues su formación implica la ruptura de un enlace C-C.

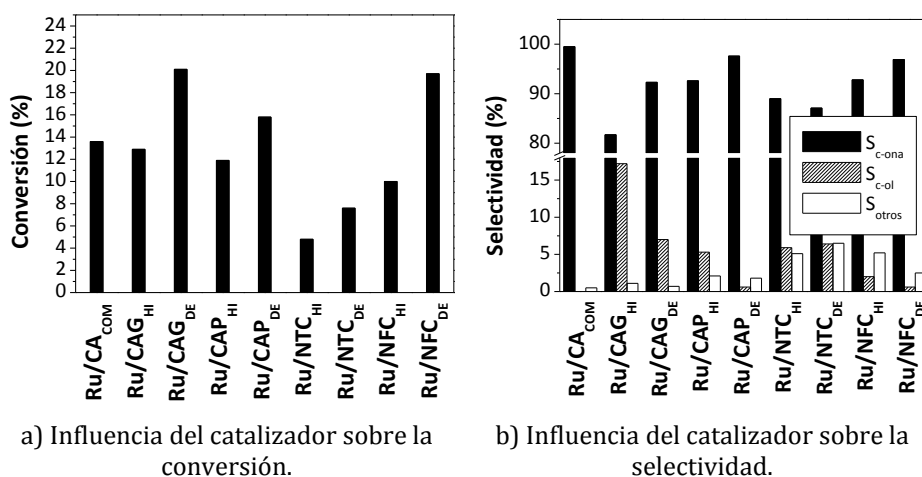
Al oxidar n-C6 en las condiciones ensayadas, se obtiene una mezcla de 3-ona, 2-ona y 2,5-diona en la que predominan las dos primeras (Figura 6.76.c), ya que su formación implica la reacción de uno sólo de los átomos de carbono del sustrato. Además, se observa que existe una preferencia significativa por uno de los carbonos secundarios de la molécula de sustrato ( $S_{3-ona} > S_{2-ona}$ ), posiblemente debido a impedimentos estéricos.

Cuando el sustrato utilizado en las condiciones ensayadas es 3-MP, se obtiene una mezcla de 3M2Pona y 3M3Pol (Figura 6.76.d), predominando el

alcohol frente a la cetona, a diferencia de lo que ocurre con el resto de las parafinas estudiadas debido a la mayor reactividad del carbono terciario.

### III. Actividad de diferentes materiales

Con el objetivo de seleccionar el catalizador de rutenio más adecuado para la oxidación de c-C6, se han realizado una serie de experimentos en las condiciones de referencia durante un tiempo de reacción de 2 h utilizando como catalizador los distintos materiales preparados con rutenio soportado. Asimismo, se ha empleado un catalizador comercial de rutenio (5%<sub>peso</sub>) soportado sobre carbón activado (Ru/CA<sub>COM</sub>). Las condiciones experimentales empleadas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.37 del Apéndice. En las Figuras 6.77.a y 6.77.b, se resumen los resultados de estos ensayos. No se discute la evolución del rendimiento en c-ona porque varía de forma análoga a la conversión de c-C6 debido a la elevada selectividad hacia este producto alcanzada.



**Figura 6.77.-** Oxidación de c-C6 con distintos catalizadores.

Se observa que el producto mayoritario en la reacción de oxidación de c-C6 en las condiciones estudiadas e independientemente del catalizador de rutenio empleado es siempre c-ona, si bien la proporción c-ona/c-ol varía de un material a otro (Figura 6.77.b).

Los resultados también indican que se alcanzan mayores conversiones de c-C6 cuando el catalizador se prepara mediante impregnación con disolución en exceso, sea cual sea el soporte carbonoso empleado (Figura 6.77.a).

Aunque el contenido en rutenio es mayor en los catalizadores preparados mediante impregnación a humedad incipiente, estos materiales deben presentar mayor proporción de rutenio inactivo y/o inaccesible, lo que podría deberse a un mayor tamaño de las partículas metálicas. Además, cuando la impregnación se realiza con disolución en exceso, se observa que, en general, la reacción es más selectiva hacia la formación de c-ona, habiendo más diferencia con respecto al c-ol cuando el soporte empleado es carbón activado, tanto granular como en polvo (Figura 6.77.b). Por tanto, por su mayor conversión y selectividad, es más conveniente utilizar catalizadores de rutenio preparados mediante impregnación con disolución en exceso para llevar a cabo la oxidación de c-C6 en las condiciones estudiadas.

Si se comparan los resultados de los catalizadores preparados por el mismo método de impregnación utilizando carbón activado con distinto tamaño de partícula como soporte (Ru/CAG<sub>HI</sub> con Ru/CAP<sub>HI</sub> y Ru/CAG<sub>DE</sub> con Ru/CAP<sub>DE</sub>), por una parte se observa que sólo hay diferencias significativas en la conversión de c-C6 cuando el carbón se ha impregnado con disolución en exceso. En este caso, se obtiene mayor conversión para el mayor tamaño de partícula del soporte (Figura 6.77.a), quizá por la mayor aglomeración de las partículas metálicas en el material en polvo. Por otra parte, se observa que la reacción es más selectiva hacia la formación de c-ona cuando se utiliza CAP como soporte (Figura 6.77.b), posiblemente porque el menor tamaño del soporte favorece la adsorción del c-ol, lo que le convierte en sustrato para experimentar una posterior oxidación. Por ello, en caso de emplear carbón activado como soporte catalítico para la oxidación de c-C6, conviene someterlo a una molienda previa para reducir su tamaño de partícula.

De los materiales carbonosos empleados como soporte, el menos adecuado para la oxidación de c-C6 son los NTC debido tanto a las menores conversiones ( $\leq 7,6\%$ ) como selectividades ( $\leq 89,0\%$ ) conseguidas con ellos (Figuras 6.77.a y 6.77.b). Estos resultados se explican por la deficiente funcionalización ya comentada para este material, lo que lleva tanto a un menor contenido en rutenio como a una mala dispersión del mismo (Apartado 5.3.1).

Con el resto de materiales ensayados, se han obtenido resultados similares. No obstante, cuando se utiliza Ru/NFC<sub>DE</sub> como catalizador, la conversión alcanzada de c-C6 es de las más altas (19,7%, Figura 6.77.a), así como la selectividad hacia c-ona (96,9%, Figura 6.77.b). Esto convierte a este

material en el catalizador más adecuado de los preparados para oxidar c-C6 en las condiciones estudiadas, si bien tiene el inconveniente de un mayor precio. Los buenos resultados obtenidos con este material podrían deberse a que al no poseer poros, los centros activos se distribuyen únicamente por su superficie, con lo que aumenta la accesibilidad de los reactivos a los mismos.

Por último, si se tienen en cuenta los resultados obtenidos con el material comercial Ru/CA<sub>COM</sub>, puede concluirse que es el catalizador más interesante para oxidar c-C6 en las condiciones ensayadas pues, a pesar de que la conversión de c-C6 alcanzada no es de la más altas ( $\cong 13,6\%$ , Figura 6.77.a), la c-ona es prácticamente el único producto de oxidación obtenido ( $S_{c-ona} \cong 99,5\%$ , Figura 6.77.b). Esto podría deberse a que se trata del único material ensayado en el que el rutenio presenta una buena dispersión y se encuentra en elevada proporción ( $4,5\%_{\text{peso}}$ ).

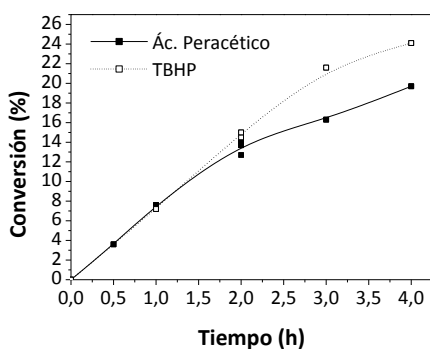
#### IV. Influencia del tipo de oxidante

Para seleccionar el oxidante más adecuado en la oxidación de c-C6, se han realizado una serie de experimentos en las condiciones de referencia utilizando ácido peracético y t-butilhidroperóxido (TBHP) como oxidantes. En la Tabla 9.38 del Apéndice, se muestran las condiciones experimentales empleadas y los resultados obtenidos. Estos últimos se resumen en las Figuras 6.78.a a 6.78.d, en las que se incluye también la evolución del rendimiento en c-ona por ser significativamente distinta a la conversión de c-C6. En el resto del estudio, se discute sólo la evolución de esta última ya que ambas variables varían de forma paralela por ser la selectividad hacia c-ona siempre próxima al 100%.

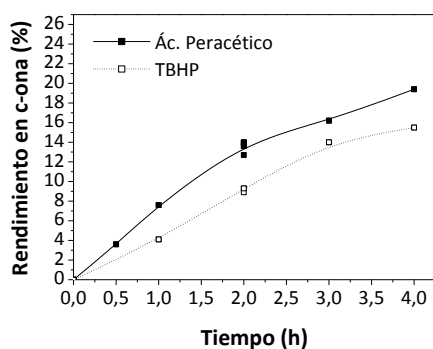
Se observa que para tiempos de reacción inferiores a 2 h, no hay prácticamente diferencia en la conversión de c-C6 alcanzada con ambos oxidantes. A partir de dicho tiempo, se obtienen mayores conversiones con TBHP (Figura 6.78.a). Sin embargo, el rendimiento en c-ona es siempre mayor cuando se utiliza ácido peracético (Figura 6.78.b) debido a que con este oxidante la reacción es más selectiva hacia la formación de la cetona ( $S_{c-ona} \cong 99\%$ ) (Figuras 6.78.c y 6.78.d), lo cual está de acuerdo con los resultados de otros investigadores [Murahashi y col., 2000]. Esto podría deberse a que con este oxidante la ruptura del enlace O–O se produce de forma heterolítica [Murahashi y col., 2000].

Al utilizar TBHP, se obtiene una mezcla de c-ona, c-ol y otros productos de oxidación (Figura 6.78.d), posiblemente porque el metal activo (Ru) induce la ruptura homolítica del enlace O–O de los alquilhidroperóxidos (ROOH), conduciendo así a esquemas de reacción indeseados vía radicales RO· [Crabtree, 2001]. Además, las reacciones catalizadas por rutenio en las que se emplean alquilhidroperóxidos como oxidante se producen a través de la formación de un complejo oxometálico como intermediario activo, cuya formación implica reacciones redox del rutenio, por lo que cambia su estado de oxidación [Arends and Sheldon, 2001], pudiendo catalizar otras reacciones.

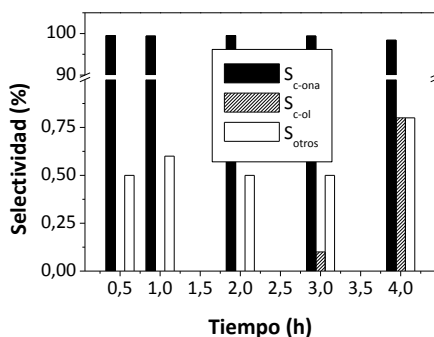
Como consecuencia de la mayor selectividad hacia c-ona alcanzada cuando se emplea ácido peracético, se ha seleccionado este oxidante como el más adecuado para llevar a cabo la oxidación de c-C6, ya que esto facilita la separación de los componentes de la mezcla final de reacción.



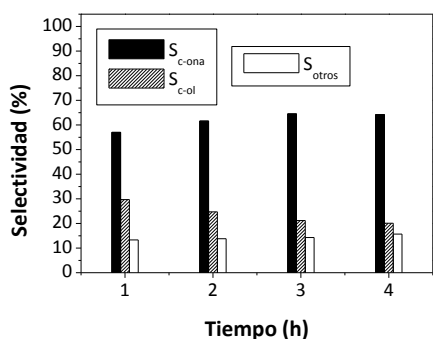
a) Cinética de reacción.



b) Evolución del rendimiento con el tiempo.



c) Evolución de la selectividad con el tiempo utilizando ácido peracético como oxidante.

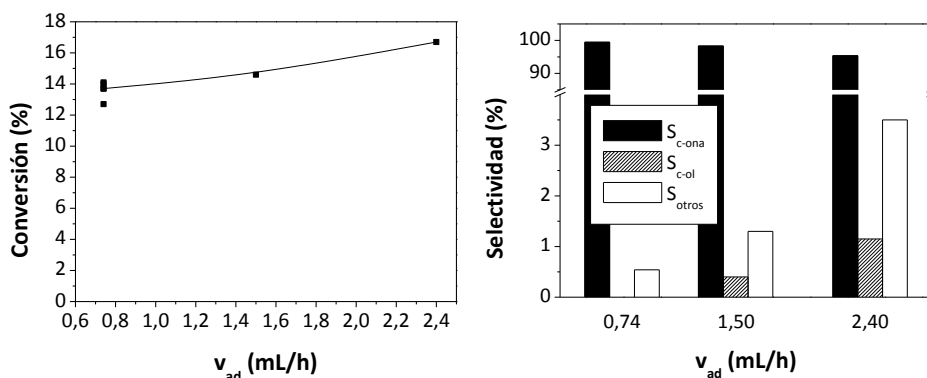


d) Evolución de la selectividad con el tiempo utilizando TBHP como oxidante.

Figura 6.78.- Oxidación de c-C6 con distintos oxidantes.

## V. Influencia de la velocidad de adición del oxidante

Tal y como se comentó anteriormente, la adición del oxidante de forma gradual ralentiza la reacción y permite que sea menos exotérmica. Por ello, con el fin de seleccionar la velocidad de adición del oxidante más adecuada en la oxidación de c-C6, se han realizado una serie de experimentos en las condiciones de referencia a distintas velocidades de adición durante un tiempo de reacción de 2 h. Las condiciones experimentales empleadas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.39 del Apéndice. En las Figuras 6.79.a y 6.79.b, se resumen los resultados de estos ensayos.



a) Influencia sobre la conversión.

b) Influencia sobre la selectividad.

**Figura 6.79.-** Influencia de la velocidad de adición del oxidante en la oxidación de c-C6.

Los resultados muestran un ligero incremento en la conversión de c-C6 al aumentar la velocidad de adición de la disolución de ácido peracético empleado como oxidante (Figura 6.79.a). Esto podría deberse a un leve aumento en la velocidad de reacción por haber aumentado la concentración de oxidante presente en el medio de reacción en cada momento. No obstante, se produce un descenso en la selectividad hacia c-ona por una mayor formación tanto de c-ol como de otros subproductos de reacción al aumentar la velocidad de adición del oxidante (Figura 6.79.b).

Puesto que las cetonas se forman a partir de la sucesiva oxidación de los alcoholes [d'A Rocha Gonsalves and Serra, 2000; Huybrechts y col., 1991a; Murahashi y col., 1994; Murahashi y col., 2000; Tatsumi y col., 1990], el aumento en la selectividad hacia c-ol puede indicar que la mayor cantidad de oxidante presente en el medio hace disminuir el número de centros activos

responsables de la formación de c-ona, quizá como consecuencia de la adsorción irreversible del oxidante en los centros activos.

El aumento en la formación de otros subproductos de reacción puede estar favorecido por una mayor cantidad de ácido acético en el medio. Éste procedería del consumo del ácido peracético que, al estar en mayor concentración, se descompondría más rápidamente, y no siempre de manera productiva.

En base a los resultados obtenidos, se ha seleccionado la velocidad de adición del oxidante de 0,74 mL/h como la más adecuada para la oxidación de c-C6 debido a la mayor selectividad hacia c-ona conseguida con ella ( $S_{c-ona} > 99\%$ ).

## VI. Influencia de la velocidad de agitación

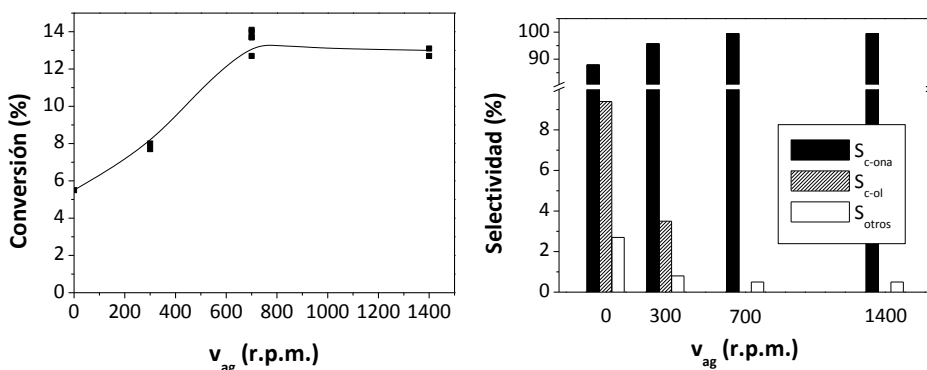
Para estudiar la influencia de la velocidad de agitación en la oxidación de c-C6, se han realizado una serie de experimentos en las condiciones de referencia a distintas velocidades de agitación durante un tiempo de reacción de 2 h. Las condiciones experimentales empleadas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.40 del Apéndice. En las Figuras 6.80.a y 6.80.b, se resumen los resultados de estos ensayos.

La Figura 6.80.a muestra que la velocidad de agitación tiene una gran influencia en la conversión de c-C6 para valores bajos de agitación (0-700 r.p.m.). El incremento de conversión con esta variable indica que, en estas condiciones, existe una limitación al transporte externo de materia. Sin embargo, a velocidades de agitación elevadas (700-1400 r.p.m.), la resistencia externa no controla el proceso, por lo que la conversión de c-C6 se mantiene prácticamente constante.

El mal contacto entre reactivos que se produce a velocidades bajas de agitación (0 y 300 r.p.m.) hace que se ralenticen todas las reacciones, incluida la oxidación del alcohol para formar la cetona, que es la etapa más rápida [Huybrechts y col., 1990]. Por este motivo, se forma más c-ol a bajas velocidades de agitación y aumenta la selectividad hacia c-ona al aumentar esta variable (Figura 6.80.b).

Debido a que las mayores conversiones de c-C6 y selectividades hacia c-ona se consiguen a partir de 700 r.p.m. y se mantienen prácticamente

constantes desde este punto, se ha seleccionado esta velocidad de agitación como la más adecuada para llevar a cabo la oxidación de c-C6.



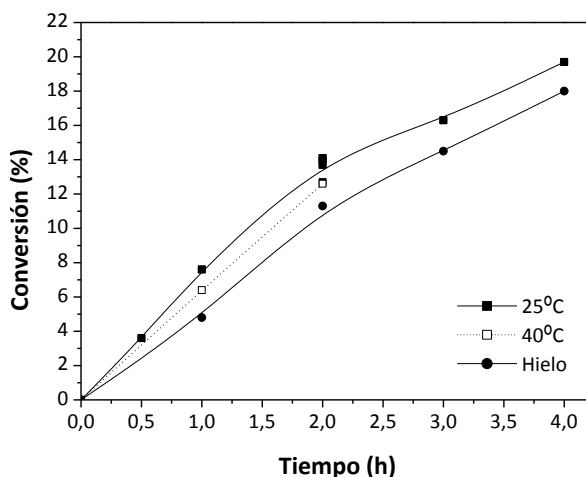
a) Influencia sobre la conversión.

b) Influencia sobre la selectividad.

**Figura 6.80.-** Influencia de la velocidad de agitación en la oxidación de c-C6.

### VII. Influencia de la temperatura de reacción

Con el objetivo de estudiar la influencia de la temperatura de reacción en la oxidación de c-C6, se han realizado una serie de experimentos en las condiciones de referencia a distintas temperaturas: 25°C, 40°C y en baño de hielo. Las condiciones experimentales empleadas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.41 del Apéndice. En las Figuras 6.81 a 6.82.c, se resumen los resultados de estos ensayos.



**Figura 6.81.-** Cinética de reacción en la oxidación de c-C6 a diferentes temperaturas.

Los resultados muestran que el tiempo de reacción empleado no ha sido suficiente para alcanzar la conversión máxima con ninguna de las temperaturas estudiadas.

Se observa que el aumento de la temperatura de reacción tiene un efecto positivo en la conversión de c-C6 hasta 25°C. A partir de este punto, la reacción de oxidación de c-C6 no se ve favorecida con la temperatura, ya que su incremento, junto con la presencia de iones metálicos en el medio, acelera la descomposición improductiva del ácido peracético empleado como oxidante. Por este motivo, no se ha completado el estudio cinético a 40°C.

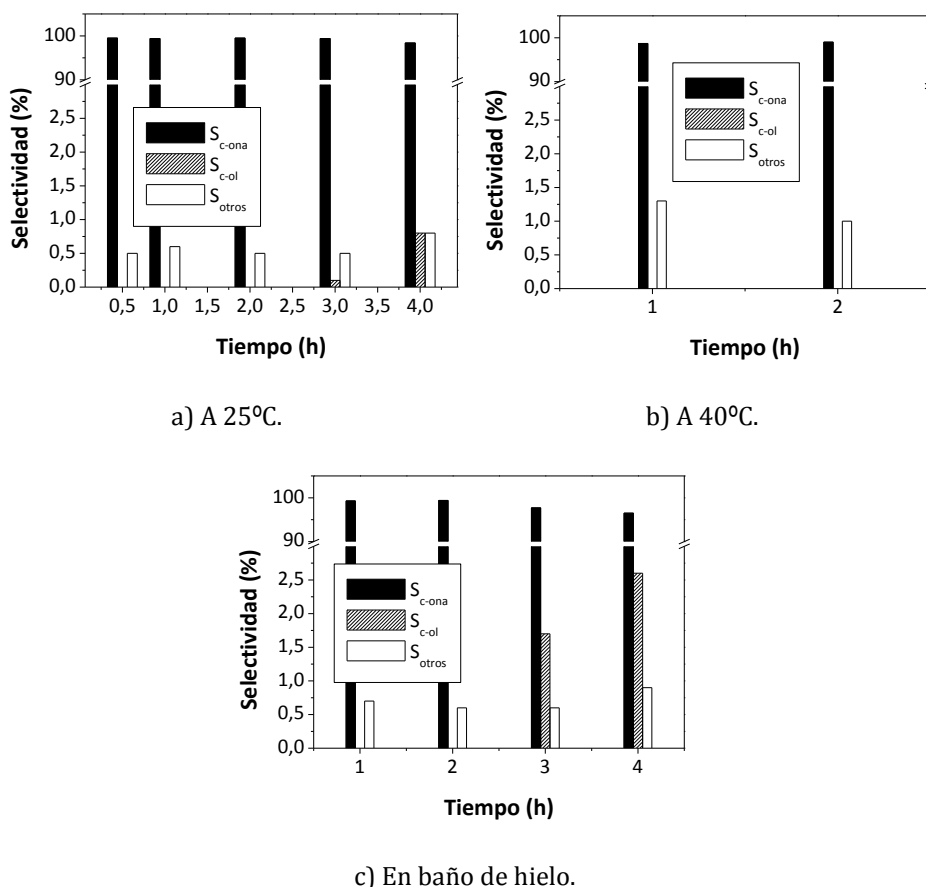


Figura 6.82.- Evolución de la selectividad con el tiempo en la oxidación de c-C6.

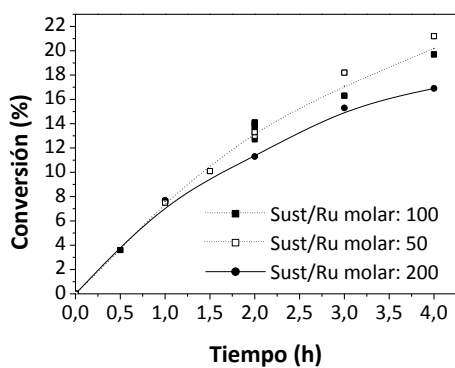
Los resultados muestran que cuando el experimento tiene una duración máxima de 2 h, la reacción es selectiva hacia la formación de c-ona ( $S_{c-ona} > 99\%$ ) independientemente de la temperatura empleada; si bien a 40°C existe mayor proporción de otros subproductos debido a que se favorecen otras reacciones indeseadas. A partir de dicho tiempo, la reacción es menos selectiva y aumenta la producción de c-ol (Figuras 6.82.a a 6.82.c). Un efecto similar se observó en el estudio del efecto de la velocidad de adición del oxidante, donde se vio que la formación de c-ol aumentaba al hacerlo esta variable. Esto parece indicar que existe una reacción o un fenómeno de adsorción entre el oxidante y los centros activos responsables de la formación de c-ona que se hace más visible al aumentar la concentración de oxidante o el tiempo de contacto, si bien su velocidad es relativamente lenta.

Se observa, además, que al realizar el experimento en baño de hielo se forma más c-ol que a 25°C (Figuras 6.82.a y 6.82.c). Esto indica que, a pesar de ralentizarse las dos reacciones (oxidación de c-C6 y de c-ol), la reacción de formación de c-ona es más sensible a la temperatura que la de formación de c-ol. Quizá la baja temperatura favorece la adsorción de c-ol, convirtiéndose en sustrato para una sucesiva oxidación.

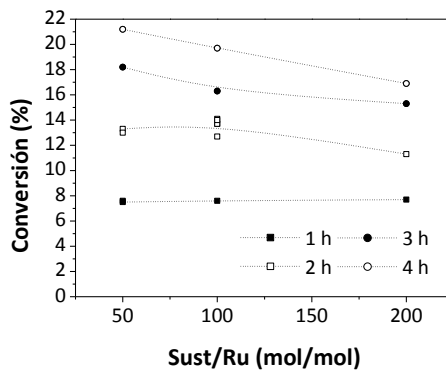
En base a los resultados obtenidos, se ha seleccionado la temperatura de 25°C como la más adecuada para llevar a cabo la oxidación de c-C6 debido a las mayores conversiones alcanzadas con ella. Además, para mejorar el rendimiento en c-ona y facilitar la separación de la mezcla final, conviene que la duración de la reacción sea de 2 h.

### **VIII. Influencia de la relación molar sustrato/rutenio**

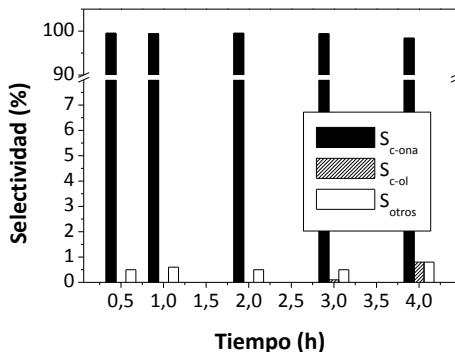
Para seleccionar la relación molar Sust/Ru más adecuada en la oxidación de c-C6, se han realizado una serie de experimentos en las condiciones de referencia variando la cantidad de catalizador empleada. Las condiciones experimentales empleadas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.42 del Apéndice. En las Figuras 6.83.a a 6.83.e, se resumen los resultados de estos ensayos.



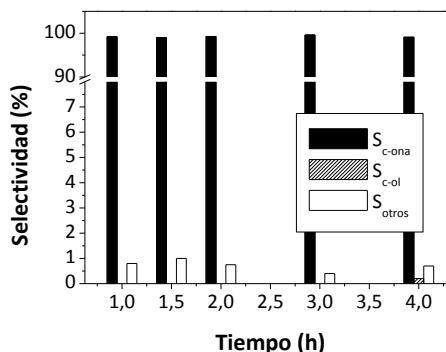
a) Cinética de reacción.



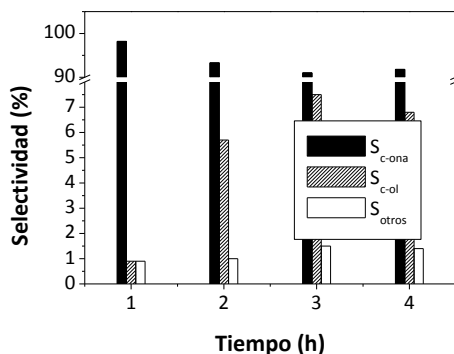
b) Variación de la conversión con la relación molar Sust/Ru a diferentes tiempos.



c) Evolución de la selectividad con el tiempo (Sust/Ru: 100).



d) Evolución de la selectividad con el tiempo (Sust/Ru: 50).



e) Evolución de la selectividad con el tiempo (Sust/Ru: 200).

Figura 6.83.- Oxidación de c-C6 con distintas relaciones molares Sust/Ru.

Los resultados indican que tanto la conversión de c-C6 (Figura 6.83.a) como la selectividad hacia c-ona (Figuras 6.83.c a 6.83.e) aumentan al disminuir la relación molar Sust/Ru (aumentar la cantidad de catalizador empleada); si bien los resultados con una relación Sust/Ru de 100 mol/mol son similares a los alcanzados cuando dicha relación toma un valor de 50 mol/mol. Esto indica que el rutenio no interviene directamente, sino que existe una cantidad mínima a partir de la cual no afecta al resultado.

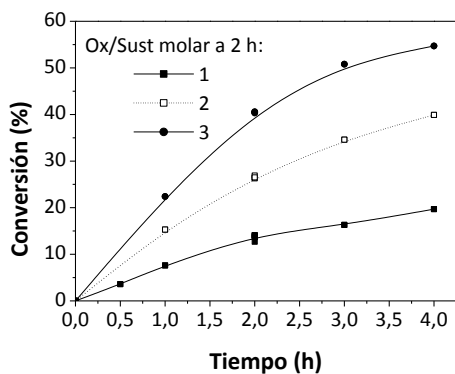
La diferencia entre la conversión de c-C6 alcanzada con las distintas relaciones molares Sust/Ru estudiadas se acentúa con el tiempo (Figura 6.83.b), aunque en ningún caso se ha alcanzado la conversión máxima.

La selectividad hacia c-ol y otros productos de oxidación es mayor con la mayor relación molar Sust/Ru de las ensayadas (Figuras 6.83.c a 6.83.e), es decir, cuando el medio de reacción es el menos activo. Esto dificulta la separación de los componentes de la mezcla final de reacción, ya que se pretende obtener c-ona, por lo que no es interesante continuar con su estudio.

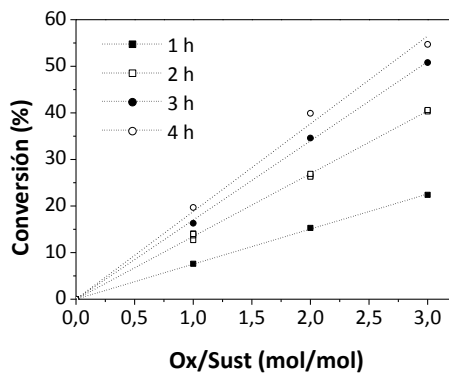
Puesto que al emplear una relación molar Sust/Ru de 50 y de 100 se han obtenido prácticamente los mismos resultados de conversión y selectividad, se ha seleccionado la relación Sust/Ru de 100 mol/mol por suponer un menor consumo de rutenio.

## **IX. Influencia de la relación molar oxidante/sustrato**

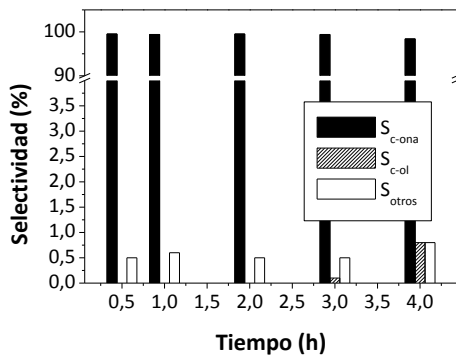
Con el fin de seleccionar la relación molar Ox/Sust más adecuada en la oxidación de c-C6, se han realizado una serie de experimentos en las condiciones de referencia modificando esta variable. Las condiciones experimentales empleadas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.43 del Apéndice. En las Figuras 6.84.a a 6.84.e, se resumen los resultados de estos ensayos. Cabe recordar que la relación molar oxidante/sustrato no es constante con el tiempo, en tanto que se va añadiendo oxidante durante el desarrollo del experimento (Apartado 4.2.5). Con el fin de comparar los resultados obtenidos con distintas relaciones molares oxidante/sustrato, se ha seleccionado como referencia el valor de dicha de relación a un tiempo de 2 h.



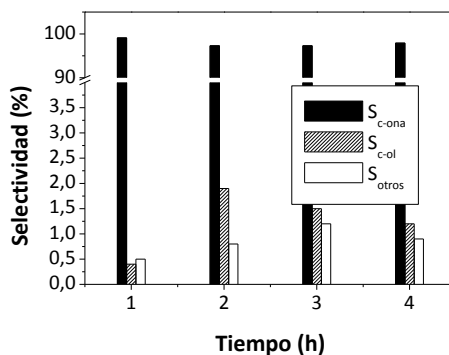
a) Cinética de reacción.



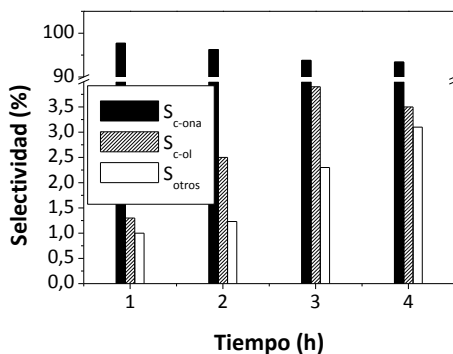
b) Variación de la conversión con la relación molar Ox/Sust a diferentes tiempos.



c) Evolución de la selectividad con el tiempo (Ox/Sust a tiempo 2 h: 1).



d) Evolución de la selectividad con el tiempo (Ox/Sust a tiempo 2 h: 2).



e) Evolución de la selectividad con el tiempo (Ox/Sust a tiempo 2 h: 3).

Figura 6.84.- Oxidación de c-C6 con distintas relaciones molares Ox/Sust a tiempo 2 h.

La Figura 6.84.a muestra que tanto la conversión de c-C6 como la velocidad inicial de reacción aumentan al hacerlo la relación molar Ox/Sust. No obstante, no se ha alcanzado la conversión máxima en ningún caso.

El aumento en la conversión de c-C6 es directamente proporcional al de la relación molar Ox/Sust, lo que está de acuerdo con lo observado por Murahashi y col. [Murahashi y col., 2000]. Dicho aumento es más acusado cuanto mayor es el tiempo de reacción (Figura 6.84.b).

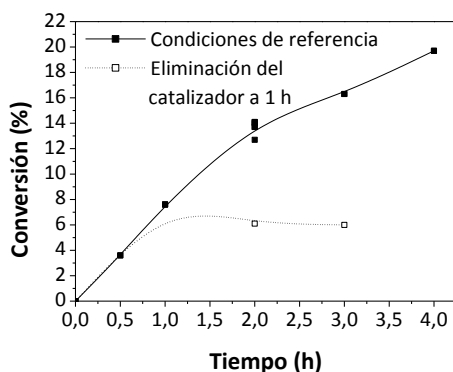
Simultáneamente, al aumentar la relación molar Ox/Sust, disminuye la selectividad hacia c-ona debido tanto a una mayor formación de c-ol como de otros subproductos de reacción (Figuras 6.84.c a 6.84.e).

Por una parte, teniendo en cuenta que las cetonas se forman a partir de la sucesiva oxidación de los alcoholes [d'A Rocha Gonsalves and Serra, 2000; Huybrechts y col., 1991a; Murahashi y col., 1994; Murahashi y col., 2000; Tatsumi y col., 1990], este aumento en la selectividad hacia c-ol parecería indicar que la reacción de oxidación de c-C6 para obtener c-ol es más rápida que la de la formación de c-ona a partir de éste. Sin embargo, se sabe que la etapa más lenta es la formación de alcoholes a partir de alcanos [Huybrechts y col., 1990], por lo que podría indicar que, en las condiciones ensayadas, la actividad del rutenio desciende por envenenamiento en cuanto a la formación de los productos deseados, aunque no en cuanto a la desaparición de c-C6. Esto podría deberse una reacción o un fenómeno de adsorción entre el oxidante y los centros activos de rutenio por el que dejarían de catalizar la formación de c-ona para catalizar otras reacciones secundarias, que dan lugar a otros subproductos de oxidación, contribuyendo así a la disminución de la selectividad observada. Por otra parte, la formación de estos subproductos no sólo es una reacción paralela que depende de la cantidad de oxidante, sino que también está favorecida por la presencia de una mayor cantidad de ácido acético en el medio de reacción, procedente tanto de la disolución de ácido peracético empleada como de su consumo.

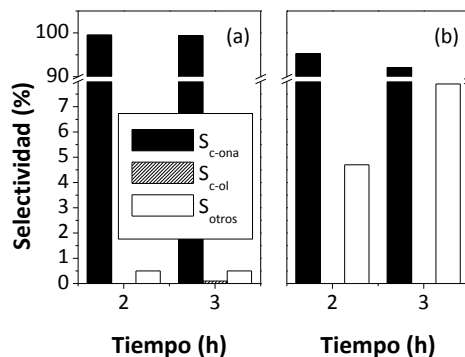
Debido a la pérdida de selectividad observada al aumentar la relación molar Ox/Sust, se ha seleccionado la relación molar Ox/Sust de 1 a tiempo 2 h como la más adecuada para llevar a cabo la oxidación de c-C6, pues además conlleva un menor consumo de oxidante.

## X. Test de heterogeneidad

Para comprobar si realmente la oxidación de *c*-C6 se produce de forma heterogénea sobre la superficie del catalizador, sin lixiviado de los centros activos de rutenio a la disolución, se han llevado a cabo dos experimentos adicionales en las condiciones de referencia. Estos ensayos han consistido en parar la reacción al cabo de 1 h, eliminando el catalizador por centrifugación y continuando la reacción con la mezcla libre de catalizador. Las condiciones experimentales empleadas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.44 del Apéndice. En las Figuras 6.85 y 6.86, se resumen los resultados obtenidos. En ambos casos, se compara la evolución de la conversión y selectividad de la reacción en estos ensayos con los resultados obtenidos en las condiciones de referencia.



**Figura 6.85.-** Cinética de reacción en la oxidación de *c*-C6 en las condiciones de referencia y tras eliminar el catalizador al cabo de 1 h.



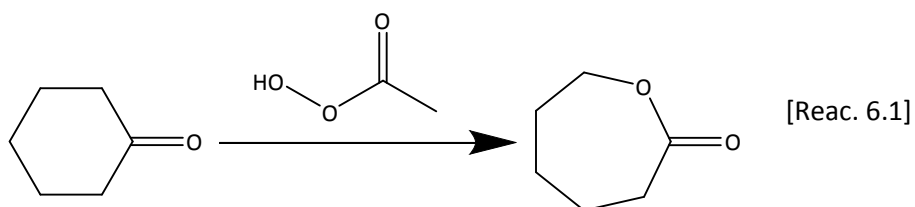
**Figura 6.86.-** Evolución de la selectividad con el tiempo en la oxidación de *c*-C6 en las condiciones de referencia (a) y tras eliminar el catalizador al cabo de 1 h (b).

Los resultados muestran que al eliminar el catalizador de la mezcla de reacción (transcurrida 1 h), la conversión de *c*-C6 se mantiene constante, lo que indica que la reacción no avanza. Por tanto, se demuestra que la oxidación de *c*-C6 sobre Ru/CA<sub>COM</sub> en las condiciones de referencia se produce de forma completamente heterogénea.

A pesar de que esto parezca indicar que no existe lixiviado de metal catalíticamente activo durante la reacción, existe la posibilidad de que se haya producido pérdida de metal no activo, ya que la formación de subproductos continúa tras retirar el catalizador. Para comprobarlo, se ha

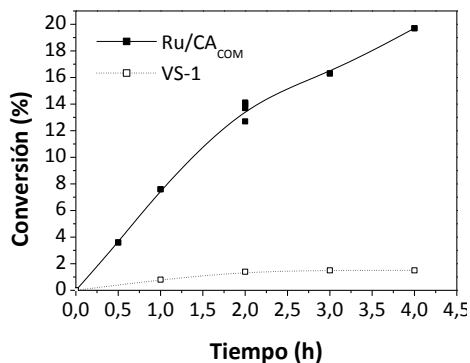
analizado mediante FRX el catalizador recuperado (transcurrida 1 h) para medir la cantidad de rutenio presente después de su utilización. El resultado obtenido indica que se ha producido una pérdida de rutenio del 1,5%<sub>peso</sub> que, aunque se encuentra dentro del error experimental de esta técnica, podría explicar el descenso en la selectividad hacia c-ona al eliminar el catalizador.

El rutenio lixiviado podría ser, por tanto, inactivo para la oxidación del c-C6, pero activo para la posterior oxidación de la c-ona, ya que es más reactiva que la cicloparafina de la que procede debido a la presencia del grupo carbonilo. De hecho, se ha encontrado caprolactona entre los otros productos de oxidación en los experimentos realizados tras eliminar el catalizador, aunque en proporción muy baja (aproximadamente 0,1 y 0,2% después de 1 y 2 h sin catalizador, respectivamente), que se estaría produciendo mediante la siguiente reacción [Baj y col., 2011; Dutta y col., 2010; Shen and Weng, 1990]:

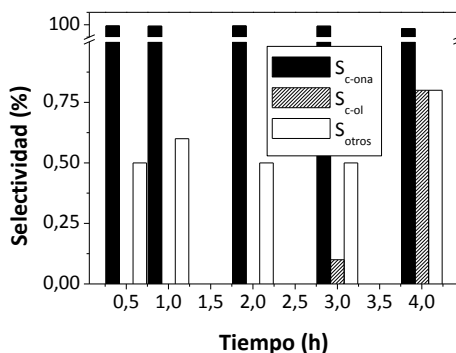


### 6.3.3. Comparación de la oxidación de c-C6 sobre Ru/CA<sub>COM</sub> y VS-1

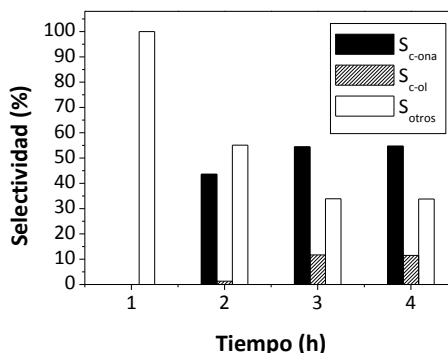
Se han llevado a cabo ensayos de oxidación de c-C6 con ácido peracético como oxidante utilizando como catalizador tanto el material comercial de rutenio soportado sobre carbón activado (Ru/CA<sub>COM</sub>) como el zeotipo VS-1 sintetizado en el presente trabajo (mezcla de los materiales VS-1(M6) a VS-1(M8)), a fin de comparar el comportamiento en reacción de ambos tipos de materiales. En la Tabla 9.45 del Apéndice, se indican las condiciones experimentales empleadas así como los resultados de conversión y selectividad obtenidos en estos ensayos, que se resumen en las Figuras 6.87.a a 6.87.c.



a) Cinética de reacción.



b) Evolución de la selectividad con el tiempo utilizando Ru/CA<sub>COM</sub> como catalizador.



c) Evolución de la selectividad con el tiempo utilizando VS-1 como catalizador.

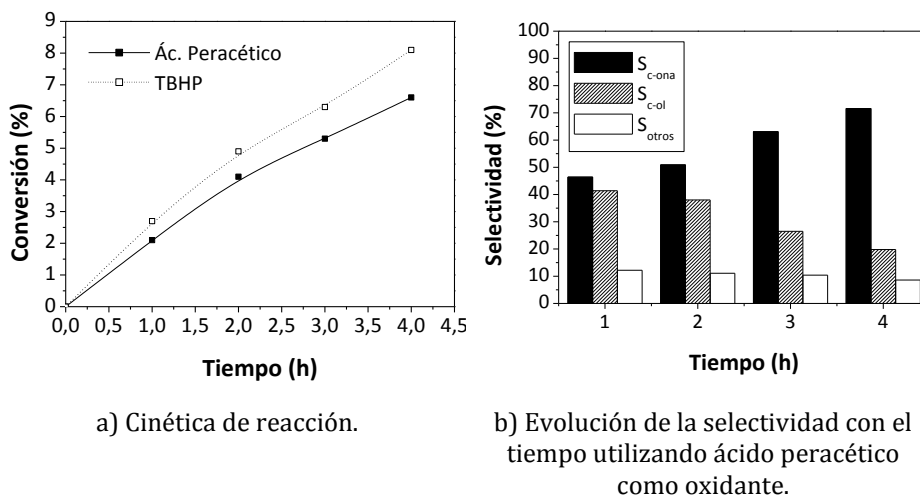
**Figura 6.87.-** Comparación de la oxidación de c-C6 sobre Ru/CA<sub>COM</sub> y VS-1.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se alcanzan mayores conversiones de c-C6 cuando el catalizador empleado es Ru/CA<sub>COM</sub> (Figura 6.87.a). Además, en este caso la reacción es también más selectiva hacia la formación de c-ona (Figuras 6.87.b y 6.87.c), producto de elevado interés industrial. Por este motivo y porque se trata de un material comercial, se ha considerado el catalizador más adecuado para la reacción estudiada.

La diferencia de conversión y selectividad observada con ambos catalizadores podría deberse no sólo a la diferente especie activa empleada, sino a la proporción en la que ésta se encuentra en el medio de reacción (mayor en el caso del rutenio) o a las distintas propiedades físico-químicas de los materiales utilizados. Así por ejemplo, el zeotipo VS-1 es un material microporoso, mientras que el carbón activado es mesoporoso, lo que podría

favorecer la accesibilidad de los reactivos a los centros activos en este último material. Asimismo, la adsorción de los reactivos en el carbón activado puede ser mayor, lo que favorece su posterior reacción.

Finalmente, se ha estudiado el empleo del zeotipo VS-1 (mezcla de los materiales VS-1(M6) a VS-1(M8)) en la oxidación de c-C6 con diversos oxidantes. Las condiciones experimentales empleadas en estos ensayos así como los resultados de conversión y selectividad obtenidos se resumen en la Tabla 9.46 del Apéndice, y se representan gráficamente en la Figura 6.88.



**Figura 6.88.-** Oxidación de c-C6 sobre VS-1 con distintos oxidantes.

Los resultados indican que se consiguen mayores conversiones de c-C6 cuando se utiliza TBHP como oxidante en lugar de ácido peracético. La diferencia de conversión entre ambos se acentúa con el tiempo (Figura 6.88.a). Sin embargo, cuando el oxidante empleado es TBHP, no se han podido identificar los productos de oxidación obtenidos por no encontrarse en la base de datos del equipo empleado, motivo por el cual no se representa la evolución de la selectividad en este caso. Cuando se emplea ácido peracético, se observa un aumento de la selectividad hacia c-ona con el tiempo, a la vez que disminuye la selectividad hacia c-ol (Figura 6.88.b), debido a que la cetona se forma a partir de la sucesiva oxidación del alcohol [d'A Rocha Gonsalves and Serra, 2000; Huybrechts y col., 1991a; Murahashi y col., 1994; Murahashi y col., 2000; Tatsumi y col., 1990].

De acuerdo con los resultados obtenidos, el TBHP es el oxidante menos satisfactorio, pues mediante su empleo no es posible transformar el c-C6 en c-ona ni c-ol, productos de interés para la producción de intermediarios en la fabricación de nylon-6 y nylon-6,6 [Kirk-Othmer, 1998]. Posiblemente, esto se deba a que el vanadio induce la ruptura homolítica del enlace O-O del TBHP, lo que puede conducir a esquemas de reacción indeseados vía radicales libres [Crabtree, 2001].

#### 6.3.4. Modelo cinético

Finalmente, se ha planteado un modelo cinético empírico para la reacción de oxidación de c-C6 en las condiciones de referencia definidas en el Apartado 4.2.5, empleando rutenio soportado sobre carbón activado ( $Ru/CA_{COM}$ ) como catalizador (Tabla 9.33 del Apéndice). El citado modelo se basa en las siguientes suposiciones:

a. *La reacción se produce en condiciones isoterma.*

Si bien se ha observado que la temperatura aumenta 4-5°C, se ha introducido esta suposición porque permite simplificar el modelo y no impide que éste reproduzca adecuadamente los datos experimentales.

b. *No hay limitación al transporte externo de materia.*

La ausencia de limitaciones al transporte externo se ha observado al estudiar la influencia de la velocidad de agitación (Sección VI – Apartado 5.3.2). El efecto del transporte interno, de haberlo, estaría incluido en los parámetros del modelo cinético que se han obtenido.

c. *Sólo influye la concentración de c-C6 en la velocidad de reacción.*

Puede suponerse esto a pesar de que el c-C6 y el ácido peracético no están en relación estequiométrica porque la reacción del ácido peracético en presencia de rutenio es muy rápida, lo que unido al hecho de que se adiciona muy lentamente (Apartado 4.2.5) hace que su concentración sea siempre mucho menor que la de c-C6.

d. *La reacción se produce a volumen constante.*

Los cálculos se realizan empleando un volumen medio, lo que permite simplificar el tratamiento matemático. Dicho volumen se

estima conocida la densidad media de la mezcla de reacción, como se indica más adelante.

Teniendo en cuenta estas suposiciones, la ecuación cinética se puede expresar de la siguiente forma [Levenspiel O., 1987]:

$$\frac{V_{medio}}{W} \cdot \frac{dC_{c-C6}}{dt} = k \cdot C_{c-C6}^a \quad [\text{Ec. 6.11}]$$

donde  $V_{medio}$  representa el volumen medio de la mezcla de reacción (L);  $W$ , la masa de catalizador utilizado (kg);  $C_{c-C6}$ , la concentración de c-C6 (kg/L);  $t$ , el tiempo (h);  $k$ , la constante cinética; y  $a$ , el orden de la reacción de oxidación de c-C6.

El volumen medio se calcula como la media aritmética del volumen inicial ( $V_0$ ) y final ( $V_f$ ) de reacción [Ec. 6.12]. Estos se estiman en función de la densidad media de la mezcla de reacción ( $\rho_{media}$ ) en cada momento [Ec. 6.13], para cuyo cálculo es necesario conocer la fracción molar ( $y_i$ ) de cada uno de los componentes de la mezcla así como su densidad ( $\rho_i$ ) [Ec. 6.14].

$$V_{medio} = \frac{V_0 + V_f}{2} \quad [\text{Ec. 6.12}]$$

$$V = \frac{\sum m_i}{\rho_{media}} \cdot \frac{1}{1000} \quad [\text{Ec. 6.13}]$$

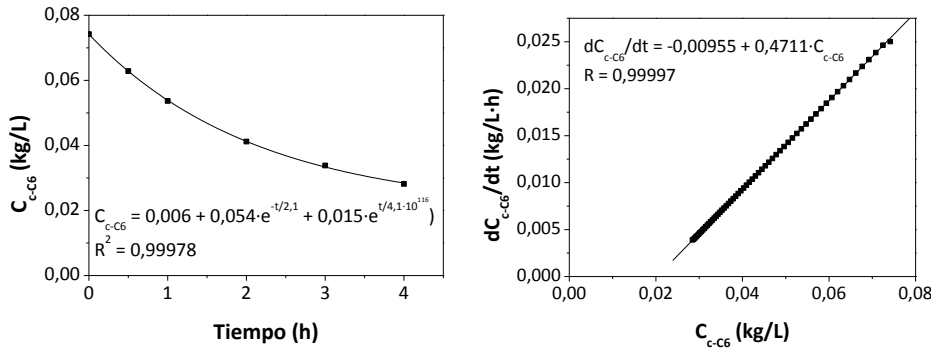
$$\rho_{media} = \sum y_i \cdot \rho_i \quad [\text{Ec. 6.14}]$$

siendo  $m_i$ , la masa de cada uno de los componentes de la mezcla de reacción, expresada en g.

El cálculo de la concentración de c-C6 se realiza a partir de su fracción másica en la mezcla de reacción ( $w_{c-C6}$ ) según la expresión:

$$C_{c-C6} = \rho_{media} \cdot w_{c-C6} \quad [\text{Ec. 6.15}]$$

Para simplificar el tratamiento matemático, se ha representado la variación de la concentración de c-C6 con el tiempo y se han ajustado los puntos experimentales a una curva (Figura 6.89.a), que se ha derivado posteriormente de forma numérica. Esto permite calcular los parámetros cinéticos ( $k$  y  $a$ ) mediante ajuste (Figura 6.89.b).



a) Evolución de la concentración de c-C6 con el tiempo.

b) Estudio cinético.

**Figura 6.89.-** Oxidación de c-C6 sobre Ru/CA<sub>COM</sub> en las condiciones de referencia.

Los resultados obtenidos indican que el c-C6 sigue una cinética de primer orden con respecto a sí mismo al oxidarse en las condiciones de referencia utilizando el material comercial Ru/CA<sub>COM</sub> como catalizador.

La constante cinética toma el valor de  $0,4711 \text{ h}^{-1}$ , con lo que el modelo cinético que describe el consumo de c-C6 puede expresarse de la siguiente forma:

$$\frac{V_{medio}}{W} \cdot \frac{dC_{c-C6}}{dt} = 0,4711 \cdot (C_{c-C6} - 0,02) \quad [\text{Ec. 6.16}]$$

Se trata de un modelo empírico que sólo es válido mientras no se haya consumido todo el c-C6 y siga añadiéndose oxidante. Tiene en cuenta que la reacción se para cuando la concentración de c-C6 alcanza un valor mínimo (calculado a partir de la ordenada en el origen y la pendiente de la recta ajustada como  $0,00955/0,4711 = 0,02 \text{ kg/L}$ ), el cual es un parámetro empírico que depende de las condiciones empleadas.



## **7. CONCLUSIONES**

---

De los resultados obtenidos en la presente investigación, se han extraído las siguientes conclusiones:

### **7.1. MATERIALES BIOMIMÉTICOS**

- En fase homogénea, el FeTPPCI cataliza la oxidación parcial del n-C6 en condiciones suaves de reacción, aunque no se obtiene una elevada selectividad hacia productos de oxidación primarios dado su pequeño impedimento estérico.
- El TBHP ha resultado ser el mejor oxidante de los ensayados porque su descomposición no provoca la aparición de una segunda fase y es soluble en el medio de reacción.
- En las condiciones ensayadas, el carbón activado no es un soporte adecuado para la heterogeneización del FeTPPCI, que parece unirse a él

por fuerzas de van der Waals, lixivándose fácilmente en el medio de reacción.

- El FeTPPCI posee poca estabilidad, ya que se oxida en el medio de reacción cuando se encuentra en disolución. Además, por tratarse de un producto de química fina, su precio es elevado. Por estos motivos, la porfirina empleada no es un catalizador adecuado para la reacción estudiada.

## **7.2. MATERIALES SILÍCEOS CON METAL INCORPORADO EN ESTRUCTURA**

- En la síntesis del zeotipo VS-1, el contenido en V disminuye al aumentar la cristalinidad del material. Esto se debe a que los átomos de vanadio existentes en el xerogel de partida se disuelven en las aguas madres que se separan de la muestra, lo que genera una zeolita con una elevada concentración de defectos estructurales. Como consecuencia de ello, existe un límite en la incorporación de vanadio en el zeotipo VS-1 (alrededor de 0,10%<sub>peso</sub> para materiales con cristalinidad superior al 90%), que podría estar relacionado con la distorsión que provocan los átomos de vanadio al insertarse en la red cristalina de la zeolita.
- Se obtienen zeotipos VS-1 más cristalinos al: (i) aumentar la concentración de iones TPA<sup>+</sup> en el medio de síntesis, si bien existe un valor máximo a partir del cual disminuye la cristalinidad del material debido a la descomposición de dichos iones, (ii) aumentar la basicidad del medio de síntesis, lo que también conlleva la formación de cristales ligeramente más pequeños, debido a una mayor nucleación y (iii) aumentar la relación másica TPAOH/xerogel.
- Temperaturas de síntesis elevadas aceleran el proceso, obteniéndose materiales más cristalinos que los preparados a temperaturas inferiores en el mismo tiempo. Además, favorecen el crecimiento de los núcleos formados en las primeras etapas de cristalización, por lo que se obtienen menos cristales, pero de mayor tamaño.
- Mediante calefacción asistida por microondas es posible sintetizar el zeotipo VS-1 con cristalinidad y contenido en V similares a los obtenidos en horno convencional, pero en tiempos significativamente menores

(horas en lugar de días). Las principales diferencias existentes en las muestras preparadas mediante ambos métodos de calefacción radican en su morfología. Así, aunque en ambos casos se obtienen cristales con forma de prisma hexagonal, estos son más pequeños y presentan una distribución de tamaños ligeramente más uniforme al emplear la calefacción asistida por microondas, posiblemente debido a la naturaleza volumétrica de la misma.

- El Ti incorporado en la estructura MFI de la silicalita-1 (TS-1) ha demostrado ser eficaz en la reacción de oxidación de n-C<sub>6</sub>, siendo selectiva hacia la oxidación de los carbonos secundarios.
- La incorporación de V en la estructura silíceo del xerogel de SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y del material MCM-41 no ha sido eficaz. A pesar de ello, se han obtenido buenos resultados en la reacción de oxidación de n-C<sub>6</sub>. Incluso se ha conseguido producir cierta cantidad de 1-ol, lo cual es especialmente importante dada la gran dificultad para obtener este producto, debido a la escasa reactividad del carbono primario.
- El zeotipo VS-1 también es un catalizador efectivo en la oxidación tanto de n-C<sub>6</sub> como de c-C<sub>6</sub>. En este último caso, la reacción es más selectiva, pues se obtienen sólo dos tipos de productos de oxidación (c-ona y c-ol). La selectividad hacia c-ona aumenta con el tiempo, pues se forma a partir de la sucesiva oxidación del alcohol.

### **7.3. MATERIALES CON EL METAL SOPORTADO**

- Los materiales carbonosos con rutenio soportado se presentan como una buena alternativa para la oxidación de parafinas, ya que permiten operar en condiciones suaves de reacción y alcanzar elevadas selectividades.
- Las parafinas cíclicas (c-C<sub>6</sub> y MCP) son más reactivas que las lineales (n-C<sub>6</sub> y 3-MP) y, en cualquier caso, más las ramificadas (MCP y 3-MP), ya que la reactividad relativa de los enlaces C-H varía según: terciario > secundario >> primario.
- El c-C<sub>6</sub> es la parafina ensayada cuyo estudio ha resultado ser más interesante debido a las elevadas conversiones y selectividades alcanzadas. Su producto de oxidación mayoritario es siempre c-ona,

independientemente del catalizador, el oxidante, su velocidad de adición, la velocidad de agitación, la temperatura de reacción o la relación sustrato/rutenio y oxidante/sustrato empleados. Además, dicho producto tiene interés industrial por ser utilizado para la producción de ácido adípico, precursor en la síntesis de nylon-6 y nylon-6,6.

- La impregnación a humedad incipiente es más eficaz en la incorporación de rutenio que la impregnación con disolución en exceso, aunque se consiguen mayores conversiones y selectividades cuando el catalizador se prepara mediante esta última, por lo que ha resultado ser la más adecuada.
- El menor tamaño de partícula del carbón activado, utilizado como soporte, ha resultado ser más interesante en tanto que se consiguen mayores selectividades hacia la formación de c-ona en las condiciones ensayadas.
- Las condiciones empleadas para la funcionalización de los nanotubos de carbono no han sido adecuadas. Como consecuencia de ello, se han obtenido tanto las menores conversiones como selectividades con los catalizadores preparados con este soporte.
- El catalizador de rutenio soportado en nanofibras de carbono preparado por impregnación con disolución en exceso es el más adecuado para oxidar c-C6 en las condiciones ensayadas debido a la elevada conversión y selectividad conseguida con él, si bien tiene el inconveniente de un alto precio. No obstante, el catalizador comercial de rutenio soportado en carbón activado es aún más interesante porque la c-ona es prácticamente el único producto de oxidación obtenido.
- La selectividad hacia c-ona mejora al: (i) utilizar ácido peracético como oxidante, (ii) disminuir la velocidad de adición de la disolución de oxidante, y (iii) emplear tiempos máximos de reacción de 2 h ya que el catalizador se envenena con el uso.
- Tanto la conversión de c-C6 como la selectividad hacia c-ona mejoran al: (i) usar una velocidad de agitación suficiente porque existe limitación al transporte externo de materia que hace que se ralenticen todas las reacciones, incluida la oxidación de c-ol para formar c-ona, (ii) realizar los ensayos catalíticos a 25°C ya que a mayores temperaturas el oxidante utilizado se descompone de manera improductiva, lo que favorece otras

reacciones indeseadas, y (iii) disminuir la relación molar sustrato/rutenio, si bien se obtienen resultados similares con relaciones de 50 y 100 mol/mol, por lo que se ha seleccionado la relación de 100 mol/mol como la más adecuada por su menor consumo de rutenio.

- La conversión de c-C6 aumenta de manera directamente proporcional a la relación molar oxidante/sustrato. Simultáneamente, disminuye la selectividad hacia c-ona debido tanto a una mayor formación de c-ol, consecuencia del envenenamiento del catalizador, como de otros subproductos de reacción, debido a la presencia de una mayor cantidad de ácido acético procedente tanto de la disolución de ácido peracético empleada como oxidante como de su consumo. Por ello, la menor relación molar oxidante/sustrato estudiada ha resultado ser la más adecuada, ya que supone también un menor consumo de oxidante.
- La oxidación de c-C6 sobre el catalizador comercial de rutenio se produce de forma completamente heterogénea en las condiciones estudiadas, ya que el rutenio lixiviado en el medio de reacción es sólo activo para la posterior oxidación de la c-ona formada.
- Cuando se comparan los catalizadores de rutenio comercial y el zeotipo VS-1 para la oxidación de c-C6 en las mismas condiciones, se obtienen mejores resultados tanto de conversión como de selectividad con el catalizador comercial, lo que puede deberse a la distinta especie activa empleada, a su diferente proporción en el medio de reacción (mayor en el caso del rutenio) o a las distintas propiedades físico-químicas de ambos materiales. Así, el zeotipo VS-1 y el carbón activado son materiales micro y mesoporosos, respectivamente, lo que podría favorecer la accesibilidad de los reactivos a los centros activos en el caso del material carbonoso. Asimismo, la adsorción de los reactivos en el carbón activado puede ser mayor, lo que favorece su posterior reacción.



## 8. RECOMENDACIONES

---

Como consecuencia de los resultados obtenidos, se sugieren las siguientes recomendaciones para continuar la línea de investigación de este trabajo:

- Investigar las condiciones de operación para optimizar la producción de 1-hexanol con el xerogel  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ .
- Ampliar el estudio cinético utilizando el material comercial de rutenio soportado en carbón activado con el fin de modelar el comportamiento de la reacción a distintas temperaturas.
- Estudiar la reutilización del catalizador y determinar su posible pérdida de actividad en la oxidación de c-C6.
- Investigar las propiedades catalíticas del material comercial de rutenio soportado en carbón activado en la oxidación de otros sustratos orgánicos de distinto número de átomos de carbono.



## 9. APÉNDICE

### 9.1. MATERIALES Y PRODUCTOS

#### 9.1.1. Gases

**Tabla 9.1.-** Gases utilizados.

| Compuesto | Fórmula        | Pureza (%)                               | Aplicación  | Referencia comercial |
|-----------|----------------|--|---|----------------------|
| Aire      | -              | 78% N <sub>2</sub> 20-22% O <sub>2</sub> | Análisis TG   | Praxair Aire 1X      |
| Argón     | Ar             | 99,998                                   | Análisis TPR  | Praxair Argón 2X     |
| Helio     | He             | 99,999                                   | Análisis cromatográfico, FRX, TG                      | Praxair Helio 3X     |
| Hidrógeno | H <sub>2</sub> | 99,999                                   | Activación de catalizadores con rutenio, análisis TPR | Praxair Hidrógeno 3X |
| Nitrógeno | N <sub>2</sub> | 99,998                                   | Atmósfera inerte                                      | Praxair Nitrógeno 2X |

## 9.1.2. Líquidos

Tabla 9.2.- Productos líquidos utilizados.

| Compuesto                           | Fórmula   | Pureza (%) | Aplicación  | Referencia comercial       |
|-------------------------------------|---|------------|---|----------------------------|
| 1-butanol                           | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH                | 99,9       | TEM   | Aldrich<br>537993          |
| 1-propanol                          | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH                | ≥ 99,5     | Disolvente  | Panreac<br>131885          |
| 2-propanol                          | CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>                               | ≥ 99,8     | Disolvente<br>Valoración de<br>TBHP   | Panreac<br>481090          |
| 3-metilpentano<br>(3-MP)            | (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> | ≥ 99       | Sustrato  | Aldrich<br>M66005          |
| Acetato de etilo<br>(EtOAc) anhidro | CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                  | ≥ 99,5     | Disolvente  | Fluka 45765                |
| Acetona                             | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>                                 | ≥ 99,5     | Disolvente  | Aldrich<br>179124          |
| Acetonitrilo                        | CH <sub>3</sub> CN  | ≥ 99,9     | Disolvente  | SDS P00637                 |
| Ác. Acético glacial                 | CH <sub>3</sub> COOH  | ≥ 99,7     | Valoración de<br>TBHP   | Panreac<br>131008          |
| Ác. Clorhídrico                     | HCl   | 37         | Síntesis de TS-1<br>y VS-1  | Panreac<br>211020          |
| Ác. Nítrico                         | HNO <sub>3</sub>  | ≥ 99,0     | Funcionalización<br>de NTC y NFC  | Panreac<br>121038          |
| Ác. Peracético en Ác.<br>Acético    | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H                                 | 32         | Oxidante  | Aldrich<br>269336          |
| Ác. Sulfúrico                       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                    | 96         | Determinación<br>de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>Valoración de<br>iodosobenceno | Panreac<br>131058          |
| Benceno                             | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                     | ≥ 99,8     | Disolvente<br>Patrón interno  | Panreac<br>481192          |
| Ciclohexano (c-C6)                  | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                                    | ≥ 99,7     | Sustrato<br>Patrón interno  | Aldrich<br>34855           |
| Cloroformo                          | CHCl <sub>3</sub>   | ≥ 99       | Disolvente<br>Síntesis y<br>valoración de<br>idosobenceno                           | Riedel-<br>deHaën<br>34902 |
| Diclorometano                       | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                   | ≥ 99,5     | Disolvente  | SDS 528372                 |
| Hidróxido de amonio<br>(1M)         | NH <sub>4</sub> OH  | -          | Síntesis de V-<br>MCM-41 y VS-1   | Fluka 9859                 |

| Compuesto  | Fórmula  | Pureza (%)   | Aplicación  | Referencia comercial        |
|--|--|--------------|---|-----------------------------|
| Hidróxido de tetrapropilamonio (1M) (TPAOH)                        | $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{OH})$ | -            | Síntesis de TS-2 y VS-1                               | Aldrich 254533              |
| Metanol  | $\text{CH}_3\text{OH}$                                     | $\geq 99,85$ | Disolvente  | SDS P09337                  |
| Metilciclopentano (MCP)  | $\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3$                          | 97           | Sustrato  | Aldrich M39407              |
| n-butóxido de titanio (IV) (TNBT)                                  | $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$          | $> 98$       | Síntesis de TS-1                                      | Alfa 44675                  |
| n-decano (n-C10)   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$                    | $\geq 99$    | Patrón interno  | Aldrich 457116              |
| n-hexano (n-C6)  | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$                    | $\geq 99,0$  | Sustrato  | Fluka 52767                 |
| Oxisulfato de titanio (IV) en Ác. Sulfúrico (15% <sub>peso</sub> ) | $\text{TiOSO}_4$   | 99,99        | Determinación de $\text{H}_2\text{O}_2$               | Aldrich 495379              |
| Peróxido de hidrógeno en agua                                      | $\text{H}_2\text{O}_2$                                     | 30           | Oxidante  | Panreac 876323              |
| Peróxido de hidrógeno en agua                                      | $\text{H}_2\text{O}_2$                                     | 50           | Oxidante  | Aldrich 516813              |
| t-butilhidroperóxido en agua (TBHP/ $\text{H}_2\text{O}$ )         | $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$                               | 70           | Oxidante  | Alfa A13926                 |
| t-butilhidroperóxido en nonano (TBHP/n-C9) (5-6M)                  | $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$                               | -            | Oxidante  | Aldrich 418064              |
| t-butilhidroperóxido en decano (TBHP/n-C10) (5-6M)                 | $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$                               | -            | Validación de la determinación de TBHP por iodometría | Aldrich 416665              |
| t-butilhidroperóxido en isoocetano (TBHP/i-C8) (3M)                | $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$                               | 27-30        | Oxidante  | Panreac 15 <sup>a</sup> 872 |
| Tetraetilortosilicato (TEOS)                                       | $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$              | $> 99$       | Síntesis de V-MCM-41, TS-1 y VS-1                     | Alfa 14082                  |
| Tiosulfato de sodio (0,1N)   | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$                          | -            | Valoración de iodosobenceno y TBHP                    | Alfa 35645                  |
| Triisopropóxido de vanadio (V) ( $\text{VO}(\text{OPr})_3$ )       | $\text{VO}[\text{CHO}(\text{CH}_3)_2]_3$                   | 95-99        | Síntesis de VS-1 Catalizador                          | Alfa 89798                  |

### 9.1.3. Sólidos

**Tabla 9.3.-** Productos sólidos utilizados.

| Compuesto  | Fórmula   | Pureza (%) | Aplicación   | Referencia comercial     |
|--|---|------------|--|--------------------------|
| Ác. Bórico   | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>  | 99,97      | Análisis FRX   | Aldrich 339067           |
| Bicarbonato de sodio                                       | NaHCO <sub>3</sub>  | ≥ 99,5     | Extracción de ác. acético  | Aldrich S8875            |
| Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMABr)               | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> N(Br)(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | ≥ 98       | Síntesis de V-MCM-41   | Aldrich H5882            |
| Bromuro de potasio   | KBr   | ≥ 99       | Análisis FTIR  | Aldrich 221864           |
| Bromuro de tetrapropilamonio (TPABr)                       | (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N(Br)                 | 98         | Síntesis de VS-1   | Aldrich 225568           |
| Carbón activado (CA)                                       | -   | -          | Heterogeneización de FeTPPCI<br>Preparación de catalizadores con rutenio | Calgon F400              |
| Cloruro de m-tetrafenilporfirina de hierro (III) (FeTPPCI) | C <sub>44</sub> H <sub>28</sub> ClFeN <sub>4</sub>                                    | -          | Catalizador  | Alfa 18829               |
| Diacetil-iodosobenceno                                     | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> IO <sub>4</sub>                                       | > 98       | Síntesis de iodosobenceno  | Alfa B24531              |
| Hidróxido de sodio   | NaOH  | ≥ 97       | Síntesis de iodosobenceno  | SDS 480507               |
| Imidazol   | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>  | ≥ 99       | Cocatalizador  | Aldrich I2399            |
| Ioduro de potasio  | KI  | ≥ 99,5     | Valoración de iodosobenceno  | Panreac 201542           |
| Ioduro de sodio  | NaI   | ≥ 99       | Valoración de TBHP   | Aldrich 217638           |
| Nanofibras de carbono (NFC)                                | -   | > 90       | Preparación de catalizadores con rutenio                                 | Grupo Ingeniería Antolín |
| Nanotubos de carbono (NTC)                                 | -   | > 90       | Preparación de catalizadores con rutenio                                 | Sun Nanotech Co Ltd.     |
| Óxido de vanadio (V)                                       | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 99,99      | Catalizador  | Aldrich 204854           |
| Oxisulfato de vanadio (IV) pentahidratado                  | VOSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O  | 99,9       | Síntesis de V-MCM-41<br>Catalizador                                      | Alfa 11090               |

| Compuesto   | Fórmula   | Pureza (%)       | Aplicación                                     | Referencia comercial     |
|---|---|------------------|--|--------------------------|
| Rutenio soportado sobre carbón activado (Ru/CA <sub>COM</sub> ) | -   | <sup>(1)</sup> 5 | Catalizador                                    | Aldrich 84031            |
| Silicalita (S-1)  | -   | -                | Patrón de cristalinidad                        | Tricat Zeolites TZP-9022 |
| Sulfato de amonio   | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | ≥ 99,0           | Determinación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Alfa 11566               |
| Sulfato de sodio anhidro  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | ≥ 99,0           | Desecante                                      | Panreac 141716           |
| Tricloruro de rutenio hidratado                                 | RuCl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O             | 99,98            | Preparación de catalizadores con rutenio       | Aldrich 463779           |

<sup>(1)</sup> Contenido en rutenio.

## 9.2. CÁLCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO CON CADA TIPO DE CATALIZADOR

En este apéndice, se detallan los cálculos realizados en un experimento tomado como ejemplo para cada uno de los tipos de catalizadores ensayados en el presente trabajo. En todos los casos, se indican las condiciones de operación utilizadas, los datos experimentales obtenidos y las ecuaciones empleadas.

### 9.2.1. Materiales biomiméticos

A modo de ejemplo, se detallan los cálculos realizados en el experimento P18 a un tiempo de reacción de 3 h, incluido en el estudio de la influencia de la heterogeneización del FeTPPCI sobre carbón activado y la reutilización del catalizador. Los resultados de dicho experimento se muestran en la Tabla 9.14 del Apéndice y sus condiciones de operación se resumen a continuación:

- Catalizador: FeTPPCI
- Oxidante: TBHP/H<sub>2</sub>O (70%<sub>peso</sub>)
- Sustrato: n-C6
- Disolvente: CH<sub>3</sub>CN:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1)
- v<sub>ag</sub>: 600 r.p.m.
- T<sub>reacción</sub>: 25°C
- P: autógena
- O<sub>x0</sub>/n-C6<sub>0</sub>: 0,4
- C<sub>n-C6,0</sub>: 0,2 M
- n-C6<sub>0</sub>/Cat: 1100
- t<sub>reacción</sub>: 3 h

La muestra de reacción se analiza por CG-EM y espectroscopía UV-Vis de acuerdo con el procedimiento descrito en el Apartado 4.2.6 de la presente memoria. Ambos análisis se realizan por duplicado con el fin de minimizar el error experimental. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.4.

**Tabla 9.4.-** Resultados obtenidos en el análisis SIM por CG-EM y por espectroscopía UV-Vis del experimento P18 al cabo de 3 h de reacción.

| Sustancia | Área cromatográfica (u.a.) |            | Absorbancia (u.a.) |            |
|-----------|----------------------------|------------|--------------------|------------|
|           | Análisis 1                 | Análisis 2 | Análisis 1         | Análisis 2 |
| n-C6      | 694655                     | 703418     | -                  | -          |
| Benceno   | 323292                     | 295912     | -                  | -          |
| FeTPPCL   | -                          | -          | 0,9881             | 0,9984     |

A partir de los resultados del análisis por CG-EM y la concentración molar de benceno ( $C_{benceno}$ : 0,015M), utilizado como patrón interno, se determina la concentración de sustrato no reaccionado ( $C_{n-C6,f}$ ) mediante la ecuación de calibrado. A modo de ejemplo, se desarrolla el cálculo para el primer análisis por CG-EM:

$$\frac{A_{n-C6}}{A_{benceno}} = 0,179 \cdot \frac{C_{n-C6,f}}{C_{benceno}} \rightarrow C_{n-C6,f} = \frac{694655}{323292} \cdot \frac{0,015}{0,179}$$

Conocidas las concentraciones inicial ( $C_{n-C6,0}$ : 0,2 M) y final de n-C6 ( $C_{n-C6,f}$ ), se emplea la ecuación 5.2 para determinar la conversión de sustrato:

$$x_{n-C6} = \frac{C_{n-C6,0} - C_{n-C6,f}}{C_{n-C6,0}} \cdot 100 \rightarrow x_{n-C6} = 5,2\%$$

Para evaluar la descomposición del FeTPPCL, se emplean los resultados del análisis por espectroscopía UV-Vis. A partir de ellos y la ecuación de calibrado (Apartado 4.2.6), se determina la concentración de FeTPPCL en la muestra analizada ( $C_{FeTPPCL,UV}$ ). A modo de ejemplo, se desarrolla el cálculo para el primer análisis:

$$Absorbancia = 70423 \cdot C_{FeTPPCL,UV} \rightarrow C_{FeTPPCL,UV} = \frac{0,9881}{70423}$$

La concentración así calculada ( $C_{FeTPPCL,UV}$ ) no es la concentración real de FeTPPCL presente en la muestra de reacción ( $C_{FeTPPCL,f}$ ), pues es necesario diluir una alícuota de ésta para llevar a cabo el análisis. Para calcularla, se emplea la siguiente expresión:

$$C_{FeTPPCL,f} = \frac{C_{FeTPPCL,UV}}{FD} \quad [Ec. 9.1]$$

donde  $FD$  es el factor de dilución empleado (0,13), es decir, la relación existente entre el volumen de la alícuota tomada y el volumen final de la muestra analizada.

Sustituyendo los datos del primer análisis:

$$C_{FeTPPCL,f} = \frac{0,9881/70423}{0,13}$$

Una vez conocidas las concentraciones inicial ( $C_{FeTPPCL,0}$ :  $1,9 \cdot 10^{-4}$  M) y final de FeTPPCL ( $C_{FeTPPCL,f}$ ), se emplea la ecuación 5.3 para determinar su grado de descomposición:

$$GD = \frac{C_{FeTPPCL,0} - C_{FeTPPCL,f}}{C_{FeTPPCL,0}} \cdot 100 \rightarrow \mathbf{GD = 42,9\%}$$

Finalmente, se determina el contenido en cada uno de los productos de reacción mediante el análisis SCAN por CG-EM de la muestra de reacción, de acuerdo con el Apartado 4.2.6. Los resultados obtenidos en el análisis del experimento P18 al cabo de 3 h de reacción se muestran en la Tabla 9.5.

**Tabla 9.5.-** Resultados cromatográficos obtenidos en el análisis SCAN por CG-EM del experimento P18 al cabo de 3 h de reacción.

| Producto de reacción | A (u.a.) |
|----------------------|----------|
| 2-ol                 | 523514   |
| 3-ol                 | 535978   |
| 2-ona                | 301644   |
| 3-ona                | 296658   |
| PDP                  | 10806822 |
| TOTAL                | 12464616 |

A partir de estos resultados, se calcula la selectividad hacia cada uno de los productos de reacción mediante la ecuación 5.4:

$$S_{2-ol} = \frac{A_{2-ol}}{A_{total}} = \frac{523514}{12464616} \rightarrow \mathbf{S_{2-ol} = 4,2\%}$$

$$S_{3-ol} = \frac{A_{3-ol}}{A_{total}} = \frac{535978}{12464616} \rightarrow \mathbf{S_{3-ol} = 4,3\%}$$

$$S_{2-ona} = \frac{A_{2-ona}}{A_{total}} = \frac{301644}{12464616} \rightarrow \mathbf{S_{2-ona} = 2,4\%}$$

$$S_{3-ona} = \frac{A_{3-ona}}{A_{total}} = \frac{296658}{12464616} \rightarrow \mathbf{S_{3-ona} = 2,4\%}$$

$$S_{PDP} = \frac{A_{PDP}}{A_{total}} = \frac{10806822}{12464616} \rightarrow \mathbf{S_{PDP} = 86,7\%}$$

## 9.2.2. Materiales silíceos con metal incorporado en estructura

En este apartado, se detallan los cálculos realizados en el experimento MI-32, a modo de ejemplo. En la Tabla 9.46 del Apéndice, se indican los resultados de dicho experimento, resumiéndose sus condiciones experimentales a continuación.

- Catalizador: VS-1 (Mezcla de los materiales VS-1(M6), VS-1(M7) y VS-1(M8)).
- Oxidante:  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$
- Sustrato: c-C6
- Disolvente: EtOAc
- $v_{\text{ag}}$ : 700 r.p.m.
- $v_{\text{ad}}$ : 0,74 mL/h
- $T_{\text{reacción}}$ : 25°C
- $w_{\text{oxidante,adición}}$ : 0,12
- $m_{\text{catalizador}}$ : 0,0800 g
- Sust/V: 1152
- $t_{\text{reacción}}$ : 4 h
- Ox/Sust: 2,00

Finalizada la reacción, se preparan dos muestras para su análisis SIM por CG-EM de acuerdo con el procedimiento descrito en el Apartado 4.2.6 de la presente memoria. Cada una de ellas se analiza por duplicado con el fin de minimizar el error experimental. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.6.

**Tabla 9.6.-** Resultados cromatográficos obtenidos en el análisis SIM por CG-EM de la muestra final de reacción del experimento MI-27.

| Sustancia | A (u.a.)   |            |            |            |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
|           | Muestra 1  |            | Muestra 2  |            |
|           | Análisis 1 | Análisis 2 | Análisis 1 | Análisis 2 |
| c-C6      | 16252150   | 16613728   | 16555530   | 16478569   |
| n-C10     | 9743262    | 9970694    | 9925140    | 9889578    |

Conocidos estos resultados y la fracción másica de n-C10 ( $w_{n-C10}$ : 0,02), puede determinarse la fracción másica de sustrato no reaccionado ( $w_{c-C6,f}$ ) mediante la ecuación de calibrado para el c-C6 (Apartado 4.2.6). A continuación, se desarrolla el cálculo para el primer análisis de la primera muestra preparada, a modo de ejemplo:

$$\frac{A_{c-C6}}{A_{n-C10}} = 0,892 \cdot \frac{w_{c-C6,f}}{w_{n-C10}} \rightarrow w_{c-C6,f} = \frac{16252150}{9743262} \cdot \frac{0,02}{0,892}$$

Para determinar la conversión de sustrato, se emplea la ecuación 5.5, pues se dispone de los datos de las fracciones másicas inicial ( $w_{c-C6,0}$ : 0,04, determinada por pesada) y final de c-C6 ( $w_{c-C6,f}$ ):

$$x_{c-C6} = \frac{w_{c-C6,0} - w_{c-C6,f}}{w_{c-C6,0}} \cdot 100 \rightarrow x_{c-C6} = 6,6\%$$

De acuerdo con el Apartado 4.2.6, también se realiza un análisis en modo Scan por CG-EM de las muestras de reacción con el fin de determinar su contenido en cada uno de los productos de reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.7.

**Tabla 9.7.-** Resultados cromatográficos obtenidos en el análisis Scan por CG-EM de la muestra final de reacción del experimento MI-32.

| Producto de reacción | A (u.a.) |
|----------------------|----------|
| c-ona                | 1053788  |
| c-ol                 | 291411   |
| otros                | 126572   |
| TOTAL                |          |
|                      | 1471771  |

Conocidos estos resultados, se emplea la ecuación 5.7 para calcular la selectividad hacia cada uno de los productos de reacción:

$$S_{c-ona} = \frac{A_{c-ona}}{A_{total}} \cdot 100 = \frac{1053788}{1471771} \cdot 100 \rightarrow S_{c-ona} = 71,6\%$$

$$S_{c-ol} = \frac{A_{c-ol}}{A_{total}} \cdot 100 = \frac{291411}{1471771} \cdot 100 \rightarrow S_{c-ol} = 19,8\%$$

$$S_{otros} = \frac{A_{otros}}{A_{total}} \cdot 100 = \frac{126572}{1471771} \cdot 100 \rightarrow S_{otros} = 8,6\%$$

### 9.2.3. Materiales con el metal soportado

A modo de ejemplo, se detallan los cálculos realizados en el experimento MS-40, incluido en el conjunto de ensayos orientados a la selección del tipo de oxidante empleado. Los resultados de dicho experimento se muestran en la Tabla 9.38 del Apéndice y sus condiciones de operación se resumen a continuación:

- Catalizador: Ru/CA<sub>COM</sub>
- Oxidante: TBHP
- Sustrato: c-C6
- Disolvente: EtOAc
- v<sub>ag</sub>: 700 r.p.m.
- v<sub>ad</sub>: 0,74 mL/h
- T<sub>reacción</sub>: 25°C
- W<sub>oxidante,adición</sub>: 0,12
- m<sub>catalizador</sub>: 0,0400 g
- Sust/Ru: 100
- t<sub>reacción</sub>: 4 h
- Ox/Sust: 2,00

Finalizada la reacción, se sigue el mismo procedimiento de tratamiento de muestras descrito para el cálculo de un experimento empleando materiales silíceos con el metal incorporado en la estructura (Apartado 8.2.2). En la Tabla 9.8, se muestran los resultados del análisis cromatográfico de la muestra final de reacción.

**Tabla 9.8.-** Resultados cromatográficos obtenidos en el análisis SIM por CG-EM de la muestra final de reacción del experimento MS-40.

| Sustancia | A (u.a.)   |            |            |            |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
|           | Muestra 1  |            | Muestra 2  |            |
|           | Análisis 1 | Análisis 2 | Análisis 1 | Análisis 2 |
| c-C6      | 26275393   | 26448890   | 24197875   | 24639443   |
| n-C10     | 19478877   | 19458100   | 18009709   | 18076606   |

A partir de estos resultados y la fracción másica de n-C10 ( $w_{n-C10}$ : 0,02), se determina la fracción másica de sustrato no reaccionado ( $w_{c-C6,f}$ ) mediante la ecuación de calibrado para el c-C6 (Apartado 4.2.6). A modo de ejemplo, se desarrolla el cálculo para el primer análisis de la primera muestra preparada:

$$\frac{A_{c-C6}}{A_{n-C10}} = 0,892 \cdot \frac{w_{c-C6,f}}{w_{n-C10}} \rightarrow w_{c-C6,f} = \frac{26275393}{19478877} \cdot \frac{0,02}{0,892}$$

Conocidas las fracciones másicas inicial ( $w_{c-C6,0}$ : 0,04, determinada por pesada) y final de c-C6 ( $w_{c-C6,f}$ ), se emplea la ecuación 5.8 para determinar la conversión de sustrato:

$$x_{c-C6} = \frac{w_{c-C6,0} - w_{c-C6,f}}{w_{c-C6,0}} \cdot 100 \rightarrow x_{c-C6} = \mathbf{24,1\%}$$

Para determinar la proporción en la que se encuentra cada uno de los productos de reacción en la muestra final, se realiza un análisis en modo Scan por CG-EM, de acuerdo con el Apartado 4.2.6. Los resultados obtenidos en el análisis del experimento MS-40 se muestran en la Tabla 9.9.

**Tabla 9.9.-** Resultados cromatográficos obtenidos en el análisis Scan por CG-EM de la muestra final de reacción del experimento MS-40.

| Producto de reacción | A (u.a.)  |
|----------------------|-----------|
| c-ona                | 189850973 |
| c-ol                 | 59372651  |
| otros                | 46474832  |
| TOTAL                | 295698456 |

A partir de estos resultados, se calcula la selectividad hacia cada uno de los productos de reacción mediante la ecuación 5.9:

$$S_{c-ona} = \frac{A_{c-ona}}{A_{total}} \cdot 100 = \frac{189850973}{295698456} \cdot 100 \rightarrow S_{c-ona} = \mathbf{64,2\%}$$

$$S_{c-ol} = \frac{A_{c-ol}}{A_{total}} \cdot 100 = \frac{59372651}{295698456} \cdot 100 \rightarrow S_{c-ol} = \mathbf{20,1\%}$$

$$S_{otros} = \frac{A_{otros}}{A_{total}} \cdot 100 = \frac{46474832}{295698456} \cdot 100 \rightarrow S_{otros} = \mathbf{15,7\%}$$

Finalmente, se emplea la ecuación 5.10 para determinar el rendimiento en ciclohexanona:

$$Y_{c-ona} = \frac{x_{c-C6} \cdot S_{c-ona}}{100} = \frac{24,1 \cdot 64,2}{100} \rightarrow Y_{c-ona} = 15,5\%$$

### 9.3. TABLAS DE RESULTADOS

En este apéndice, se presentan en forma de tablas los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo.

En ellas, se resumen las condiciones de preparación de los materiales sintetizados, así como sus características más importantes. También se indican las condiciones de reacción utilizadas en los ensayos catalíticos, así como los resultados de los mismos.

En todos los casos, se incluyen los experimentos realizados para el estudio de la influencia de la variable que se especifica en el título de la tabla correspondiente, incluso cuando algunos de ellos se han repetido varias veces para estudiar la reproducibilidad de los resultados.

#### 9.3.1. Materiales biomiméticos

**Tabla 9.10.-** Preparación del catalizador heterogéneo.

| Condiciones de preparación |  |                              |     |
|----------------------------|--|------------------------------|-----|
| Soporte                    | CA   | V <sub>disolvente</sub> (mL) | 22  |
| Disolvente                 | CH <sub>3</sub> CN:CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1:1) | v <sub>ag</sub> (r.p.m.)     | 600 |
| m <sub>soporte</sub> (g)   | 0,4000   | T (°C)                       | 25  |
| m <sub>FeTPPCL</sub> (g)   | 0,0030   |                              |     |
| t (h)                      |  | GI (%)                       |     |
| 0                          |  | 0                            |     |
| 0,5                        |  | 84,0                         |     |
| 1,0                        |  | 92,1                         |     |
| 1,5                        |  | 93,9                         |     |
| 2,0                        |  | 95,4                         |     |
| 2,5                        |  | 96,1                         |     |
| 3,5                        |  | 96,9                         |     |
| 4,5                        |  | 97,5                         |     |
| 5,5                        |  | 97,6                         |     |
| 6,0                        |  | 97,8                         |     |

**Tabla 9.11.-** Condiciones experimentales de los ensayos de oxidación de n-C6 con FeTPPCL como catalizador en fase homogénea.

| Cocatalizador     | Imidazol   | T <sub>reacción</sub> (°C)  | 25                                 |                        |           |                         |                           |
|-------------------|--|---|------------------------------------|------------------------|-----------|-------------------------|---------------------------|
| P                 | Autógena   | v <sub>ag</sub> (r.p.m.)  | 600                                |                        |           |                         |                           |
| Expto. nº         | Oxidante   | Disolvente  | Ox <sub>0</sub> /n-C6 <sub>0</sub> | n-C6 <sub>0</sub> /Cat | Cocat/Cat | C <sub>n-C6,0</sub> (M) | t <sub>reacción</sub> (h) |
| P1                | <sup>(1)</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O | <sup>(2)</sup> CH <sub>3</sub> CN:CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,05                               | 650                    | 10        | 2,2                     | 1                         |
| P2                | <sup>(1)</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O | <sup>(2)</sup> CH <sub>3</sub> CN:CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1,5                                | 1200                   | 10        | 2,2                     | 1                         |
| <sup>(3)</sup> P3 | <sup>(4)</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O | <sup>(2)</sup> CH <sub>3</sub> CN:CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 5                                  | 50                     | 5         | 0,4                     | 1                         |
| <sup>(3)</sup> P4 | <sup>(5)</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /EtOAc            | <sup>(2)</sup> CH <sub>3</sub> CN:CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 2                                  | 50                     | 5         | 0,2                     | 1                         |
| P5                | PhIO   | Benceno   | 0,01                               | 2700                   | -         | 4,0                     | 7                         |
| P6                | PhIO   | CH <sub>3</sub> OH  | 0,01                               | 2700                   | -         | 3,5                     | 7                         |
| P7                | PhIO   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                   | 0,01                               | 2500                   | -         | 4,5                     | 7                         |
| P8                | PhIO   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                   | 0,5                                | 30                     | -         | 2,0                     | 10                        |
| P9                | PhIO   | <sup>(2)</sup> CH <sub>3</sub> CN:CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,01                               | 2200                   | -         | 4,0                     | 7                         |
| P10               | PhIO   | EtOAc   | 0,02                               | 2400                   | -         | 4,0                     | 7                         |
| P11               | PhIO   | Acetona   | 0,01                               | 2400                   | -         | 3,5                     | 7                         |
| P12               | <sup>(6)</sup> TBHP/H <sub>2</sub> O                           | Acetona   | 0,4                                | 700                    | -         | 2,0                     | 2                         |
| P13               | <sup>(7)</sup> TBHP/n-C9                                       | Acetona   | 0,4                                | 650                    | -         | 2,0                     | 2                         |
| P14               | <sup>(8)</sup> TBHP/i-C8                                       | Acetona   | 0,4                                | 800                    | -         | 2,5                     | 2                         |
| P15               | <sup>(6)</sup> TBHP/H <sub>2</sub> O                           | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                   | 0,4                                | 1100                   | -         | 2,0                     | 2                         |
| P16               | <sup>(7)</sup> TBHP/n-C9                                       | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                   | 0,4                                | 600                    | -         | 2,0                     | 2                         |
| P17               | <sup>(8)</sup> TBHP/i-C8                                       | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                   | 0,4                                | 650                    | -         | 2,5                     | 2                         |

<sup>(1)</sup> 30%peso; <sup>(2)</sup> 1:1; <sup>(3)</sup> Presión atmosférica; <sup>(4)</sup> 50%peso; <sup>(5)</sup> 10,5%peso; <sup>(6)</sup> 70%peso;  
<sup>(7)</sup> 5-6 M; <sup>(8)</sup> 3 M.

**Tabla 9.12.-** Resultados de los ensayos de oxidación de n-C6 con FeTPPCL como catalizador en fase homogénea.

| Expto. nº                       | S <sub>1-ol</sub> (%) | S <sub>2-ol</sub> (%) | S <sub>3-ol</sub> (%) | S <sub>2-ona</sub> (%) | S <sub>3-ona</sub> (%) | S <sub>al</sub> (%) | S <sub>2,5-diol</sub> (%) | S <sub>2,5-diona</sub> (%) | S <sub>PDP</sub> (%) |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|---------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------|
| P1                              | 0,3                   | 1,1                   | 1,3                   | 0,6                    | 0,7                    | 0,0                 | 0,0                       | 0,0                        | 96,0                 |
| <sup>(1)</sup> P2 <sub>FO</sub> | 0,2                   | 0,8                   | 1,0                   | 0,4                    | 0,6                    | 0,0                 | 0,0                       | 0,0                        | 97,0                 |
| P2 <sub>FA</sub>                | 0,8                   | 32,4                  | 35,6                  | 4,0                    | 5,5                    | 0,0                 | 0,0                       | 0,0                        | 21,7                 |
| P3                              | 0,0                   | 4,6                   | 5,2                   | 5,0                    | 5,4                    | 0,0                 | 0,0                       | 0,0                        | 79,8                 |
| P4                              | 0,0                   | 3,4                   | 3,5                   | 2,0                    | 2,0                    | 0,0                 | 0,0                       | 0,0                        | 89,1                 |
| P5                              | 0,0                   | 32,3                  | 40,0                  | 2,3                    | 2,3                    | 0,0                 | 0,0                       | 0,0                        | 23,1                 |
| <sup>(1)</sup> P6 <sub>FO</sub> | 0,0                   | 5,3                   | 5,7                   | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                 | 0,0                       | 0,0                        | 89,0                 |
| P6 <sub>FA</sub>                | 0,0                   | 18,5                  | 23,4                  | 1,4                    | 1,8                    | 0,0                 | 0,0                       | 0,0                        | 54,9                 |
| P7                              | 0,7                   | 27,7                  | 35,5                  | 3,6                    | 3,6                    | 0,0                 | 0,0                       | 0,0                        | 28,9                 |
| P8                              | 0,7                   | 25,9                  | 34,3                  | 4,2                    | 4,9                    | 0,7                 | 0,0                       | 0,0                        | 29,3                 |
| P9                              | 0,8                   | 7,3                   | 11,3                  | 29,2                   | 26,7                   | 0,0                 | 1,6                       | 4,1                        | 19,0                 |
| P10                             | 0,5                   | 4,8                   | 6,2                   | 17,3                   | 15,4                   | 0,0                 | 0,5                       | 3,4                        | 51,9                 |
| P11                             | 0,6                   | 5,5                   | 8,5                   | 22,0                   | 18,3                   | 0,0                 | 1,2                       | 4,9                        | 39,0                 |
| P12                             | 1,5                   | 10,0                  | 13,1                  | 25,4                   | 21,6                   | 2,3                 | 0,8                       | 2,3                        | 23,0                 |
| P13                             | 0,5                   | 2,6                   | 3,2                   | 4,2                    | 3,3                    | 0,0                 | 0,0                       | 0,0                        | 86,2                 |
| P14                             | 0,3                   | 5,5                   | 7,3                   | 8,7                    | 7,0                    | 0,0                 | 0,0                       | 0,0                        | 71,2                 |
| P15                             | 0,3                   | 1,1                   | 1,3                   | 0,6                    | 0,7                    | 0,0                 | 0,0                       | 0,0                        | 96,0                 |
| P16                             | 0,2                   | 0,8                   | 1,0                   | 0,4                    | 0,6                    | 0,0                 | 0,0                       | 0,0                        | 97,0                 |
| P17                             | 0,8                   | 32,4                  | 35,6                  | 4,0                    | 5,5                    | 0,0                 | 0,0                       | 0,0                        | 21,7                 |

<sup>(1)</sup> En este experimento se observó una separación de fase;  
 FO: Fase orgánica; FA: Fase acuosa.

**Tabla 9.13.-** Resultados de la oxidación del n-C9 en los ensayos P13 y P16.

| Expto. nº | S <sub>2-C9ol</sub> (%) | S <sub>3-C9ol</sub> (%) | S <sub>4-C9ol</sub> (%) | S <sub>2-C9ona</sub> (%) | S <sub>3-C9ona</sub> (%) | S <sub>4-C9ona</sub> (%) |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| P13       | 3,0                     | 5,0                     | 6,0                     | 29,0                     | 22,0                     | 35,0                     |
| P16       | 6,0                     | 7,0                     | 0,0                     | 31,0                     | 23,0                     | 33,0                     |

**Tabla 9.14.-** Influencia de la heterogeneización y reutilización del catalizador.

| Condiciones de reacción    |                           |                                  |                |  |  |                       |                        |                        |                     |                      |
|----------------------------|---------------------------|----------------------------------|----------------|--|--|-----------------------|------------------------|------------------------|---------------------|----------------------|
| P                          |                           | Autógena                         |                | Disolvente                                     | CH <sub>3</sub> CN:CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1:1) |                       |                        |                        |                     |                      |
| T <sub>reacción</sub> (°C) |                           | 25                               |                | Ox <sub>0</sub> /n-C <sub>6</sub> <sub>0</sub> | 0,4  |                       |                        |                        |                     |                      |
| v <sub>ag</sub> (r.p.m.)   |                           | 600                              |                | C <sub>n-C<sub>6</sub>,0</sub> (M)             | 0,2  |                       |                        |                        |                     |                      |
| Oxidante                   |                           | TBHP/H <sub>2</sub> O            |                |  |  |                       |                        |                        |                     |                      |
| Expto. nº                  | Catalizador               |                                  |                | n-C <sub>6</sub> <sub>0</sub> /Cat             |  |                       |                        |                        |                     |                      |
| P18                        | FeTPPCI                   |                                  |                | 1100   |  |                       |                        |                        |                     |                      |
| P19                        | FeTPPCI/CA                |                                  |                | 1100   |  |                       |                        |                        |                     |                      |
| P20                        | FeTPPCI/CA <sub>P19</sub> |                                  |                | <sup>(1)</sup>                                 |  |                       |                        |                        |                     |                      |
| Expto. nº                  | t <sub>reacción</sub> (h) | x <sub>n-C<sub>6</sub></sub> (%) | GD (%)         | S <sub>1-ol</sub> (%)                          | S <sub>2-ol</sub> (%)                                    | S <sub>3-ol</sub> (%) | S <sub>2-ona</sub> (%) | S <sub>3-ona</sub> (%) | S <sub>al</sub> (%) | S <sub>PDP</sub> (%) |
| P18                        | 3                         | 5,2                              | 42,9           | 0,0  | 4,2  | 4,3                   | 2,4                    | 2,4                    | 0,0                 | 86,7                 |
|                            | 6                         | 6,6                              | 46,9           | <sup>(3)</sup>                                 | <sup>(3)</sup>   | <sup>(3)</sup>        | <sup>(3)</sup>         | <sup>(3)</sup>         | <sup>(3)</sup>      | <sup>(3)</sup>       |
|                            | 24                        | 8,0                              | 51,0           | <sup>(3)</sup>                                 | <sup>(3)</sup>   | <sup>(3)</sup>        | <sup>(3)</sup>         | <sup>(3)</sup>         | <sup>(3)</sup>      | <sup>(3)</sup>       |
|                            | 30                        | 8,3                              | 52,6           | <sup>(3)</sup>                                 | <sup>(3)</sup>   | <sup>(3)</sup>        | <sup>(3)</sup>         | <sup>(3)</sup>         | <sup>(3)</sup>      | <sup>(3)</sup>       |
|                            | 96                        | 8,6                              | 69,4           | <sup>(3)</sup>                                 | <sup>(3)</sup>   | <sup>(3)</sup>        | <sup>(3)</sup>         | <sup>(3)</sup>         | <sup>(3)</sup>      | <sup>(3)</sup>       |
| P19                        | 2                         | 2,4                              |                | 0,0  | 0,3  | 0,4                   | 0,8                    | 0,7                    | 0,0                 | 97,8                 |
|                            | 4                         | 2,9                              | <sup>(2)</sup> | 0,0  | 0,3  | 0,4                   | 1,0                    | 0,9                    | 0,0                 | 97,4                 |
|                            | 6                         | 3,0                              |                | 0,0  | 0,4  | 0,6                   | 1,0                    | 1,0                    | 0,0                 | 97,0                 |
|                            | 52                        | 3,2                              |                | 0,0  | 0,8  | 1,1                   | 2,6                    | 2,2                    | 0,0                 | 93,3                 |
| P20                        | 13                        | 1,3                              |                | 0,0  | 0,0  | 0,1                   | 0,1                    | 0,1                    | 0,0                 | 99,7                 |
|                            | 24                        | 1,5                              | <sup>(2)</sup> | 0,0  | 0,1  | 0,2                   | 0,1                    | 0,1                    | 0,0                 | 99,5                 |
|                            | 48                        | 1,9                              |                | 0,0  | 0,2  | 0,3                   | 0,1                    | 0,1                    | 0,0                 | 99,3                 |

<sup>(1)</sup> No se puede determinar ya que el catalizador es recuperado del experimento P19;

<sup>(2)</sup> No se puede determinar; <sup>(3)</sup> No cuantificado.

### 9.3.2. Materiales silíceos con metal incorporado en estructura

#### I. Síntesis del zeotipo VS-1

**Tabla 9.15.-** Síntesis en estufa convencional. Reproducibilidad.

| Condiciones de síntesis                  |                  |                 |                                  |                   |                              |
|--|------------------|-----------------|----------------------------------|-------------------|------------------------------|
| $T_{\text{síntesis}} (^{\circ}\text{C})$ | 170              |                 | $m_{\text{xerogel}} (\text{g})$  | 2,000             |                              |
| Cont. V xerogel (% <sub>peso</sub> )     | 1,70             |                 | $t_{\text{síntesis}} (\text{h})$ | 120               |                              |
| <sup>(1)</sup> Material                  | C (M)            |                 | TPAOH/<br>xerogel                | Cristalinidad (%) | Cont. V (% <sub>peso</sub> ) |
|  | TPA <sup>+</sup> | OH <sup>-</sup> |                                  |                   |                              |
| VS-1(C4)                                 |                  |                 |                                  | 20                | 1,40                         |
| VS-1(C5)                                 |                  |                 |                                  | 19                | 1,37                         |
| VS-1(C6)                                 | 0,50             | 0,25            | 1,0                              | 18                | 1,40                         |
| VS-1(C7)                                 |                  |                 |                                  | 16                | 1,39                         |
| VS-1(C8)                                 |                  |                 |                                  | 19                | 1,47                         |
| VS-1(C9)                                 |                  |                 |                                  | 18                | 1,43                         |
| VS-1(C29)                                |                  |                 |                                  | 89                | 0,11                         |
| VS-1(C30)                                |                  |                 |                                  | 89                | 0,10                         |
| VS-1(C31)                                | 0,50             | 0,25            | 1,9                              | 86                | 0,10                         |
| VS-1(C32)                                |                  |                 |                                  | 87                | 0,11                         |
| VS-1(C33)                                |                  |                 |                                  | 89                | 0,10                         |
| VS-1(C16)                                |                  |                 |                                  | 83                | 0,34                         |
| VS-1(C17)                                |                  |                 |                                  | 83                | 0,34                         |
| VS-1(C18)                                | 0,40             | 0,60            | 1,0                              | 85                | 0,36                         |
| VS-1(C19)                                |                  |                 |                                  | 82                | 0,31                         |
| VS-1(C20)                                |                  |                 |                                  | 84                | 0,32                         |
| VS-1(C21)                                |                  |                 |                                  | 84                | 0,29                         |

<sup>(1)</sup> Números procedentes del resto de tablas.

**Tabla 9.16.-** Síntesis en estufa convencional. Influencia de la masa de xerogel SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

| Condiciones de síntesis              |                                 |  |                              |
|--------------------------------------|---------------------------------|--|------------------------------|
| TPAOH/xerogel                        | 1,0                             | $T_{\text{síntesis}} (^{\circ}\text{C})$ | 170                          |
| Cont. V xerogel (% <sub>peso</sub> ) | 1,70                            | $t_{\text{síntesis}} (\text{h})$         | 120                          |
| $C_{\text{TPA}^+} (\text{M})$        | 0,50                            | $C_{\text{OH}^-} (\text{M})$             | 0,25                         |
| Material                             | $m_{\text{xerogel}} (\text{g})$ | Cristalinidad (%)                        | Cont. V (% <sub>peso</sub> ) |
| VS-1(C4)                             |                                 | 20                                       | 1,40                         |
| VS-1(C5)                             |                                 | 19                                       | 1,37                         |
| VS-1(C6)                             |                                 | 18                                       | 1,40                         |
| VS-1(C7)                             | 2,000                           | 16                                       | 1,39                         |
| VS-1(C8)                             |                                 | 19                                       | 1,47                         |
| VS-1(C9)                             |                                 | 18                                       | 1,43                         |
| VS-1(C10)                            | 3,000                           | 21                                       | 1,40                         |

**Tabla 9.17.-** Síntesis en estufa convencional. Influencia de la concentración de iones TPA<sup>+</sup>.

| <b>Condiciones de síntesis</b> |                                  |                                      |                              |
|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| TPAOH/xerogel                  | 1,0                              | T <sub>síntesis</sub> (°C)           | 170                          |
| m <sub>xerogel</sub> (g)       | 2,000                            | Cont. V xerogel (% <sub>peso</sub> ) | 1,70                         |
| t <sub>síntesis</sub> (h)      | 120                              | C <sub>OH<sup>-</sup></sub> (M)      | 0,40                         |
| Material                       | C <sub>TPA<sup>+</sup></sub> (M) | Cristalinidad (%)                    | Cont. V (% <sub>peso</sub> ) |
| VS-1(C3)                       | 0,40                             | 64                                   | 0,50                         |
| VS-1(C11)                      | 0,50                             | 67                                   | 0,43                         |
| VS-1(C12)                      | 0,60                             | 73                                   | 0,51                         |
| VS-1(C13)                      | 0,70                             | 61                                   | 0,63                         |
| VS-1(C14)                      | 0,80                             | 53                                   | 0,80                         |

**Tabla 9.18.-** Síntesis en estufa convencional. Influencia de la concentración de iones OH<sup>-</sup>.

| <b>Condiciones de síntesis</b> |                                 |                                      |                              |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| TPAOH/xerogel                  | 1,0                             | T <sub>síntesis</sub> (°C)           | 170                          |
| m <sub>xerogel</sub> (g)       | 2,000                           | Cont. V xerogel (% <sub>peso</sub> ) | 1,70                         |
| t <sub>síntesis</sub> (h)      | 120                             | C <sub>TPA<sup>+</sup></sub> (M)     | 0,40                         |
| Material                       | C <sub>OH<sup>-</sup></sub> (M) | Cristalinidad (%)                    | Cont. V (% <sub>peso</sub> ) |
| VS-1(C3)                       | 0,40                            | 64                                   | 0,50                         |
| VS-1(C15)                      | 0,50                            | 78                                   | 0,37                         |
| VS-1(C16)                      |                                 | 83                                   | 0,34                         |
| VS-1(C17)                      |                                 | 83                                   | 0,34                         |
| VS-1(C18)                      | 0,60                            | 85                                   | 0,36                         |
| VS-1(C19)                      |                                 | 82                                   | 0,31                         |
| VS-1(C20)                      |                                 | 84                                   | 0,32                         |
| VS-1(C21)                      |                                 | 84                                   | 0,29                         |
| VS-1(C22)                      | 0,70                            | 84                                   | 0,29                         |
| VS-1(C23)                      | 0,80                            | 84                                   | 0,28                         |

**Tabla 9.19.-** Síntesis en estufa convencional. Influencia del contenido en V del xerogel SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

| <b>Condiciones de síntesis</b>   |                                      |                                 |                              |
|----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| TPAOH/xerogel                    | 1,0                                  | T <sub>síntesis</sub> (°C)      | 170                          |
| m <sub>xerogel</sub> (g)         | 2,000                                | t <sub>síntesis</sub> (h)       | 120                          |
| C <sub>TPA<sup>+</sup></sub> (M) | 0,60                                 | C <sub>OH<sup>-</sup></sub> (M) | 0,40                         |
| Material                         | Cont. V xerogel (% <sub>peso</sub> ) | Cristalinidad (%)               | Cont. V (% <sub>peso</sub> ) |
| VS-1(C12)                        | 1,70                                 | 73                              | 0,51                         |
| VS-1(C24)                        | 3,40                                 | 75                              | 0,50                         |

**Tabla 9.20.- Síntesis en estufa convencional. Influencia de la relación másica TPAOH/xerogel.**

| Condiciones de síntesis    |                  |                 |                           |                   |                 |
|----------------------------|------------------|-----------------|---------------------------|-------------------|-----------------|
| $T_{\text{síntesis}}$ (°C) | 170              |                 | $m_{\text{xerogel}}$ (g)  | 2,000             |                 |
| Cont. V xerogel (%peso)    | 1,70             |                 | $t_{\text{síntesis}}$ (h) | 120               |                 |
| Material                   | C (M)            |                 | TPAOH/<br>xerogel         | Cristalinidad (%) | Cont. V (%peso) |
|                            | TPA <sup>+</sup> | OH <sup>-</sup> |                           |                   |                 |
| VS-1(C4)                   | 0,50             | 0,25            | 1,0                       | 20                | 1,40            |
| VS-1(C5)                   |                  |                 |                           | 19                | 1,37            |
| VS-1(C6)                   |                  |                 |                           | 18                | 1,40            |
| VS-1(C7)                   |                  |                 |                           | 16                | 1,39            |
| VS-1(C8)                   |                  |                 |                           | 19                | 1,47            |
| VS-1(C9)                   |                  |                 |                           | 18                | 1,43            |
| VS-1(C25)                  |                  |                 | 1,2                       | 32                | 1,07            |
| VS-1(C26)                  |                  |                 | 1,5                       | 60                | 0,62            |
| VS-1(C27)                  |                  |                 | 1,7                       | 83                | 0,25            |
| VS-1(C28)                  |                  |                 | 1,8                       | 86                | 0,17            |
| VS-1(C29)                  | 0,60             | 0,40            | 1,9                       | 89                | 0,11            |
| VS-1(C30)                  |                  |                 |                           | 89                | 0,10            |
| VS-1(C31)                  |                  |                 |                           | 86                | 0,10            |
| VS-1(C32)                  |                  |                 |                           | 87                | 0,11            |
| VS-1(C33)                  |                  |                 | 89                        | 0,10              |                 |
| VS-1(C34)                  |                  |                 | 2,0                       | 94                | 0,16            |
| VS-1(C12)                  |                  |                 | 1,0                       | 73                | 0,51            |
| VS-1(C35)                  |                  |                 | 1,5                       | 86                | 0,07            |
| VS-1(C16)                  | 0,40             | 0,60            | 1,0                       | 83                | 0,34            |
| VS-1(C17)                  |                  |                 |                           | 83                | 0,34            |
| VS-1(C18)                  |                  |                 |                           | 85                | 0,36            |
| VS-1(C19)                  |                  |                 |                           | 82                | 0,31            |
| VS-1(C20)                  |                  |                 | 84                        | 0,32              |                 |
| VS-1(C21)                  |                  |                 | 84                        | 0,29              |                 |
| VS-1(C36)                  |                  |                 | 1,5                       | 93                | 0,06            |

**Tabla 9.21.- Síntesis en horno microondas. Reproducibilidad.**

| Condiciones de síntesis  |                           |                  |                            |                   |                 |
|--------------------------|---------------------------|------------------|----------------------------|-------------------|-----------------|
| TPAOH/xerogel            | 1,0                       |                  | $T_{\text{síntesis}}$ (°C) | 170               |                 |
| $m_{\text{xerogel}}$ (g) | 9,500                     |                  | Cont. V xerogel (%peso)    | 1,70              |                 |
| <sup>(1)</sup> Material  | $t_{\text{síntesis}}$ (h) | C (M)            |                            | Cristalinidad (%) | Cont. V (%peso) |
|                          |                           | TPA <sup>+</sup> | OH <sup>-</sup>            |                   |                 |
| VS-1(M6)                 | 4                         | 0,60             | 0,60                       | 96                | 0,11            |
| VS-1(M7)                 |                           |                  |                            | 94                | 0,11            |
| VS-1(M8)                 |                           |                  |                            | 91                | 0,12            |
| VS-1(M17)                | 5                         | 0,80             | 0,50                       | 21                | 1,03            |
| VS-1(M18)                |                           |                  |                            | 22                | 1,07            |
| VS-1(M19)                |                           |                  |                            | 20                | 1,06            |

<sup>(1)</sup> Números procedentes del resto de tablas.

**Tabla 9.22.-** Síntesis en horno microondas. Influencia de la temperatura.

| Condiciones de síntesis              |                            |               |                          |                  |                 |                           |                   |                              |
|--------------------------------------|----------------------------|---------------|--------------------------|------------------|-----------------|---------------------------|-------------------|------------------------------|
| Cont. V xerogel (% <sub>peso</sub> ) |                            | 1,70          |                          |                  |                 |                           |                   |                              |
| Material                             | T <sub>síntesis</sub> (°C) | TPAOH/xerogel | m <sub>xerogel</sub> (g) | C (M)            |                 | t <sub>síntesis</sub> (h) | Cristalinidad (%) | Cont. V (% <sub>peso</sub> ) |
|                                      |                            |               |                          | TPA <sup>+</sup> | OH <sup>-</sup> |                           |                   |                              |
| VS-1(M1)                             | 150                        |               |                          |                  |                 | 5                         | 70                | 0,34                         |
| VS-1(M2)                             | 170                        | 1,0           | 9,500                    | 0,50             |                 | 5                         | 94                | 0,08                         |
| VS-1(M3)                             | 150                        |               |                          |                  |                 | 12                        | 93                | 0,07                         |
| VS-1(M4)                             | 170                        | 1,5           | 7,600                    | 0,40             |                 | 5                         | 93                | 0,07                         |

**Tabla 9.23.-** Síntesis en horno microondas. Influencia de la concentración de iones TPA<sup>+</sup>.

| Condiciones de síntesis  |                           |                  |                 |                                      |                              |      |  |
|--------------------------|---------------------------|------------------|-----------------|--------------------------------------|------------------------------|------|--|
| TPAOH/xerogel            |                           | 1,0              |                 | T <sub>síntesis</sub> (°C)           |                              | 170  |  |
| m <sub>xerogel</sub> (g) |                           | 9,500            |                 | Cont. V xerogel (% <sub>peso</sub> ) |                              | 1,70 |  |
| Material                 | t <sub>síntesis</sub> (h) | C (M)            |                 | Cristalinidad (%)                    | Cont. V (% <sub>peso</sub> ) |      |  |
|                          |                           | TPA <sup>+</sup> | OH <sup>-</sup> |                                      |                              |      |  |
| VS-1(M5)                 |                           | 0,20             |                 | 0                                    | 0,9                          |      |  |
| VS-1(M6)                 |                           |                  |                 | 96                                   | 0,11                         |      |  |
| VS-1(M7)                 | 4                         | 0,60             | 0,60            | 94                                   | 0,11                         |      |  |
| VS-1(M8)                 |                           |                  |                 | 91                                   | 0,12                         |      |  |
| VS-1(M9)                 |                           | 1,00             |                 | 62                                   | 0,45                         |      |  |
| VS-1(M10)                |                           | 0,40             |                 | 13                                   | 1,17                         |      |  |
| VS-1(M11)                | 3                         | 0,80             | 0,80            | 90                                   | 0,06                         |      |  |
| VS-1(M12)                |                           | 0,40             |                 | 43                                   | 0,66                         |      |  |
| VS-1(M13)                | 5                         | 0,80             | 0,80            | 93                                   | 0,07                         |      |  |

**Tabla 9.24.-** Síntesis en horno microondas. Influencia de la concentración de iones OH<sup>-</sup>.

| Condiciones de síntesis  |                           |                  |                 |                                      |                              |      |  |
|--------------------------|---------------------------|------------------|-----------------|--------------------------------------|------------------------------|------|--|
| TPAOH/xerogel            |                           | 1,0              |                 | T <sub>síntesis</sub> (°C)           |                              | 170  |  |
| m <sub>xerogel</sub> (g) |                           | 9,500            |                 | Cont. V xerogel (% <sub>peso</sub> ) |                              | 1,70 |  |
| Material                 | t <sub>síntesis</sub> (h) | C (M)            |                 | Cristalinidad (%)                    | Cont. V (% <sub>peso</sub> ) |      |  |
|                          |                           | TPA <sup>+</sup> | OH <sup>-</sup> |                                      |                              |      |  |
| VS-1(M14)                |                           |                  | 0,20            | 0                                    | 1,38                         |      |  |
| VS-1(M6)                 |                           |                  |                 | 96                                   | 0,11                         |      |  |
| VS-1(M7)                 | 4                         | 0,60             | 0,60            | 94                                   | 0,11                         |      |  |
| VS-1(M8)                 |                           |                  |                 | 91                                   | 0,12                         |      |  |
| VS-1(M15)                |                           |                  | 1,00            | 99                                   | 0,11                         |      |  |
| VS-1(M16)                |                           |                  | 0,40            | 0                                    | 1,36                         |      |  |
| VS-1(M11)                | 3                         | 0,80             | 0,80            | 90                                   | 0,06                         |      |  |
| VS-1(M17)                |                           |                  |                 | 21                                   | 1,03                         |      |  |
| VS-1(M18)                |                           |                  | 0,40            | 22                                   | 1,07                         |      |  |
| VS-1(M19)                | 5                         | 0,80             |                 | 20                                   | 1,06                         |      |  |
| VS-1(M13)                |                           |                  | 0,80            | 93                                   | 0,07                         |      |  |

**Tabla 9.25.- Síntesis en horno microondas. Influencia de la relación másica TPAOH/xerogel.**

| Condiciones de síntesis                  |               |                          |                           |   |                 |                   |                              |
|--|---------------|--------------------------|---------------------------|---|-----------------|-------------------|------------------------------|
| $T_{\text{síntesis}} (^{\circ}\text{C})$ | 170           |                          |                           | Cont. V xerogel (% <sub>peso</sub> ) 1,70 |                 |                   |                              |
| Material                                 | TPAOH/xerogel | $m_{\text{xerogel}}$ (g) | $t_{\text{síntesis}}$ (h) | C (M)                                     |                 | Cristalinidad (%) | Cont. V (% <sub>peso</sub> ) |
|  |               |                          |                           | TPA <sup>+</sup>                          | OH <sup>-</sup> |                   |                              |
| VS-1(M20)                                | 1,0           | 9,500                    |                           |   |                 | 48                | 0,6                          |
| VS-1(M4)                                 | 1,5           | 7,600                    | 5                         | 0,40                                      | 0,40            | 93                | 0,07                         |
| VS-1(M21)                                | 2,0           | 6,333                    |                           |   |                 | 95                | 0,03                         |
| VS-1(M22)                                | 1,0           | 9,500                    | 12                        | 0,40                                      | 0,40            | 62                | 0,43                         |
| VS-1(M23)                                | 2,0           | 6,333                    |                           |   |                 | 94                | 0,03                         |
| VS-1(M12)                                | 1,0           | 9,500                    | 5                         | 0,40                                      | 0,80            | 43                | 0,66                         |
| VS-1(M24)                                | 2,0           | 6,333                    |                           |   |                 | 95                | 0,03                         |
| VS-1(M17)                                |               |                          |                           |   |                 | 21                | 1,03                         |
| VS-1(M18)                                | 1,0           | 9,500                    | 5                         | 0,80                                      | 0,40            | 22                | 1,07                         |
| VS-1(M19)                                |               |                          |                           |   |                 | 20                | 1,06                         |
| VS-1(M25)                                | 2,0           | 6,333                    |                           |   |                 | 92                | 0,04                         |
| VS-1(M26)                                | 1,0           | 9,500                    | 12                        | 0,80                                      | 0,40            | 50                | 0,55                         |
| VS-1(M27)                                | 2,0           | 6,333                    |                           |   |                 | 92                | 0,04                         |

**Tabla 9.26.- Síntesis en horno microondas. Cinética de cristalización.**

| Condiciones de síntesis  |                           |                  |  |                   |                              |  |
|--------------------------|---------------------------|------------------|--|-------------------|------------------------------|--|
| TPAOH/xerogel            | 1,0                       |                  | $T_{\text{síntesis}} (^{\circ}\text{C})$ |                   | 170                          |  |
| $m_{\text{xerogel}}$ (g) | 9,500                     |                  | Cont. V xerogel (% <sub>peso</sub> )     |                   | 1,70                         |  |
| Material                 | $t_{\text{síntesis}}$ (h) | C (M)            |  | Cristalinidad (%) | Cont. V (% <sub>peso</sub> ) |  |
|                          |                           | TPA <sup>+</sup> | OH <sup>-</sup>                          |                   |                              |  |
| VS-1(M28)                | 3                         |                  |  | 28                | 0,72                         |  |
| VS-1(M20)                | 5                         | 0,40             | 0,40                                     | 48                | 0,6                          |  |
| VS-1(M22)                | 12                        |                  |  | 62                | 0,43                         |  |
| VS-1(M10)                | 3                         |                  |  | 13                | 1,17                         |  |
| VS-1(M12)                | 5                         | 0,40             | 0,80                                     | 43                | 0,66                         |  |
| VS-1(M29)                | 7                         |                  |  | 50                | 0,58                         |  |
| VS-1(M30)                | 12                        |                  |  | 58                | 0,5                          |  |
| VS-1(M31)                | 2                         |                  |  | 29                | 0,71                         |  |
| VS-1(M6)                 |                           |                  |  | 96                | 0,11                         |  |
| VS-1(M7)                 | 4                         | 0,60             | 0,60                                     | 94                | 0,11                         |  |
| VS-1(M8)                 |                           |                  |  | 91                | 0,12                         |  |
| VS-1(M32)                | 6                         |                  |  | 100               | 0,12                         |  |
| VS-1(M16)                | 3                         |                  |  | 0                 | 1,36                         |  |
| VS-1(M17)                |                           |                  |  | 21                | 1,03                         |  |
| VS-1(M18)                | 5                         | 0,80             | 0,40                                     | 22                | 1,07                         |  |
| VS-1(M19)                |                           |                  |  | 20                | 1,06                         |  |
| VS-1(M33)                | 7                         |                  |  | 41                | 0,69                         |  |
| VS-1(M26)                | 12                        |                  |  | 50                | 0,55                         |  |

**Tabla 9.27.-** Comparación de la síntesis de VS-1 mediante calefacción en horno convencional y microondas.

| Condiciones de síntesis              |              |                            |                          |                   |                              |
|--------------------------------------|--------------|----------------------------|--------------------------|-------------------|------------------------------|
| TPAOH/xerogel                        | 1,0          | $T_{\text{síntesis}}$ (°C) | 170                      |                   |                              |
| Cont. V xerogel (% <sub>peso</sub> ) | 1,70         | $C_{\text{TPA}^+}$ (M)     | 1,00                     |                   |                              |
| $C_{\text{OH}^-}$ (M)                | 1,00         |                            |                          |                   |                              |
| Material                             | Horno        | $t_{\text{síntesis}}$ (h)  | $m_{\text{xerogel}}$ (g) | Cristalinidad (%) | Cont. V (% <sub>peso</sub> ) |
| VS-1(C1)                             | Convencional | 72                         | 2,000                    | 93                | 0,09                         |
| VS-1(M34)                            | Microondas   | 3                          | 9,500                    | 100               | 0,07                         |

## II. Ensayos catalíticos

**Tabla 9.28.-** Ensayos de oxidación de n-C6 con TS-1 como catalizador.

| Condiciones de reacción   |                                      |                          |         |                       |                           |                        |                        |                        |
|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------|-----------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Catalizador               | TS-1                                 | Inerte                   | $N_2$   |                       |                           |                        |                        |                        |
| Oxidante                  | $H_2O_2/H_2O$ (30% <sub>peso</sub> ) | P (bar)                  | 5       |                       |                           |                        |                        |                        |
| Sustrato                  | n-C6                                 | Agitación                | Palas   |                       |                           |                        |                        |                        |
| Disolvente                | $CH_3OH$                             | $v_{\text{ag}}$ (r.p.m.) | 650     |                       |                           |                        |                        |                        |
| Expto. nº                 | $T_{\text{reacción}}$ (°C)           | $C_{\text{n-C6,0}}$ (M)  | Sust/Ti | Ox/Sust               | $t_{\text{reacción}}$ (h) |                        |                        |                        |
| MI-1                      | 30                                   | 0,30                     | 200     | 4,00                  | 4                         |                        |                        |                        |
| MI-2                      | 60                                   | 0,30                     | 200     | 4,00                  | 4                         |                        |                        |                        |
| MI-3                      | 100                                  | 0,60                     | 100     | 2,00                  | 4                         |                        |                        |                        |
| MI-4                      | 100                                  | 0,60                     | 100     | 1,00                  | 4                         |                        |                        |                        |
| MI-5                      | 100                                  | 0,60                     | 200     | 0,50                  | 2                         |                        |                        |                        |
| MI-6                      | 100                                  | 0,60                     | 200     | 0,50                  | 4                         |                        |                        |                        |
| MI-7                      | 100                                  | 0,60                     | 200     | 1,00                  | 4                         |                        |                        |                        |
| MI-8                      | 100                                  | 0,60                     | 400     | 0,50                  | 4                         |                        |                        |                        |
| <sup>(1)</sup> MI-9       | 30                                   | 0,30                     | 200     | 4,00                  | 4                         |                        |                        |                        |
| Resultados experimentales |                                      |                          |         |                       |                           |                        |                        |                        |
| Expto. nº                 | $X_{H_2O_2}$ (%)                     | $x_{\text{n-C6}}$ (%)    | TO      | $S_{2\text{-ol}}$ (%) | $S_{3\text{-ol}}$ (%)     | $S_{2\text{-ona}}$ (%) | $S_{3\text{-ona}}$ (%) | $S_{\text{otros}}$ (%) |
| MI-1                      | NC                                   | 30,9                     | 62      | 2,3                   | 3,9                       | 0,8                    | 0,8                    | 92,2                   |
| MI-2                      | NC                                   | 42,0                     | 83      | 7,8                   | 16,2                      | 1,2                    | 1,2                    | 73,6                   |
| MI-3                      | 99,6                                 | 38,2                     | 38      | 26,8                  | 38,8                      | 3,6                    | 1,6                    | 29,2                   |
| MI-4                      | 98,5                                 | 36,6                     | 36      | 30,1                  | 40,5                      | 2,7                    | 1,4                    | 25,3                   |
| MI-5                      | 76,7                                 | 21,4                     | 42      | 19,2                  | 27,8                      | 1,9                    | 1,0                    | 50,1                   |
| MI-6                      | 91,5                                 | 25,4                     | 50      | 26,9                  | 34,8                      | 2,8                    | 1,5                    | 34,0                   |
| MI-7                      | 94,7                                 | 32,9                     | 64      | 26,0                  | 40,0                      | 2,9                    | 1,4                    | 29,7                   |
| MI-8                      | 73,3                                 | 22,0                     | 87      | 20,4                  | 30,0                      | 3,3                    | 1,5                    | 44,8                   |
| MI-9                      | NC                                   | 21,5                     | 41      | 2,4                   | 4,8                       | 0,0                    | 0,0                    | 92,8                   |

<sup>(1)</sup> Agitación orbital y presión autógena.

NC: No cuantificable.

**Tabla 9.29.-** Ensayos previos de oxidación de n-C6 con materiales que contienen vanadio en su estructura como catalizador.

| <b>Condiciones de reacción</b>   |   |                              |        |
|----------------------------------|---|------------------------------|--------|
| Oxidante                         | TBHP/H <sub>2</sub> O                                   | v <sub>ag</sub> (r.p.m.)     | 650    |
| Sustrato                         | n-C6  | T <sub>reacción</sub> (°C)   | 100    |
| Disolvente                       | CH <sub>3</sub> CN                                      | C <sub>n-C6,0</sub> (M)      | 0,80   |
| Inerte                           | N <sub>2</sub>  | Sust/V                       | 4400   |
| P (bar)                          | 8   | Ox/Sust                      | 0,50   |
| Agitación                        | Orbital   | t <sub>reacción</sub> (h)    | 8      |
| Expto. nº                        | Catalizador   | Cont. V (% <sub>peso</sub> ) |        |
| MI-10                            | Xerogel SiO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1,70                         |        |
| MI-11                            | V-MCM-41  | 1,97                         |        |
| MI-12                            | VE-MCM-41   | 0,04                         |        |
| <b>Resultados experimentales</b> |   |                              |        |
| Variable                         | Expto. nº   |                              |        |
|                                  | MI-10   | MI-11                        | MI-12  |
| X <sub>TBHP</sub> (%)            | ≈ 100   | 71,8                         | 89,6   |
| X <sub>n-C6</sub> (%)            | 33,4  | 33,0                         | 51,3   |
| S <sub>1-ol</sub> (%)            | 0,9   | 0,3                          | Trazas |
| S <sub>2-ol</sub> (%)            | 6,4   | 2,5                          | 1,5    |
| S <sub>3-ol</sub> (%)            | 5,8   | 2,6                          | 1,9    |
| S <sub>2-ona</sub> (%)           | 10,0  | 5,1                          | 3,7    |
| S <sub>3-ona</sub> (%)           | 8,4   | 4,5                          | 3,2    |
| S <sub>al</sub> (%)              | 0,6   | 0,2                          | 0,2    |
| S <sub>2,5-diol</sub> (%)        | 0,6   | 0,2                          | 0,1    |
| S <sub>2,5-diona</sub> (%)       | 2,4   | 1,6                          | 1,7    |
| S <sub>otros</sub> (%)           | 64,9  | 83,0                         | 87,7   |

**Tabla 9.30.-** Condiciones de reacción de los ensayos de oxidación de n-C6 con vanadio en fase homogénea.

| Oxidante   | TBHP/H <sub>2</sub> O                           | v <sub>ag</sub> (r.p.m.)   | 650  |
|------------|---|----------------------------|------|
| Sustrato   | n-C6  | T <sub>reacción</sub> (°C) | 70   |
| Disolvente | CH <sub>3</sub> CN                              | C <sub>n-C6,0</sub> (M)    | 0,80 |
| P          | Autógena  | Sust/V                     | 50   |
| Agitación  | Orbital   | Ox/Sust                    | 0,50 |
| Expto. nº  | Catalizador                                     | t <sub>reacción</sub> (h)  |      |
| MI-13      | VO <sub>SO</sub> <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O | 10                         |      |
| MI-14      |   | 17                         |      |
| MI-15      | VO(OPr) <sub>3</sub>                            | 10                         |      |
| MI-16      |   | 17                         |      |
| MI-17      | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                   | 10                         |      |
| MI-18      |   | 17                         |      |

**Tabla 9.31.-** Ensayos de oxidación de n-C6 con VS-1 como catalizador.

| Condiciones de reacción |                     |                          |           |
|-------------------------|---------------------|--------------------------|-----------|
| Catalizador             | <sup>(1)</sup> VS-1 | Agitación                | Magnética |
| Oxidante                | TBHP                | v <sub>ag</sub> (r.p.m.) | 650       |
| Sustrato                | n-C6                | w <sub>n-C6,0</sub>      | 0,31      |
| Disolvente              | -                   | w <sub>TBHP,0</sub>      | 0,69      |
| P                       | Autógena            |                          |           |

| Expto. nº | T <sub>reacción</sub> (°C) | Sust/V | t <sub>reacción</sub> (h) |
|-----------|----------------------------|--------|---------------------------|
| MI-19     | 90                         | 5300   | 4                         |
| MI-20     | 90                         | 7600   | 4                         |
| MI-21     | 90                         | 14500  | 4                         |
| MI-22     | 90                         | 14500  | 6                         |
| MI-23     | 130                        | 7600   | 4                         |

| Resultados experimentales |                       |                       |                       |                        |                        |                        |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Expto. nº                 | x <sub>n-C6</sub> (%) | S <sub>2-ol</sub> (%) | S <sub>3-ol</sub> (%) | S <sub>2-ona</sub> (%) | S <sub>3-ona</sub> (%) | S <sub>otros</sub> (%) |
| MI-19                     | 3,6                   | 19,7                  | 23,7                  | 22,0                   | 19,1                   | 15,5                   |
| MI-20                     | 2,9                   | 19,6                  | 21,9                  | 21,7                   | 18,3                   | 18,5                   |
| MI-21                     | 4,0                   | 17,5                  | 20,8                  | 19,3                   | 15,5                   | 26,9                   |
| MI-22                     | 4,2                   | 17,4                  | 20,4                  | 19,7                   | 15,9                   | 26,6                   |
| MI-23                     | 12,8                  | 14,8                  | 12,8                  | 38,8                   | 28,6                   | 5,0                    |

<sup>(1)</sup> Mezcla de los materiales VS-1(M6), VS-1(M7) y VS-1(M8).

### 9.3.3. Materiales con el metal soportado

**Tabla 9.32.-** Reproducibilidad de los ensayos de oxidación de c-C6.

| Condiciones de reacción  |                                   |                        |                          |                              |         |                           |         |                       |                        |
|--------------------------|-----------------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------------|---------|---------------------------|---------|-----------------------|------------------------|
| Catalizador              | Ru/CA <sub>COM</sub>              |                        |                          | Disolvente                   | EtOAc   |                           |         |                       |                        |
| Sustrato                 | c-C6                              |                        |                          | m <sub>catalizador</sub> (g) | 0,0400  |                           |         |                       |                        |
| <sup>(1)</sup> Expto. nº | Oxidante                          | v <sub>ad</sub> (mL/h) | v <sub>ag</sub> (r.p.m.) | T <sub>reacción</sub>        | Sust/Ru | t <sub>reacción</sub> (h) | Ox/Sust | x <sub>c-C6</sub> (%) | S <sub>c-ona</sub> (%) |
| MS-37                    | TBHP/                             | 0,74                   | 700                      | 25°C                         | 100     | 2,0                       | 1,00    | 15,0                  | 62,0                   |
| MS-38                    | EtOAc                             |                        |                          |                              |         |                           |         | 14,5                  | 61,1                   |
| MS-44                    | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | 2,40                   | 700                      | 25°C                         | 100     | 2,0                       | 1,00    | 16,7                  | 95,4                   |
| MS-45                    |                                   |                        |                          |                              |         |                           |         | 16,7                  | 95,3                   |
| MS-49                    | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | 0,74                   | 300                      | 25°C                         | 100     | 2,0                       | 1,00    | 7,7                   | 95,7                   |
| MS-50                    |                                   |                        |                          |                              |         |                           |         | 8,0                   | 95,7                   |
| MS-52                    | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | 0,74                   | 1400                     | 25°C                         | 100     | 2,0                       | 1,00    | 10,9                  | 99,5                   |
| MS-53                    |                                   |                        |                          |                              |         |                           |         | 10,4                  | 99,6                   |
| MS-59                    | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | 0,74                   | 700                      | <sup>(2)</sup> Hielo         | 100     | 2,0                       | 1,00    | 11,3                  | 99,4                   |
| MS-60                    |                                   |                        |                          |                              |         |                           |         | 11,3                  | 99,4                   |
| <sup>(3)</sup> MS-63     | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | 0,74                   | 700                      | 25°C                         | 50      | 1,0                       | 0,50    | 7,5                   | 99,5                   |
| <sup>(3)</sup> MS-64     |                                   |                        |                          |                              |         |                           |         | 7,6                   | 98,9                   |
| <sup>(3)</sup> MS-66     | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | 0,74                   | 700                      | 25°C                         | 50      | 2,0                       | 1,00    | 13,0                  | 99,4                   |
| <sup>(3)</sup> MS-67     |                                   |                        |                          |                              |         |                           |         | 13,3                  | 99,1                   |
| MS-4                     |                                   |                        |                          |                              |         |                           |         | 12,7                  | 99,6                   |
| MS-5                     |                                   |                        |                          |                              |         |                           |         | 13,7                  | 99,3                   |
| MS-6                     | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | 0,74                   | 700                      | 25°C                         | 100     | 2,0                       | 1,00    | 14,1                  | 99,4                   |
| MS-7                     |                                   |                        |                          |                              |         |                           |         | 13,7                  | 99,6                   |
| MS-8                     |                                   |                        |                          |                              |         |                           |         | 14,0                  | 99,4                   |
|                          |                                   |                        |                          |                              |         |                           |         |                       |                        |

| <sup>(1)</sup> Expto. n° | Oxidante                          | v <sub>ad</sub> (mL/h) | v <sub>ag</sub> (r.p.m.) | T <sub>reacción</sub> | Sust/Ru | t <sub>reacción</sub> (h) | Ox/Sust | x <sub>c-C6</sub> (%) | S <sub>c-ona</sub> (%) |
|--------------------------|-----------------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|---------|---------------------------|---------|-----------------------|------------------------|
| MS-76                    |                                   |                        |                          |                       |         |                           |         | 26,3                  | 97,6                   |
| MS-77                    | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | 0,74                   | 700                      | 25°C                  | 100     | 2,0                       | 2,00    | 26,5                  | 97,0                   |
| MS-78                    |                                   |                        |                          |                       |         |                           |         | 26,9                  | 97,4                   |
| MS-83                    |                                   |                        |                          |                       |         |                           |         | 40,5                  | 95,6                   |
| MS-84                    | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | 0,74                   | 700                      | 25°C                  | 100     | 2,0                       | 3,00    | 40,3                  | 96,9                   |
| MS-85                    |                                   |                        |                          |                       |         |                           |         | 40,6                  | 96,3                   |

<sup>(1)</sup> Números procedentes del resto de tablas. <sup>(2)</sup> En baño de hielo.

<sup>(3)</sup> m<sub>catalizador</sub> : 0,0800 g.

**Tabla 9.33.-** Reactividad del c-C6.

| Condiciones de reacción  |                           |                                   |                       |                                |                        |                       |                        |
|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------|--------------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Catalizador              |                           | Ru/CA <sub>COM</sub>              |                       | v <sub>ad</sub> (mL/h)         |                        | 0,74                  |                        |
| Oxidante                 |                           | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H |                       | T <sub>reacción</sub> (°C)     |                        | 25                    |                        |
| Sustrato                 |                           | c-C6                              |                       | W <sub>oxidante, adición</sub> |                        | 0,12                  |                        |
| Disolvente               |                           | EtOAc                             |                       | m <sub>catalizador</sub> (g)   |                        | 0,0400                |                        |
| v <sub>ag</sub> (r.p.m.) |                           | 700                               |                       | Sust/Ru                        |                        | 100                   |                        |
| Expto. n°                | t <sub>reacción</sub> (h) | Ox/Sust                           | x <sub>c-C6</sub> (%) | Y <sub>c-ona</sub> (%)         | S <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ol</sub> (%) | S <sub>otros</sub> (%) |
| <sup>(1)</sup> MS-1      | 4,0                       | 2,00                              | 0,0                   | 0,0                            | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-2                     | 0,5                       | 0,25                              | 3,6                   | 3,6                            | 99,5                   | 0,0                   | 0,5                    |
| MS-3                     | 1,0                       | 0,50                              | 7,6                   | 7,6                            | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-4                     | 2,0                       | 1,00                              | 12,7                  | 12,7                           | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-5                     | 2,0                       | 1,00                              | 13,7                  | 13,6                           | 99,3                   | 0,0                   | 0,7                    |
| MS-6                     | 2,0                       | 1,00                              | 14,1                  | 14,0                           | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-7                     | 2,0                       | 1,00                              | 13,7                  | 13,6                           | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-8                     | 2,0                       | 1,00                              | 14,0                  | 13,9                           | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-9                     | 3,0                       | 1,50                              | 16,3                  | 16,2                           | 99,4                   | 0,1                   | 0,5                    |
| MS-10                    | 4,0                       | 2,00                              | 19,7                  | 19,4                           | 98,4                   | 0,8                   | 0,8                    |

<sup>(1)</sup> Experimento realizado sin catalizador.

**Tabla 9.34.-** Reactividad del MCP.

| Condiciones de reacción  |                           |                                   |                      |                                |                           |                           |                          |                        |
|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------|
| Catalizador              |                           | Ru/CA <sub>COM</sub>              |                      | v <sub>ad</sub> (mL/h)         |                           | 0,74                      |                          |                        |
| Oxidante                 |                           | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H |                      | T <sub>reacción</sub> (°C)     |                           | 25                        |                          |                        |
| Sustrato                 |                           | MCP                               |                      | W <sub>oxidante, adición</sub> |                           | 0,12                      |                          |                        |
| Disolvente               |                           | EtOAc                             |                      | m <sub>catalizador</sub> (g)   |                           | 0,0400                    |                          |                        |
| v <sub>ag</sub> (r.p.m.) |                           | 700                               |                      | Sust/Ru                        |                           | 100                       |                          |                        |
| Expto. n°                | t <sub>reacción</sub> (h) | Ox/Sust                           | x <sub>MCP</sub> (%) | S <sub>1-MCPol</sub> (%)       | S <sub>2-MCPona</sub> (%) | S <sub>3-MCPona</sub> (%) | S <sub>c-C5ona</sub> (%) | S <sub>otros</sub> (%) |
| <sup>(1)</sup> MS-11     | 4,0                       | 2,00                              | 0,0                  | 0,0                            | 0,0                       | 0,0                       | 0,0                      | 0,0                    |
| MS-12                    | 1,0                       | 0,50                              | 8,6                  | 43,4                           | 21,4                      | 30,1                      | 3,7                      | 1,4                    |
| MS-13                    | 2,0                       | 1,00                              | 16,0                 | 44,4                           | 20,4                      | 29,8                      | 3,7                      | 1,7                    |
| MS-14                    | 3,0                       | 1,50                              | 19,7                 | 44,8                           | 19,8                      | 29,8                      | 4,2                      | 1,4                    |
| MS-15                    | 4,0                       | 2,00                              | 20,6                 | 45,9                           | 19,8                      | 29,2                      | 4,1                      | 1,0                    |

<sup>(1)</sup> Experimento realizado sin catalizador.

**Tabla 9.35.-** Reactividad del n-C6.

| Condiciones de reacción  |                                   |                                |                       |                        |                        |                            |                        |
|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|
| Catalizador              | Ru/CA <sub>COM</sub>              | v <sub>ad</sub> (mL/h)         | 0,74                  |                        |                        |                            |                        |
| Oxidante                 | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | T <sub>reacción</sub> (°C)     | 25                    |                        |                        |                            |                        |
| Sustrato                 | n-C6                              | W <sub>oxidante, adición</sub> | 0,12                  |                        |                        |                            |                        |
| Disolvente               | EtOAc                             | m <sub>catalizador</sub> (g)   | 0,0400                |                        |                        |                            |                        |
| v <sub>ag</sub> (r.p.m.) | 700                               | Sust/Ru                        | 100                   |                        |                        |                            |                        |
| Expto. nº                | t <sub>reacción</sub> (h)         | Ox/Sust                        | x <sub>n-C6</sub> (%) | S <sub>3-ona</sub> (%) | S <sub>2-ona</sub> (%) | S <sub>2,5-diona</sub> (%) | S <sub>otros</sub> (%) |
| <sup>(1)</sup> MS-16     | 4,0                               | 2,00                           | 0,0                   | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                        | 0,0                    |
| MS-17                    | 1,0                               | 0,50                           | 3,0                   | 52,5                   | 45,9                   | 0,2                        | 1,4                    |
| MS-18                    | 2,0                               | 1,00                           | 6,2                   | 52,7                   | 45,4                   | 0,5                        | 1,4                    |
| MS-19                    | 3,0                               | 1,50                           | 6,6                   | 52,4                   | 45,4                   | 0,4                        | 1,8                    |
| MS-20                    | 4,0                               | 2,00                           | 7,7                   | 52,5                   | 45,4                   | 0,5                        | 1,6                    |

<sup>(1)</sup> Experimento realizado sin catalizador.

**Tabla 9.36.-** Reactividad del 3-MP.

| Condiciones de reacción  |                                   |                                |                       |                          |                         |                        |
|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|
| Catalizador              | Ru/CA <sub>COM</sub>              | v <sub>ad</sub> (mL/h)         | 0,74                  |                          |                         |                        |
| Oxidante                 | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | T <sub>reacción</sub> (°C)     | 25                    |                          |                         |                        |
| Sustrato                 | 3-MP                              | W <sub>oxidante, adición</sub> | 0,12                  |                          |                         |                        |
| Disolvente               | EtOAc                             | m <sub>catalizador</sub> (g)   | 0,0400                |                          |                         |                        |
| v <sub>ag</sub> (r.p.m.) | 700                               | Sust/Ru                        | 100                   |                          |                         |                        |
| Expto. nº                | t <sub>reacción</sub> (h)         | Ox/Sust                        | x <sub>3-MP</sub> (%) | S <sub>3M2Pona</sub> (%) | S <sub>3M3Pol</sub> (%) | S <sub>otros</sub> (%) |
| <sup>(1)</sup> MS-21     | 4,0                               | 2,00                           | 0,0                   | 0,0                      | 0,0                     | 0,0                    |
| MS-22                    | 1,0                               | 0,50                           | 5,0                   | 32,8                     | 65,6                    | 1,6                    |
| MS-23                    | 2,0                               | 1,00                           | 7,8                   | 33,2                     | 65,6                    | 1,2                    |
| MS-24                    | 3,0                               | 1,50                           | 8,6                   | 33,5                     | 65,4                    | 1,1                    |
| MS-25                    | 4,0                               | 2,00                           | 9,4                   | 32,8                     | 66,1                    | 1,1                    |

<sup>(1)</sup> Experimento realizado sin catalizador.

**Tabla 9.37.-** Actividad de diferentes materiales.

| Condiciones de reacción    |                                   |                                |                        |                        |                       |                        |
|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Oxidante                   | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | W <sub>oxidante, adición</sub> | 0,12                   |                        |                       |                        |
| Sustrato                   | c-C6                              | m <sub>catalizador</sub> (g)   | 0,0400                 |                        |                       |                        |
| Disolvente                 | EtOAc                             | Sust/Ru                        | 100                    |                        |                       |                        |
| v <sub>ag</sub> (r.p.m.)   | 700                               | t <sub>reacción</sub> (h)      | 2,0                    |                        |                       |                        |
| v <sub>ad</sub> (mL/h)     | 0,74                              | Ox/Sust                        | 1,00                   |                        |                       |                        |
| T <sub>reacción</sub> (°C) | 25                                |                                |                        |                        |                       |                        |
| Expto. nº                  | Material                          | x <sub>c-C6</sub> (%)          | Y <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ol</sub> (%) | S <sub>otros</sub> (%) |
| MS-26                      | -                                 | 0,0                            | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-4                       | Ru/CA <sub>COM</sub>              | 12,7                           | 12,7                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-5                       | Ru/CA <sub>COM</sub>              | 13,7                           | 13,6                   | 99,3                   | 0,0                   | 0,7                    |

| Expto. nº | Material             | x <sub>c-C6</sub> (%) | Y <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ol</sub> (%) | S <sub>otros</sub> (%) |
|-----------|----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| MS-6      | Ru/CA <sub>COM</sub> | 14,1                  | 14,0                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-7      | Ru/CA <sub>COM</sub> | 13,7                  | 13,6                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-8      | Ru/CA <sub>COM</sub> | 14,0                  | 13,9                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-27     | Ru/CAG <sub>HI</sub> | 12,9                  | 10,5                   | 81,7                   | 17,2                  | 1,1                    |
| MS-28     | Ru/CAG <sub>DE</sub> | 20,1                  | 18,5                   | 92,3                   | 7,0                   | 0,7                    |
| MS-29     | Ru/CAP <sub>HI</sub> | 11,9                  | 11,1                   | 92,6                   | 5,3                   | 2,1                    |
| MS-30     | Ru/CAP <sub>DE</sub> | 15,8                  | 15,4                   | 97,6                   | 0,6                   | 1,8                    |
| MS-31     | Ru/NTC <sub>HI</sub> | 4,8                   | 4,3                    | 89,0                   | 5,9                   | 5,1                    |
| MS-32     | Ru/NTC <sub>DE</sub> | 7,6                   | 6,7                    | 87,1                   | 6,4                   | 6,5                    |
| MS-33     | Ru/NFC <sub>HI</sub> | 10,0                  | 9,3                    | 92,8                   | 2,0                   | 5,2                    |
| MS-34     | Ru/NFC <sub>DE</sub> | 19,7                  | 19,1                   | 96,9                   | 0,6                   | 2,5                    |

**Tabla 9.38.-** Influencia del tipo de oxidante.

| Condiciones de reacción  |                                   |                                |         |                       |                        |                        |                       |                        |
|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Catalizador              | Ru/CA <sub>COM</sub>              | T <sub>reacción</sub> (°C)     | 25      |                       |                        |                        |                       |                        |
| Sustrato                 | c-C6                              | W <sub>oxidante, adición</sub> | 0,12    |                       |                        |                        |                       |                        |
| Disolvente               | EtOAc                             | m <sub>catalizador</sub> (g)   | 0,0400  |                       |                        |                        |                       |                        |
| v <sub>ag</sub> (r.p.m.) | 700                               | Sust/Ru                        | 100     |                       |                        |                        |                       |                        |
| v <sub>ad</sub> (mL/h)   | 0,74                              |                                |         |                       |                        |                        |                       |                        |
| Expto. nº                | Oxidante                          | t <sub>reacción</sub> (h)      | Ox/Sust | x <sub>c-C6</sub> (%) | Y <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ol</sub> (%) | S <sub>otros</sub> (%) |
| <sup>(1)</sup> MS-1      |                                   | 4,0                            | 2,00    | 0,0                   | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-2                     |                                   | 0,5                            | 0,25    | 3,6                   | 3,6                    | 99,5                   | 0,0                   | 0,5                    |
| MS-3                     |                                   | 1,0                            | 0,50    | 7,6                   | 7,6                    | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-4                     |                                   | 2,0                            | 1,00    | 12,7                  | 12,7                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-5                     | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | 2,0                            | 1,00    | 13,7                  | 13,6                   | 99,3                   | 0,0                   | 0,7                    |
| MS-6                     |                                   | 2,0                            | 1,00    | 14,1                  | 14,0                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-7                     |                                   | 2,0                            | 1,00    | 13,7                  | 13,6                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-8                     |                                   | 2,0                            | 1,00    | 14,0                  | 13,9                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-9                     |                                   | 3,0                            | 1,50    | 16,3                  | 16,2                   | 99,4                   | 0,1                   | 0,5                    |
| MS-10                    |                                   | 4,0                            | 2,00    | 19,7                  | 19,4                   | 98,4                   | 0,8                   | 0,8                    |
| <sup>(1)</sup> MS-35     |                                   | 4,0                            | 2,00    | 0,0                   | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-36                    |                                   | 1,0                            | 0,50    | 7,2                   | 4,1                    | 57,0                   | 29,7                  | 13,3                   |
| MS-37                    | TBHP/                             | 2,0                            | 1,00    | 15,0                  | 9,3                    | 62,0                   | 24,6                  | 13,4                   |
| MS-38                    | EtOAc                             | 2,0                            | 1,00    | 14,5                  | 8,9                    | 61,1                   | 24,8                  | 14,1                   |
| MS-39                    |                                   | 3,0                            | 1,50    | 21,6                  | 14,0                   | 64,5                   | 21,2                  | 14,3                   |
| MS-40                    |                                   | 4,0                            | 2,00    | 24,1                  | 15,5                   | 64,2                   | 20,1                  | 15,7                   |

<sup>(1)</sup> Experimento realizado sin catalizador.

**Tabla 9.39.-** Influencia de la velocidad de adición del oxidante.

| Condiciones de reacción    |                                   |                                |                        |                        |                       |                        |
|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Catalizador                | Ru/CA <sub>COM</sub>              | W <sub>oxidante, adición</sub> | 0,12                   |                        |                       |                        |
| Oxidante                   | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | m <sub>catalizador (g)</sub>   | 0,0400                 |                        |                       |                        |
| Sustrato                   | c-C6                              | Sust/Ru                        | 100                    |                        |                       |                        |
| Disolvente                 | EtOAc                             | t <sub>reacción (h)</sub>      | 2,0                    |                        |                       |                        |
| v <sub>ag (r.p.m.)</sub>   | 700                               | Ox/Sust                        | 1,00                   |                        |                       |                        |
| T <sub>reacción (°C)</sub> | 25                                |                                |                        |                        |                       |                        |
| Expto. nº                  | v <sub>ad (mL/h)</sub>            | x <sub>c-C6 (%)</sub>          | Y <sub>c-ona (%)</sub> | S <sub>c-ona (%)</sub> | S <sub>c-ol (%)</sub> | S <sub>otros (%)</sub> |
| <sup>(1)</sup> MS-26       | 0,74                              | 0,0                            | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-4                       |                                   | 12,7                           | 12,7                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-5                       |                                   | 13,7                           | 13,6                   | 99,3                   | 0,0                   | 0,7                    |
| MS-6                       |                                   | 14,1                           | 14,0                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-7                       |                                   | 13,7                           | 13,6                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-8                       |                                   | 14,0                           | 13,9                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| <sup>(1)</sup> MS-41       | 1,50                              | 0,0                            | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-42                      |                                   | 14,6                           | 14,4                   | 98,3                   | 0,4                   | 1,3                    |
| <sup>(1)</sup> MS-43       | 2,40                              | 0,0                            | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-44                      |                                   | 16,7                           | 15,9                   | 95,4                   | 1,1                   | 3,5                    |
| MS-45                      |                                   | 16,7                           | 15,9                   | 95,3                   | 1,2                   | 3,5                    |

<sup>(1)</sup> Experimento realizado sin catalizador.

**Tabla 9.40.-** Influencia de la velocidad de agitación.

| Condiciones de reacción    |                                   |                                |                        |                        |                       |                        |
|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Catalizador                | Ru/CA <sub>COM</sub>              | W <sub>oxidante, adición</sub> | 0,12                   |                        |                       |                        |
| Oxidante                   | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | m <sub>catalizador (g)</sub>   | 0,0400                 |                        |                       |                        |
| Sustrato                   | c-C6                              | Sust/Ru                        | 100                    |                        |                       |                        |
| Disolvente                 | EtOAc                             | t <sub>reacción (h)</sub>      | 2,0                    |                        |                       |                        |
| v <sub>ad (mL/h)</sub>     | 0,74                              | Ox/Sust                        | 1,00                   |                        |                       |                        |
| T <sub>reacción (°C)</sub> | 25                                |                                |                        |                        |                       |                        |
| Expto. nº                  | v <sub>ag (r.p.m.)</sub>          | x <sub>c-C6 (%)</sub>          | Y <sub>c-ona (%)</sub> | S <sub>c-ona (%)</sub> | S <sub>c-ol (%)</sub> | S <sub>otros (%)</sub> |
| <sup>(1)</sup> MS-46       | 0                                 | 0,0                            | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-47                      |                                   | 5,5                            | 4,8                    | 87,9                   | 9,4                   | 2,7                    |
| <sup>(1)</sup> MS-48       | 300                               | 0,0                            | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-49                      |                                   | 7,7                            | 7,4                    | 95,7                   | 3,5                   | 0,8                    |
| MS-50                      |                                   | 8,0                            | 7,7                    | 95,7                   | 3,5                   | 0,8                    |
| <sup>(1)</sup> MS-26       | 700                               | 0,0                            | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-4                       |                                   | 12,7                           | 12,7                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-5                       |                                   | 13,7                           | 13,6                   | 99,3                   | 0,0                   | 0,7                    |
| MS-6                       |                                   | 14,1                           | 14,0                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-7                       |                                   | 13,7                           | 13,6                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-8                       |                                   | 14,0                           | 13,9                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| <sup>(1)</sup> MS-51       | 1400                              | 0,0                            | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-52                      |                                   | 13,1                           | 13,0                   | 99,5                   | 0,0                   | 0,5                    |
| MS-53                      |                                   | 12,7                           | 12,6                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |

<sup>(1)</sup> Experimento realizado sin catalizador.

**Tabla 9.41.-** Influencia de la temperatura de reacción.

| Condiciones de reacción  |                           |                                   |         |                                |                        |                        |                       |                        |
|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---------|--------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Catalizador              |                           | Ru/CA <sub>COM</sub>              |         | v <sub>ad</sub> (mL/h)         |                        | 0,74                   |                       |                        |
| Oxidante                 |                           | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H |         | w <sub>oxidante, adición</sub> |                        | 0,12                   |                       |                        |
| Sustrato                 |                           | c-C6                              |         | m <sub>catalizador</sub> (g)   |                        | 0,0400                 |                       |                        |
| Disolvente               |                           | EtOAc                             |         | Sust/Ru                        |                        | 100                    |                       |                        |
| v <sub>ag</sub> (r.p.m.) |                           | 700                               |         |                                |                        |                        |                       |                        |
| Expto. nº                | T <sub>reacción</sub>     | t <sub>reacción</sub> (h)         | Ox/Sust | x <sub>c-C6</sub> (%)          | Y <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ol</sub> (%) | S <sub>otros</sub> (%) |
| <sup>(1)</sup> MS-1      | 25°C                      | 4,0                               | 2,00    | 0,0                            | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-2                     |                           | 0,5                               | 0,25    | 3,6                            | 3,6                    | 99,5                   | 0,0                   | 0,5                    |
| MS-3                     |                           | 1,0                               | 0,50    | 7,6                            | 7,6                    | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-4                     |                           | 2,0                               | 1,00    | 12,7                           | 12,7                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-5                     |                           | 2,0                               | 1,00    | 13,7                           | 13,6                   | 99,3                   | 0,0                   | 0,7                    |
| MS-6                     |                           | 2,0                               | 1,00    | 14,1                           | 14,0                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-7                     |                           | 2,0                               | 1,00    | 13,7                           | 13,6                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-8                     |                           | 2,0                               | 1,00    | 14,0                           | 13,9                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-9                     |                           | 3,0                               | 1,50    | 16,3                           | 16,2                   | 99,4                   | 0,1                   | 0,5                    |
| MS-10                    |                           | 4,0                               | 2,00    | 19,7                           | 19,4                   | 98,4                   | 0,8                   | 0,8                    |
| <sup>(1)</sup> MS-54     | 40 °C                     | 4,0                               | 2,00    | 0,0                            | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-55                    |                           | 1,0                               | 0,50    | 6,4                            | 6,3                    | 98,7                   | 0,0                   | 1,3                    |
| MS-56                    |                           | 2,0                               | 1,00    | 12,6                           | 12,5                   | 99,0                   | 0,0                   | 1,0                    |
| <sup>(1)</sup> MS-57     | En<br>baño<br>de<br>hielo | 4,0                               | 2,00    | 0,0                            | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-58                    |                           | 1,0                               | 0,50    | 4,8                            | 4,8                    | 99,3                   | 0,0                   | 0,7                    |
| MS-59                    |                           | 2,0                               | 1,00    | 11,3                           | 11,3                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-60                    |                           | 2,0                               | 1,00    | 11,3                           | 11,2                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-61                    |                           | 3,0                               | 1,50    | 14,5                           | 14,2                   | 97,7                   | 1,7                   | 0,6                    |
| MS-62                    |                           | 4,0                               | 2,00    | 18,0                           | 17,3                   | 96,5                   | 2,6                   | 0,9                    |

<sup>(1)</sup> Experimento realizado sin catalizador.

**Tabla 9.42.-** Influencia de la relación molar sustrato/rutenio.

| Condiciones de reacción |         |                                   |                           |                                |                       |                        |                        |                       |                        |
|-------------------------|---------|-----------------------------------|---------------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Catalizador             |         | Ru/CA <sub>COM</sub>              |                           | v <sub>ag</sub> (r.p.m.)       |                       | 700                    |                        |                       |                        |
| Oxidante                |         | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H |                           | v <sub>ad</sub> (mL/h)         |                       | 0,74                   |                        |                       |                        |
| Sustrato                |         | c-C6                              |                           | T <sub>reacción</sub> (°C)     |                       | 25                     |                        |                       |                        |
| Disolvente              |         | EtOAc                             |                           | w <sub>oxidante, adición</sub> |                       | 0,12                   |                        |                       |                        |
| Expto. nº               | Sust/Ru | m <sub>catalizador</sub> (g)      | t <sub>reacción</sub> (h) | Ox/Sust                        | x <sub>c-C6</sub> (%) | Y <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ol</sub> (%) | S <sub>otros</sub> (%) |
| <sup>(1)</sup> MS-1     | -       | -                                 | 4,0                       | 2,00                           | 0,0                   | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-63                   | 50      | 0,0800                            | 1,0                       | 0,50                           | 7,5                   | 7,5                    | 99,5                   | 0,0                   | 0,5                    |
| MS-64                   |         |                                   | 1,0                       | 0,50                           | 7,6                   | 7,6                    | 98,9                   | 0,0                   | 1,1                    |
| MS-65                   |         |                                   | 1,5                       | 0,75                           | 10,1                  | 10,0                   | 99,0                   | 0,0                   | 1,0                    |
| MS-66                   |         |                                   | 2,0                       | 1,00                           | 13,0                  | 12,9                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-67                   |         |                                   | 2,0                       | 1,00                           | 13,3                  | 13,2                   | 99,1                   | 0,0                   | 0,9                    |
| MS-68                   |         |                                   | 3,0                       | 1,50                           | 18,2                  | 18,1                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-69                   |         |                                   | 4,0                       | 2,00                           | 21,2                  | 21,0                   | 99,1                   | 0,2                   | 0,7                    |

| Expto. nº | Sust/Ru | m <sub>catalizador</sub> (g) | t <sub>reacción</sub> (h) | Ox/Sust | x <sub>c-C6</sub> (%) | Y <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ol</sub> (%) | S <sub>otros</sub> (%) |
|-----------|---------|------------------------------|---------------------------|---------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| MS-2      |         |                              | 0,5                       | 0,25    | 3,6                   | 3,6                    | 99,5                   | 0,0                   | 0,5                    |
| MS-3      |         |                              | 1,0                       | 0,50    | 7,6                   | 7,6                    | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-4      |         |                              | 2,0                       | 1,00    | 12,7                  | 12,7                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-5      |         |                              | 2,0                       | 1,00    | 13,7                  | 13,6                   | 99,3                   | 0,0                   | 0,7                    |
| MS-6      | 100     | 0,0400                       | 2,0                       | 1,00    | 14,1                  | 14,0                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-7      |         |                              | 2,0                       | 1,00    | 13,7                  | 13,6                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-8      |         |                              | 2,0                       | 1,00    | 14,0                  | 13,9                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-9      |         |                              | 3,0                       | 1,50    | 16,3                  | 16,2                   | 99,4                   | 0,1                   | 0,5                    |
| MS-10     |         |                              | 4,0                       | 2,00    | 19,7                  | 19,4                   | 98,4                   | 0,8                   | 0,8                    |
| MS-70     |         |                              | 1,0                       | 0,50    | 7,7                   | 7,6                    | 98,2                   | 0,9                   | 0,9                    |
| MS-71     | 200     | 0,0200                       | 2,0                       | 1,00    | 11,3                  | 10,5                   | 93,3                   | 5,7                   | 1,0                    |
| MS-72     |         |                              | 3,0                       | 1,50    | 15,3                  | 13,9                   | 91,0                   | 7,5                   | 1,5                    |
| MS-73     |         |                              | 4,0                       | 2,00    | 16,9                  | 15,5                   | 91,8                   | 6,8                   | 1,4                    |

<sup>(1)</sup> Experimento realizado sin catalizador.

**Tabla 9.43.-** Influencia de la relación molar oxidante/sustrato.

| Condiciones de reacción  |                                   |                              |                       |                        |                        |                       |                        |
|--------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Catalizador              | Ru/CA <sub>COM</sub>              | v <sub>ad</sub> (mL/h)       | 0,74                  |                        |                        |                       |                        |
| Oxidante                 | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | T <sub>reacción</sub> (°C)   | 25                    |                        |                        |                       |                        |
| Sustrato                 | c-C6                              | m <sub>catalizador</sub> (g) | 0,0400                |                        |                        |                       |                        |
| Disolvente               | EtOAc                             | Sust/Ru                      | 100                   |                        |                        |                       |                        |
| v <sub>ag</sub> (r.p.m.) | 700                               |                              |                       |                        |                        |                       |                        |
| Expto. nº                | t <sub>reacción</sub> (h)         | Ox/Sust                      | x <sub>c-C6</sub> (%) | Y <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ol</sub> (%) | S <sub>otros</sub> (%) |
| <sup>(1)</sup> MS-1      | 4,0                               | 2,00                         | 0,0                   | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-2                     | 0,5                               | 0,25                         | 3,6                   | 3,6                    | 99,5                   | 0,0                   | 0,5                    |
| MS-3                     | 1,0                               | 0,50                         | 7,6                   | 7,6                    | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-4                     | 2,0                               | 1,00                         | 12,7                  | 12,7                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-5                     | 2,0                               | 1,00                         | 13,7                  | 13,6                   | 99,3                   | 0,0                   | 0,7                    |
| MS-6                     | 2,0                               | 1,00                         | 14,1                  | 14,0                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-7                     | 2,0                               | 1,00                         | 13,7                  | 13,6                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-8                     | 2,0                               | 1,00                         | 14,0                  | 13,9                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-9                     | 3,0                               | 1,50                         | 16,3                  | 16,2                   | 99,4                   | 0,1                   | 0,5                    |
| MS-10                    | 4,0                               | 2,00                         | 19,7                  | 19,4                   | 98,4                   | 0,8                   | 0,8                    |
| <sup>(1)</sup> MS-74     | 4,0                               | 4,00                         | 0,0                   | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-75                    | 1,0                               | 1,00                         | 15,3                  | 15,1                   | 99,1                   | 0,4                   | 0,5                    |
| MS-76                    | 2,0                               | 2,00                         | 26,3                  | 25,7                   | 97,6                   | 1,7                   | 0,7                    |
| MS-77                    | 2,0                               | 2,00                         | 26,5                  | 25,7                   | 97,0                   | 2,2                   | 0,8                    |
| MS-78                    | 2,0                               | 2,00                         | 26,9                  | 26,2                   | 97,4                   | 1,8                   | 0,8                    |
| MS-79                    | 3,0                               | 3,00                         | 34,6                  | 33,6                   | 97,3                   | 1,5                   | 1,2                    |
| MS-80                    | 4,0                               | 4,00                         | 39,9                  | 39,1                   | 97,9                   | 1,2                   | 0,9                    |
| <sup>(1)</sup> MS-81     | 4,0                               | 6,00                         | 0,0                   | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-82                    | 1,0                               | 1,50                         | 22,4                  | 21,9                   | 97,7                   | 1,3                   | 1,0                    |
| MS-83                    | 2,0                               | 3,00                         | 40,5                  | 38,7                   | 95,6                   | 3,1                   | 1,3                    |
| MS-84                    | 2,0                               | 3,00                         | 40,3                  | 39,1                   | 96,9                   | 1,9                   | 1,2                    |
| MS-85                    | 2,0                               | 3,00                         | 40,6                  | 39,1                   | 96,3                   | 2,5                   | 1,2                    |
| MS-86                    | 3,0                               | 4,50                         | 50,8                  | 47,7                   | 93,8                   | 3,9                   | 2,3                    |
| MS-87                    | 4,0                               | 6,00                         | 54,7                  | 51,1                   | 93,4                   | 3,5                   | 3,1                    |

<sup>(1)</sup> Experimento realizado sin catalizador.

**Tabla 9.44.- Test de heterogeneidad.**

| Condiciones de reacción  |                                   |                                |         |                       |                        |                        |                       |                        |
|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Catalizador (cat.)       | Ru/CA <sub>COM</sub>              | v <sub>ad</sub> (mL/h)         | 0,74    |                       |                        |                        |                       |                        |
| Oxidante                 | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | T <sub>reacción</sub> (°C)     | 25      |                       |                        |                        |                       |                        |
| Sustrato                 | c-C6                              | W <sub>oxidante, adición</sub> | 0,12    |                       |                        |                        |                       |                        |
| Disolvente               | EtOAc                             | m <sub>catalizador</sub> (g)   | 0,0400  |                       |                        |                        |                       |                        |
| v <sub>ag</sub> (r.p.m.) | 700                               | Sust/Ru                        | 100     |                       |                        |                        |                       |                        |
| Expto. nº                | t <sub>reacción</sub> (h)         |                                | Ox/Sust | x <sub>c-C6</sub> (%) | Y <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ol</sub> (%) | S <sub>otros</sub> (%) |
|                          | Con cat.                          | Sin cat.                       |         |                       |                        |                        |                       |                        |
| <sup>(1)</sup> MS-1      | 4,0                               | 0,0                            | 2,00    | 0,0                   | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| MS-2                     | 0,5                               | 0,0                            | 0,25    | 3,6                   | 3,6                    | 99,5                   | 0,0                   | 0,5                    |
| MS-3                     | 1,0                               | 0,0                            | 0,50    | 7,6                   | 7,6                    | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-4                     | 1,0                               | 0,0                            | 0,50    | 6,4                   | 6,3                    | 99,3                   | 0,0                   | 0,7                    |
| MS-4                     | 2,0                               | 0,0                            | 1,00    | 12,7                  | 12,7                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-5                     | 2,0                               | 0,0                            | 1,00    | 13,7                  | 13,6                   | 99,3                   | 0,0                   | 0,7                    |
| MS-6                     | 2,0                               | 0,0                            | 1,00    | 14,1                  | 14,0                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-7                     | 2,0                               | 0,0                            | 1,00    | 13,7                  | 13,6                   | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |
| MS-8                     | 2,0                               | 0,0                            | 1,00    | 14,0                  | 13,9                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |
| MS-9                     | 3,0                               | 0,0                            | 1,50    | 16,3                  | 16,2                   | 99,4                   | 0,1                   | 0,5                    |
| MS-10                    | 4,0                               | 0,0                            | 2,00    | 19,7                  | 19,4                   | 98,4                   | 0,8                   | 0,8                    |
| MS-88                    | 1,0                               | 1,0                            | 1,00    | 6,1                   | 5,8                    | 95,3                   | 0,0                   | 4,7                    |
| MS-89                    | 1,0                               | 2,0                            | 1,50    | 6,0                   | 5,5                    | 92,1                   | 0,0                   | 7,9                    |

<sup>(1)</sup> Experimento realizado sin catalizador.

**Tabla 9.45.- Comparación de la oxidación de c-C6 con VS-1 y Ru/CA<sub>COM</sub>.**

| Condiciones de reacción  |                                   |                                |         |                       |                        |                       |                        |  |
|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|--|
| Oxidante                 | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | T <sub>reacción</sub> (°C)     | 25      |                       |                        |                       |                        |  |
| Sustrato                 | c-C6                              | W <sub>oxidante, adición</sub> | 0,12    |                       |                        |                       |                        |  |
| Disolvente               | EtOAc                             | m <sub>catalizador</sub> (g)   | 0,0400  |                       |                        |                       |                        |  |
| Agitación                | Magnética                         | Sust/V                         | 2304    |                       |                        |                       |                        |  |
| v <sub>ag</sub> (r.p.m.) | 700                               | Sust/Ru                        | 100     |                       |                        |                       |                        |  |
| v <sub>ad</sub> (mL/h)   | 0,74                              |                                |         |                       |                        |                       |                        |  |
| Expto. nº                | Catalizador                       | t <sub>reacción</sub> (h)      | Ox/Sust | x <sub>c-C6</sub> (%) | S <sub>c-ona</sub> (%) | S <sub>c-ol</sub> (%) | S <sub>otros</sub> (%) |  |
|                          |                                   |                                |         |                       |                        |                       |                        |  |
| MI-24                    | -                                 | 4,0                            | 2,00    | 0,0                   | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |  |
| MI-25                    |                                   | 1,0                            | 0,50    | 0,8                   | Trazas                 | 0,0                   | 100,0                  |  |
| MI-26                    | <sup>(1)</sup> VS-1               | 2,0                            | 1,00    | 1,4                   | 43,6                   | 1,3                   | 55,1                   |  |
| MI-27                    |                                   | 3,0                            | 1,50    | 1,5                   | 54,4                   | 11,7                  | 33,9                   |  |
| MI-28                    |                                   | 4,0                            | 2,00    | 1,5                   | 54,7                   | 11,5                  | 33,8                   |  |
| MS-2                     |                                   | 0,5                            | 0,25    | 3,6                   | 99,5                   | 0,0                   | 0,5                    |  |
| MS-3                     |                                   | 1,0                            | 0,50    | 7,6                   | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |  |
| MS-4                     |                                   | 2,0                            | 1,00    | 12,7                  | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |  |
| MS-5                     |                                   | 2,0                            | 1,00    | 13,7                  | 99,3                   | 0,0                   | 0,7                    |  |
| MS-6                     | Ru/CA <sub>COM</sub>              | 2,0                            | 1,00    | 14,1                  | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |  |
| MS-7                     |                                   | 2,0                            | 1,00    | 13,7                  | 99,6                   | 0,0                   | 0,4                    |  |
| MS-8                     |                                   | 2,0                            | 1,00    | 14,0                  | 99,4                   | 0,0                   | 0,6                    |  |
| MS-9                     |                                   | 3,0                            | 1,50    | 16,3                  | 99,4                   | 0,1                   | 0,5                    |  |
| MS-10                    |                                   | 4,0                            | 2,00    | 19,7                  | 98,4                   | 0,8                   | 0,8                    |  |

<sup>(1)</sup> Mezcla de los materiales VS-1(M6), VS-1(M7) y VS-1(M8).

**Tabla 9.46.-** Ensayos de oxidación de c-C6 con VS-1 como catalizador.

| Condiciones de reacción |                                   |                         |         |                |                 |                |                 |
|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|---------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| Catalizador             | <sup>(1)</sup> VS-1               | $v_{ad}$ (mL/h)         | 0,74    |                |                 |                |                 |
| Sustrato                | c-C6                              | $T_{reacción}$ (°C)     | 25      |                |                 |                |                 |
| Disolvente              | EtOAc                             | $W_{oxidante, adición}$ | 0,12    |                |                 |                |                 |
| Agitación               | Magnética                         | $m_{catalizador}$ (g)   | 0,0800  |                |                 |                |                 |
| $v_{ag}$ (r.p.m.)       | 700                               | Sust/V                  | 1152    |                |                 |                |                 |
| Expto. nº               | Oxidante                          | $t_{reacción}$ (h)      | Ox/Sust | $x_{c-C6}$ (%) | $S_{c-ona}$ (%) | $S_{c-ol}$ (%) | $S_{otros}$ (%) |
| MI-29                   | CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H | 1,0                     | 1,00    | 2,1            | 46,4            | 41,4           | 12,2            |
| MI-30                   |                                   | 2,0                     | 2,00    | 4,1            | 50,9            | 38,0           | 11,1            |
| MI-31                   |                                   | 3,0                     | 3,00    | 5,3            | 63,1            | 26,5           | 10,4            |
| MI-32                   |                                   | 4,0                     | 4,00    | 6,6            | 71,6            | 19,8           | 8,6             |
| MI-33                   |                                   | 1,0                     | 1,00    | 2,7            | 0,0             | 0,0            | 100,0           |
| MI-34                   | TBHP/                             | 2,0                     | 2,00    | 4,9            | 0,0             | 0,0            | 100,0           |
| MI-35                   | EtOAc                             | 3,0                     | 3,00    | 6,3            | 0,0             | 0,0            | 100,0           |
| MI-36                   |                                   | 4,0                     | 4,00    | 8,1            | 0,0             | 0,0            | 100,0           |

<sup>(1)</sup> Mezcla de los materiales VS-1(M6), VS-1(M7) y VS-1(M8).



## 10. NOMENCLATURA

---

### 10.1. VARIABLES EMPLEADAS

|                            |  |
|----------------------------|--|
| $\lambda$                  | Longitud de onda (nm)                                |
| $\rho$                     | Densidad (g/mL)                                      |
| $\rho_i$                   | Densidad del compuesto i (g/mL)                      |
| $\rho_{media}$             | Densidad media de la mezcla de reacción (g/mL)       |
| $\alpha$                   | Orden de la reacción de oxidación de ciclohexano     |
| <b>A</b>                   | Área cromatográfica (u.a.)                           |
| <b>A<sub>benceno</sub></b> | Área del pico cromatográfico del benceno (u.a.)      |
| <b>Absorbancia</b>         | Absorbancia (u.a.)                                   |
| <b>A<sub>2-ol</sub></b>    | Área del pico cromatográfico del 2-hexanol (u.a.)    |
| <b>A<sub>2-ona</sub></b>   | Área del pico cromatográfico de la 2-hexanona (u.a.) |
| <b>A<sub>3-ol</sub></b>    | Área del pico cromatográfico del 3-hexanol (u.a.)    |
| <b>A<sub>3-ona</sub></b>   | Área del pico cromatográfico de la 3-hexanona (u.a.) |
| <b>A<sub>c-C6</sub></b>    | Área del pico cromatográfico del ciclohexano (u.a.)  |

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| <b>A<sub>c-ol</sub></b>           | Área del pico cromatográfico del ciclohexanol (u.a.)   |
| <b>A<sub>c-ona</sub></b>          | Área del pico cromatográfico de la ciclohexanona (u.a.)  |
| <b>A<sub>i</sub></b>              | Área del pico cromatográfico del compuesto <b>i</b> (u.a.)   |
| <b>A<sub>n-C6</sub></b>           | Área del pico cromatográfico del n-hexano (u.a.)   |
| <b>A<sub>n-C10</sub></b>          | Área del pico cromatográfico del n-decano (u.a.)   |
| <b>A<sub>otros</sub></b>          | Área de los picos cromatográficos de otros productos de reacción (u.a.)  |
| <b>A<sub>PDP</sub></b>            | Área cromatográfica de productos de descomposición de la porfirina   |
| <b>A<sub>total</sub></b>          | Área total de los picos cromatográficos correspondientes a productos (u.a.)  |
| <b>B</b>                          | Volumen de la disolución estandarizada de tiosulfato sódico consumido en la valoración de la prueba en blanco (mL) |
| <b>C</b>                          | Concentración (M)  |
| <b>C<sub>benceno</sub></b>        | Concentración de benceno (M)   |
| <b>C<sub>c-C6</sub></b>           | Concentración de ciclohexano (kg/L)  |
| <b>C<sub>especie activa</sub></b> | Concentración de especie activa en el medio de reacción (M)  |
| <b>C<sub>FeTPPCL,0</sub></b>      | Concentración inicial de cloruro de m-tetrafenilporfirina de Fe (III) en disolución (M)                            |
| <b>C<sub>FeTPPCL,f</sub></b>      | Concentración final de cloruro de m-tetrafenilporfirina de Fe (III) en disolución (M)                              |
| <b>C<sub>FeTPPCL,i</sub></b>      | Concentración de cloruro de m-tetrafenilporfirina de Fe (III) en disolución a tiempo <b>i</b> (M)                  |
| <b>C<sub>FeTPPCL,UV</sub></b>     | Concentración de cloruro de m-tetrafenilporfirina de Fe (III) en la muestra preparada para análisis UV-Vis (M)     |
| <b>C<sub>H2O2</sub></b>           | Concentración de peróxido de hidrógeno (M)   |
| <b>C<sub>i,0</sub></b>            | Concentración inicial del reactivo <b>i</b> (M)  |
| <b>C<sub>i,f</sub></b>            | Concentración final del reactivo <b>i</b> (M)  |
| <b>C<sub>n-C6,0</sub></b>         | Concentración inicial de n-hexano (M)  |
| <b>C<sub>n-C6,f</sub></b>         | Concentración final de n-hexano (M)  |
| <b>Cocat/Cat</b>                  | Relación molar cocatalizador/catalizador (mol/mol)   |
| <b>C<sub>OH<sup>-</sup></sub></b> | Concentración del anión OH <sup>-</sup> (M)  |
| <b>Cont. Ru</b>                   | Contenido en rutenio de los materiales con este metal soportado (% <sub>peso</sub> )                               |
| <b>Cont. V</b>                    | Contenido en vanadio del material (% <sub>peso</sub> )   |

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| <b>Cont. V xerogel</b>              | Contenido en vanadio del xerogel $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ (% <sub>peso</sub> )                     |
| <b>C<sub>oxidante,0</sub></b>       | Concentración inicial de oxidante (M)   |
| <b>C<sub>oxidante,f</sub></b>       | Concentración final de oxidante (M)   |
| <b>Cristalinidad</b>                | Cristalinidad de los materiales preparados determinada por DRX (%)  |
| <b>C<sub>sustrato,0</sub></b>       | Concentración inicial de sustrato (M)   |
| <b>C<sub>sustrato,f</sub></b>       | Concentración final de sustrato (M)   |
| <b>C<sub>TPA<sup>+</sup></sub></b>  | Concentración del catión TPA <sup>+</sup> (M)   |
| <b>DTA</b>                          | Análisis termogravimétrico diferencial (V)  |
| <b>Eficacia de la incorporación</b> | Eficacia de la incorporación de rutenio en la preparación de materiales carbonosos con el metal soportado (%) |
| <b>FD</b>                           | Factor de dilución (mL/mL)  |
| <b>F(R)</b>                         | Función de Kubelka-Munk (u.a.)  |
| <b>GD</b>                           | Grado de descomposición de cloruro de m-tetrafenilporfirina de Fe (III) (%)                                   |
| <b>GI</b>                           | Grado de incorporación de porfirina (%)   |
| <b>GI<sub>i</sub></b>               | Grado de incorporación de porfirina a tiempo i (%)  |
| <b>Intensidad</b>                   | Intensidad (u.a.)   |
| <b>k</b>                            | Constante cinética (h <sup>-1</sup> )   |
| <b>m</b>                            | Masa de muestra (g)   |
| <b>m<sub>catalizador</sub></b>      | Masa de catalizador (g)   |
| <b>m<sub>FeTPPCL</sub></b>          | Masa de cloruro de m-tetrafenilporfirina de Fe (III) (g)  |
| <b>m<sub>i</sub></b>                | Masa del compuesto i (g)  |
| <b>m<sub>reacción</sub></b>         | Masa de la mezcla de reacción excluyendo el catalizador (g)   |
| <b>m<sub>soporte</sub></b>          | Masa de soporte (g)   |
| <b>m<sub>xerogel</sub></b>          | Masa de xerogel $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ (g)   |
| <b>N</b>                            | Normalidad de la disolución estandarizada de tiosulfato sódico (N)  |
| <b>n-C<sub>6</sub>/Cat</b>          | Relación molar n-hexano inicial/catalizador (mol/mol)   |
| <b>Número de onda</b>               | Número de onda (cm <sup>-1</sup> )  |
| <b>Ox/Sust</b>                      | Relación molar oxidante/sustrato (mol/mol)  |
| <b>P</b>                            | Presión (bar)   |
| <b>PM</b>                           | Peso molecular (g/mol)  |
| <b>Pureza</b>                       | Pureza (%)  |

|  |  |
|--|--|
| <b>Radio iónico</b>  | Radio iónico (pm)  |
| <b>Señal TPR</b>   | Señal obtenida en el análisis de un material mediante reducción térmica programada (u.a.)  |
| <b>S<sub>i</sub></b>   | Selectividad hacia el producto de reacción i (%)   |
| <b>S<sub>oxidación</sub><sup>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sup></b>      | Selectividad del peróxido de hidrógeno hacia la formación de productos de oxidación (%)  |
| <b>S<sub>oxidación</sub><sup>i</sup></b>                               | Selectividad del oxidante i hacia la formación de productos de oxidación (%)   |
| <b>Sust/Ru</b>   | Relación molar sustrato/rutenio (mol/mol)  |
| <b>Sust/Ti</b>   | Relación molar sustrato/titanio (mol/mol)  |
| <b>Sust/V</b>  | Relación molar sustrato/vanadio (mol/mol)  |
| <b>t</b>   | Tiempo (h)   |
| <b>t<sub>reacción</sub></b>  | Tiempo de reacción (h)   |
| <b>t<sub>síntesis</sub></b>  | Tiempo de síntesis (h)   |
| <b>T</b>   | Temperatura (°C)   |
| <b>TG</b>  | Peso obtenido en el análisis termogravimétrico (%)   |
| <b>TO</b>  | Turnover   |
| <b>TPAOH/xerogel</b>   | Relación másica TPAOH/xerogel (masa/masa)  |
| <b>Transmitancia</b>   | Transmitancia (u.a.)   |
| <b>T<sub>reacción</sub></b>  | Temperatura de reacción (°C)   |
| <b>T<sub>síntesis</sub></b>  | Temperatura de síntesis (°C)   |
| <b>V</b>   | Volumen (L); Volumen de la disolución estandarizada de tiosulfato sódico consumido en la valoración de la muestra con iodosobenceno o t-butilhidroperóxido (L) |
| <b>V<sub>0</sub></b>   | Volumen inicial de la mezcla de reacción (L)   |
| <b>v<sub>ag</sub></b>  | Velocidad de agitación (r.p.m.)  |
| <b>V<sub>b</sub><sup>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup></sup></b> | Volumen de tiosulfato sódico consumido en la valoración del blanco (L)   |
| <b>V<sub>disolvente</sub></b>  | Volumen de disolvente (mL)   |
| <b>V<sub>f</sub></b>   | Volumen final de la mezcla de reacción (L)   |
| <b>v<sub>ad</sub></b>  | Velocidad de adición de la mezcla oxidante-disolvente (mL/h)   |
| <b>V<sub>m</sub><sup>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup></sup></b> | Volumen de tiosulfato sódico consumido en la valoración de la muestra (L)  |
| <b>V<sub>medio</sub></b>   | Volumen medio de la mezcla de reacción (L)   |
| <b>W</b>   | Masa de catalizador (kg)   |

|                        |   |
|------------------------|---|
| $W_{c-C6}$             | Fracción másica de ciclohexano  |
| $W_{c-C6,0}$           | Fracción másica inicial de ciclohexano                                  |
| $W_{c-C6,f}$           | Fracción másica final de ciclohexano                                    |
| $W_{i,0}$              | Fracción másica inicial del compuesto <i>i</i>                          |
| $W_{i,f}$              | Fracción másica final del compuesto <i>i</i>                            |
| $W_{n-C6,0}$           | Fracción másica inicial de n-hexano                                     |
| $W_{n-C10}$            | Fracción másica de n-decano   |
| $W_{oxidante,adición}$ | Fracción másica de oxidante en la mezcla oxidante-disolvente adicionada |
| $W_{TBHP,0}$           | Fracción másica inicial de t-butilhidroperóxido                         |
| $W_{TBHP}$             | Porcentaje en peso de t-butilhidroperóxido (% <sub>peso</sub> )         |
| $x_i$                  | Conversión del compuesto <i>i</i> (%)                                   |
| $Y_{c-ona}$            | Rendimiento a ciclohexanona (%)   |
| $y_i$                  | Fracción molar del compuesto <i>i</i>                                   |

## 10.2. ACRÓNIMOS EMPLEADOS

|                  |   |
|------------------|---|
| <b>1-MCPol</b>   | 1-metilciclopentanol                    |
| <b>1-ol</b>      | 1-hexanol                               |
| <b>2-MCPona</b>  | 2-metilciclopentanona                   |
| <b>2-ol</b>      | 2-hexanol                               |
| <b>2-ona</b>     | 2-hexanona                              |
| <b>2,5-diol</b>  | 2,5-hexanodiol                          |
| <b>2,5-diona</b> | 2,5-hexanodiona                         |
| <b>3M2Pona</b>   | 3-metil-2-pentanona                     |
| <b>3M3Pol</b>    | 3-metil-3-pentanol                      |
| <b>3-MCPona</b>  | 3-metilciclopentanona                   |
| <b>3-MP</b>      | 3-metilpentano                          |
| <b>3-ol</b>      | 3-hexanol                               |
| <b>3-ona</b>     | 3-hexanona                              |
| <b>al</b>        | Hexanal                                 |
| <b>CA</b>        | Carbón activado                         |
| <b>CAG</b>       | Carbón activado granular                |
| <b>CAI</b>       | Centro de Asistencia a la Investigación |
| <b>CAP</b>       | Carbón activado en polvo                |

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| <b>cat.</b>                     | Catalizador  |
| <b>c-C5ona</b>                  | Ciclopentanona   |
| <b>c-C6</b>                     | Ciclohexano  |
| <b>CG</b>                       | Cromatografía de gases   |
| <b>CG-EM</b>                    | Cromatografía de gases-Espectrometría de masas   |
| <b>c-ol</b>                     | Ciclohexanol   |
| <b>c-ona</b>                    | Ciclohexanona  |
| <b>CyPS</b>                     | Grupo de Catálisis y Procesos de Separación  |
| <b>DRX</b>                      | Difracción de rayos X  |
| <b>DE</b>                       | Impregnación con disolución en exceso  |
| <b>Ec.</b>                      | Ecuación   |
| <b>EtOAc</b>                    | Acetato de etilo   |
| <b>Expto.</b>                   | Experimento  |
| <b>FA</b>                       | Fase acuosa  |
| <b>FeTPPCI</b>                  | Cloruro de m-tetrafenilporfirina de Fe (III)   |
| <b>FeTPPCI/CA</b>               | Cloruro de m-tetrafenilporfirina de Fe (III) soportado en carbón activado                                |
| <b>FeTPPCI/CA<sub>P19</sub></b> | Cloruro de m-tetrafenilporfirina de Fe (III) soportado en carbón activado recuperado del experimento P19 |
| <b>FO</b>                       | Fase orgánica  |
| <b>F(R)</b>                     | Función Kubelka-Munk   |
| <b>FRX</b>                      | Fluorescencia de rayos X   |
| <b>FTIR</b>                     | Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier  |
| <b>HDTMABr</b>                  | Bromuro de hexadeciltrimetilamonio   |
| <b>HI</b>                       | Impregnación a humedad incipiente  |
| <b>i-C8</b>                     | isooctano  |
| <b>MCP</b>                      | Metilciclopentano  |
| <b>Nº</b>                       | Número   |
| <b>n-C6</b>                     | n-hexano   |
| <b>n-C9</b>                     | n-nonano   |
| <b>n-C10</b>                    | n-decano   |
| <b>NFC</b>                      | Nanofibras de carbono  |
| <b>NTC</b>                      | Nanotubos de carbono   |
| <b>PDP</b>                      | Productos de descomposición de la porfirina  |
| <b>PhIO</b>                     | Iodosobenceno  |

|                            |  |
|----------------------------|--|
| <b>PI</b>                  | Patrón interno   |
| <b>Ru/CA<sub>COM</sub></b> | Catalizador comercial de rutenio (5 % <sub>peso</sub> ) soportado en carbón activado                             |
| <b>Ru/CAG<sub>DE</sub></b> | Catalizador de rutenio soportado en carbón activado granular preparado por impregnación con disolución en exceso |
| <b>Ru/CAG<sub>HI</sub></b> | Catalizador de rutenio soportado en carbón activado granular preparado por impregnación a humedad incipiente     |
| <b>Ru/CAP<sub>DE</sub></b> | Catalizador de rutenio soportado en carbón activado en polvo preparado por impregnación con disolución en exceso |
| <b>Ru/CAP<sub>HI</sub></b> | Catalizador de rutenio soportado en carbón activado en polvo preparado por impregnación a humedad incipiente     |
| <b>Ru/NFC<sub>DE</sub></b> | Catalizador de rutenio soportado en nanofibras de carbono preparado por impregnación con disolución en exceso    |
| <b>Ru/NFC<sub>HI</sub></b> | Catalizador de rutenio soportado en nanofibras de carbono preparado por impregnación a humedad incipiente        |
| <b>Ru/NTC<sub>DE</sub></b> | Catalizador de rutenio soportado en nanotubos de carbono preparado por impregnación con disolución en exceso     |
| <b>Ru/NTC<sub>HI</sub></b> | Catalizador de rutenio soportado en nanotubos de carbono preparado por impregnación a humedad incipiente         |
| <b>S-1</b>                 | Silicalita   |
| <b>SEM</b>                 | Microscopía electrónica de barrido   |
| <b>TBHP</b>                | t-butilhidroperóxido   |
| <b>TBHP/EtOAc</b>          | t-butilhidroperóxido extraído en acetato de etilo anhidro  |
| <b>TEM</b>                 | Microscopía electrónica de transmisión   |
| <b>TEOS</b>                | Tetraetilortosilicato  |
| <b>TG</b>                  | Termogravimetría   |
| <b>TG-EM</b>               | Análisis termogravimétrico acoplado a espectrometría de masas  |
| <b>TNBT</b>                | n-butóxido de titanio (IV)   |
| <b>TPABr</b>               | Bromuro de tetrapropilamonio   |

|   |  |
|---|--|
| <b>TPAOH</b>  | Hidróxido de tetrapropilamonio   |
| <b>TPR</b>  | Reducción térmica programada   |
| <b>TS-1</b>   | Titaniosilicalita-1  |
| <b>TS-1<sub>MI-i</sub></b>  | Titaniosilicalita-1 recuperado del experimento MI-i                                      |
| <b>u.a.</b>   | Unidades arbitrarias   |
| <b>UV-Vis</b>   | Espectroscopía Ultravioleta-Visible  |
| <b>UV-Vis RD</b>  | Espectroscopía Ultravioleta-Visible por reflectancia difusa                              |
| <b>V-MCM-41</b>   | MCM-41 con vanadio incorporado en la estructura  |
| <b>V-MCM-41<sub>MI-11</sub></b>   | Material V-MCM-41 recuperado del experimento MI-11                                       |
| <b>VE-MCM-41</b>  | Material V-MCM-41 después del proceso de extracción de vanadio extra-red                 |
| <b>VE-MCM-41<sub>MI-12</sub></b>  | Material VE-MCM-41 recuperado del experimento MI-12                                      |
| <b>VO(OPr)<sub>3</sub></b>  | Triisopropóxido de vanadio (V)   |
| <b>VS-1</b>   | Vanadiosilicalita-1  |
| <b>Xerogel SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sub>MI-10</sub></b> | Xerogel SiO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> recuperado del experimento MI-10 |

## 11. BIBLIOGRAFÍA

---

Aparecido Guedes A., Lindsay Smith J.R., Nascimento O.R., Costa Guedes D.F. and das Dores Assis M., "*Catalytic activity of halogenated iron porphyrins in alkene and alkane oxidations by iodobenzene and hydrogen peroxide*", J. Braz. Chem. Soc. (2005) 16, 835.

Arends I.W.C.E. and Sheldon R.A., "*Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments*", Appl. Catal. A. General (2001) 212, 175.

Baj S., Chrobok A. And Siewniak a., "*New and efficient technique for the synthesis of  $\epsilon$ -caprolactone using  $KHSO_5$  as an oxidising agent in the presence of a phase transfer catalyst*", Appl. Catal. A. General (2011) 395, 1-2, 49.

Barnett G.H., Hudson M.F. and Smith K.M., "*meso-tetraphenylporphyrin purification*", Tetrahedron. Letters (1973) 30, 2887.

Battioni P., Renaud J.P., Bartoli J.F., Reina-Artiles M., Fort M. and Mansuy D.J., "*Mono-oxygenase-like oxidation of hydrocarbons by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by manganese porphyrins and imidazole: selection of the best catalytic system and nature of the active oxygen species*", J. Am. Chem. Soc. (1988) 110, 8462.

Battioni P., Lallier J.P., Barloy L. and Mansuy D., "*Mono-oxygenase like oxidation of hydrocarbons using supported manganese-porphyrin catalysts: beneficial effects of a silica support for alkane hydroxylation*", J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1989) 1149.

Brinker C.J. and Scherer G.W., "*Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*", 1<sup>st</sup> Edn. (1990) Academic Press, London.

Camacho Parejo, M., "*Síntesis de materiales zeolíticos con metals de transición incorporados en la estructura*", Tesis Doctoral (2002) Universidad Complutense de Madrid.

Campestrini S. and Meunier B., "*Olefin epoxidation and alkane hydroxylation catalyzed by robust sulfonated manganese and iron porphyrins supported on cationic ion-exchange resins*", Inorg. Chem. (1992) 31, 1999.

Cavani F. and Trifirò F., "*Some aspects that affect the selective oxidation of paraffins*", Catal. Today (1997) 36, 431.

Centi G., Perathoner S. and Trifiro F., Aboukais A., Aissi C.F. and Guelton M., "*Physicochemical characterization of V-silicalite*", J. Phys. Chem. (1992) 96, 2617.

Chao K.J., Wu C.N., Chang J., Lee J. and Hu S.F. "*Incorporation of vanadium in mesoporous MCM-41 and microporous AFI zeolites*", J. Phys. Chem. B. (1997) 101, 6341.

Chen X.H., Chen C.S., Chen Q., Cheng F.Q., Zhang G. and Chen Z.Z., "*Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD*", Mater. Lett. (2002) 57, 734.

Chen C.M., Chen M., Leu F.C., Hsu S.Y., Wang S.C., Shi S.C. and Chen C.F., "*Purification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method*", Diam. Relat. Mater. (2004) 13, 1182.

Cook B.R., Reinert T.J. and Suslick S., "*Shape selective alkane hydroxylation by metalloporphyrin catalysts*", J. Am. Chem. Soc. (1986) 108, 7281.

Corma A., Camblor M.A., Esteve P., Martínez A. and Pérez-Pariente J., "Activity of Ti-Beta catalyst for the selective oxidation of alkenes and alkanes", J. Catal. (1994) 145, 151.

Costa A.A., Ghesti G.F., de Macedo J.L., Braga V.S., Santos M.M., Dias J.A. and Dias S.C.L., "Immobilization of Fe, Mn and Co tetraphenylporphyrin complexes in MCM-41 and their catalytic activity in cyclohexene oxidation reaction by hydrogen peroxide", J. Mol. Catal. A-Chem. (2008) 282, 149.

Crabtree R.H., "Alkane C-H activation and functionalization with homogeneous transition metal catalysts: a century of progress - a new millennium in prospect", J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2001) 2437.

d'A Rocha Gonsalves A.M. and Serra A.C., "Metalloporphyrin catalytic oxidations of hydrocarbons by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", J. Porphyrins Phthalocyanines (2000) 4, 599.

das Dores Assis M. and Lindsay Smith J.R., "Hydrocarbon oxidation with iodosylbenzene catalysed by the sterically hindered iron (III) 5-(pentafluorophenyl)-10,15,20-tris(2,6-dichlorophenyl)porphyrin in homogeneous solution and covalently bound to silica", J. Chem. Soc., Perkin Trans. (1998) 2, 2221.

Du H., Liu G., Da Z. and Min E., "Synthesis, characterization and catalytic properties of VS-2", Stud. Surf. Sci. Catal. (1997) 105, 741.

Dutta B., Jana S., Bhunia S., Honda H. and Koner S., "Heterogeneous Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones using tert-BuOOH as oxidant", Appl. Catal. A. General (2010) 382, 1, 90.

Dzwigaj S., Matsuoka M., Anpo M. and Che M., "Evidence of three kinds of tetrahedral vanadium (V) species in VSiβ zeolite by diffuse reflectance UV-visible and photoluminescence spectroscopies", J. Phys. Chem. B (2000) 104, 6012.

Endo M. and Kroto H.W., "Formation of carbon nanofibers", J. Phys. Chem. (1992) 96, 6941.

Ernst S. and Selle M., "Immobilization and catalytic properties of perfluorinated ruthenium phthalocyanine complexes in MCM-41-type molecular sieves", Micropor. Mesopor. Mat. (1999) 27, 355.

Eswaramoorthi I., Sundaramurthy V., Das N., Dalai A.K. and Adjaye J., *"Application of multi-walled carbon nanotubes as efficient support to NiMo hydrotreating catalyst"*, Appl. Catal. A. General (2008) 339, 187.

Fontecave M. and Mansuy D., *"Monooxygenase-like oxidations of olefins and alkanes catalyzed by manganese porphyrins: comparison of systems involving either O<sub>2</sub> and ascorbate or iodocyclohexene"*, Tetrahedron. (1984) 40, 4297.

Fowles I.A., *"Gas chromatography"*, 2<sup>nd</sup> Edn. (1995) John Wiley & Sons, Chichester.

Fuerte A., Corma A., Iglesias M., Morales E. and Sánchez F., *"Approaches to the synthesis of heterogenised metalloporphyrins. Application of new materials as electrocatalysts for oxygen reduction"*, J. Mol. Catal. A. Chem. (2006) 246, 109.

Frusteri F., Arena F., Bellitto S. and Parmaliana A., *"Partial oxidation of light paraffins on supported superacid catalytic membranes"*, Appl. Catal. A. General (1999) 180, 325.

García J., Gomes H.T., Serp Ph., Kalck Ph., Figueiredo J.L. and Faria J.L., *"Carbon nanotube supported ruthenium catalysts for the treatment of high strength wastewater with aniline using wet air oxidation"*, Carbon (2006) 44, 2384.

Geobaldo F., Bordiga S., Zecchina A., Giamello E., Leofanti G. and Petrini G., *"DRS UV-Vis and EPR spectroscopy of hydroperoxo and superoxo complexes in titanium silicalite"*, Catal. Lett. (1992) 16, 109.

Giordano R., Serp Ph., Kalck Ph., Kihn Y., Scriber J., Marhic C. and Duvail J.L., *"Preparation of rhodium catalysts supported on carbon nanotubes by a surface mediated organometallic reaction"*, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 4, 610.

Gomes H.T., Samant P.V., Serp Ph., Kalck Ph., Figueiredo J.L. and Faria J.L., *"Carbon nanotubes and xerogels as supports of well-dispersed Pt catalysts for environmental applications"*, Appl. Catal. B. Environ. (2004) 54, 175.

Groves J.T., Bonchio M., Carofiglio T. and Shalyaev K., *"Rapid catalytic oxygenation of hydrocarbons by ruthenium pentafluorophenylporphyrin complexes: evidence for the involvement of a Ru (III) intermediate"*, J. Am. Chem. Soc. (1996) 118, 8961.

Hari Prasad Rao P.R., Ramaswamy A.V. and Ratnasamy P., "Synthesis and catalytic properties of crystalline, microporous vanadium silicates with MEL structure", *J. Catal.* (1992) 137, 225.

Herron N., Stucky G.D. and Tolman C.A., "Shape selectivity in hydrocarbon oxidations using zeolite encapsulated iron phthalocyanine catalysts", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 1521.

Herron N. and Tolman C.A., "A highly selective zeolite catalyst for hydrocarbon oxidation. A completely inorganic mimic of the alkane  $\omega$ -hydroxylases", *J. Am. Chem. Soc.* (1987) 109, 2837.

Higashimoto S., Matsuoka M., Zhang S.G., Yamashita H., Kitao O., Hidaka H. and Anpo M., "Characterization of the VS-1 catalyst using various spectroscopic techniques and its unique photocatalytic reactivity for the decomposition of NO in the absence and presence of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>", *Micropor. Mesopor. Mat.* (2001) 48, 329.

Hill C.L. and Schardt B.C., "Alkane activation and functionalization under mild conditions by a homogeneous manganese (III) porphyrin-iodosylbenzene oxidizing system", *J. Am. Chem. Soc.* (1980) 102, 6374.

Hu H., Lu X., Wang F., He J., Li J. and Fan M., "Activated carbon based selective purification of medical grade NO starting from arc discharge method", *Carbon* (2011) 49, 2197.

Huang Y., Li J., Ma W., Cheng M. and Zhao J., "Efficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of organic pollutants catalyzed by supported iron sulfophenylporphyrin under visible light irradiation", *J. Phys. Chem. B.* (2004) 108, 7263.

Huybrechts D.R.C., de Bruycker L. and Jacobs P.A., "Oxyfunctionalization of alkanes with hydrogen peroxide on titanium silicalite", *Nature* (1990) 345, 240.

Huybrechts D.R.C., Parton R.F. and Jacobs P.A., "Zeolites as partial oxygenation catalysts", *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1991a) 60, 225.

Huybrechts D.R.C., Vaesen I., Li H.X. and Jacobs P.A., "Factors influencing the catalytic activity of titanium silicalites in selective oxidations", *Catal. Lett.* (1991b) 8, 237.

Iijima S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* (1991) 354, 56.

Joergensen K.A., *"Transition-metal-catalyzed epoxidations"*, Chem. Rev. (1989) 89, 431.

Kirillova M.V., Kirillov A.M., Reis P.M., Silva J.A.L., Fraústo da Silva J.J.R. and Pombeiro A.J.L., *"Group 5-7 transition metal oxides as efficient catalysts for oxidative functionalization of alkanes under mild conditions"*, J. Catal. (2007) 248, 130.

Kirk-Othmer, *"Encyclopedia of chemical technology"*, 4<sup>th</sup> Edn. (1998) John Wiley & Sons, New York.

Kornatowski J., Wichterlová B., Jirkovský J., Löffler E. and Pilz W., *"Spectroscopic studies of vanadium-substituted zeolitic silicates of MFI topology"*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. (1996) 92, 1067.

Kornatowski J., Wichterlová B., Rozwadowski M. and Baur W. H., *"Simultaneous occurrence of differently coordinated framework heteroatoms in one zeolite: MFI type vanadium silicalite, KSV-5"*, Stud. Surf. Sci. Catal. (1994) 84, 117.

Kuznetsova A., Popova I., Yates J.T., Bronikowski M.J., Huffman C.B., Liu J., Smalley R.E., Hwu H.H. and Chen J.G., *"Oxygen-containing functional groups on single-wall carbon nanotubes: NEXAFS and vibrational spectroscopic studies"*, J. Am. Chem. Soc. (2001) 123, 10699.

Landau M.A., Kaliya M.L., Herskowitz M., van den Oosterkamp P.F. and Bocque P.S.G., *"Produce light olefins from paraffins by catalytic oxidation"*, Chemtech (1996) 26, 24.

Levenspiel O., *"Ingeniería de las reacciones químicas"*, 2<sup>nd</sup> Edn. (1987) Repla, México.

Li Z., Xia C.G. and Xu C.Z., *"Oxidation of alkanes catalyzed by manganese (III) porphyrin in an ionic liquid at room temperature"*, Tetrahedron. Letters (2003) 44, 9229.

Lindsay Smith J.R., Iamamoto Y. and Vinhado F.S., *"Oxidation of alkanes by iodosylbenzene (PhIO) catalysed by supported Mn (III) porphyrins: activity and mechanism"*, J. Mol. Catal. A. Chem. (2006) 252, 23.

- Lindsay Smith J.R. and Mortimer D.N., "*The oxidation of organic compounds with iodosylbenzene catalysed by tetra(4-N-methylpyridyl)porphyrinatoiron (III) pentacation: a polar model system for the cytochrome P-450 dependent mono-oxygenases*", J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1985) 410.
- Liu L., Qin Y., Guo Z.X. and Zhu D., "*Reduction of solubilized multi-walled carbon nanotubes*", Carbon (2003) 41, 331.
- López Nieto J.M., "*Microporous and mesoporous materials with isolated vanadium species as selective catalysts in the gas phase oxidation reactions*", Top. Catal. (2001) 15, 189.
- Lordi V., Yao N. and Wei J., "*Method for supporting platinum on single-walled carbon nanotubes for a selective hydrogenation catalyst*", Chem. Mater. (2001) 13, 733.
- Lucas H.J., Kennedy E.R. and Formo M.W., "*Iodosobenzene*", Org. Synth. (1955) 3, 483.
- Mansuy, D., "*Biomimetic catalysts for selective oxidation in organic chemistry*", Pure Appl. Chem. (1990) 62, 741.
- Marêché J.F., Bégin D., Furdin G., Puricelli S., Pajak J., Albinia A., Jasienko-Halat M. and Siemieniowska T., "*Monolithic activated carbons from resin impregnated expanded graphite*", Carbon (2001) 39, 771.
- Martín Martínez J.M., "*Adsorción física de gases y vapores por carbones*", 1<sup>st</sup> Edn. (1990), Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante.
- McNair H.M. and Miller J.M., "*Basic gas chromatography*" (1997) Wiley, New York.
- Milaeva E.R., Gerasimova O.A., Maximov A.L., Ivanova E.A., Karachanov E.A., Hadjiliadis N. and Louloudi M., "*The catalytic activity of immobilized on modified silica metalloporphyrins bearing antioxidative 2,6-di-tert-butylphenol pendants*", Catal. Commun. (2007) 8, 12, 2069.
- Misra A., Tyagi P., Singh M.K. and Misra D.S., "*FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes*", Diam. Relat. Mater. (2006) 15, 385.

Murahashi S.I., Komiya N., Oda Y., Kuwabara T. and Naota T., "*Ruthenium-catalyzed oxidation of alkanes with tert-butyl hydroperoxide and peracetic acid*", J. Org. Chem. (2000) 65, 9186.

Murahashi S.I., Oda Y., Komiya N. and Naota T., "*Ruthenium-catalyzed oxidation of alkanes with peracids*", Tetrahedron. Letters (1994) 35, 43, 7953.

Nakagaki S. and Wypych F., "*Nanofibrous and nanotubular supports for the immobilization of metalloporphyrins as oxidation catalysts*", J. Colloid Interface Sci. (2007) 315, 1, 142.

Nakamura M., Tatsumi T. and Tominaga H., "*Synthesis and catalytic capability of zeolite-encapsulated iron and manganese tetramethylporphine complexes*", B. Chem. Soc. Jpn. (1990) 63, 3334.

Nam W., Kim I., Kim Y. and Kim C., "*Biomimetic alkane hydroxylation by cobalt (III) porphyrin complex and m-chloroperbenzoic acid*", Chem. Commun. (2001) 1263.

Neumann R. and Levin-Elad M., "*Vanadium silicate xerogels in hydrogen peroxide catalyzed oxidations*", Appl. Catal. A. General (1995) 122, 85.

Neumann R. and Khenkin A.M., "*Vanadium-substituted MCM-41 zeolites as catalysts for oxidation of alkanes with peroxides*", Chem. Commun. (1996) 2643.

Olson D.H., Kokotailo G.T., Lawton S.L. and Meier W.M., "*Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5*", J. Phys. Chem. B. (1981) 85, 2238.

Ovejero G., Sotelo J.L., Romero M.D., Rodríguez A., Ocaña M.A., Rodríguez G. and García J., "*Multiwalled carbon nanotubes for liquid-phase oxidation. Functionalization, characterization and catalytic activity*", Ind. Eng. Chem. Res. (2006) 45, 2206.

Park S.J., Jeong H.J. and Nah C., "*A study of oxyfluorination of multi-walled carbon nanotubes on mechanical interfacial properties of epoxy matrix nanocomposites*", Mat. Sci. Eng. A. Struct. (2004) 385, 13.

Park S.H., MacClain S., Tian Z.R., Suib S.L. and Karwacki C., "*Surface and bulk measurements of metals deposited on activated carbon*", Chem. Mater. (1997) 9, 176.

Parton R.F., Uytterhoeven L. and Jacobs P.A., "*Iron-phthalocyanines encaged in zeolite Y and VPI-5 molecular sieve as catalysts for the oxyfunctionalization of n-alkanes*" (1991) Heterogeneous catalysis and fine chemicals II: Proceedings of the 2nd international symposium, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

Phiriyawirut P., Jamieson A.M. and Wongkasemjit S., "*VS-1 zeolite synthesized directly from silatrane*", *Micropor. Mesopor. Mat.* (2005) 77, 203.

Pretsch E., Clerc T., Seibl J. and Simon W., "*Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*", 3<sup>rd</sup> Edn. (1998) Springer, Barcelona.

Rekkab I., Pirault-Roy L., Poupin C., Kappenstein C. and Choukchou-Braham A., "*Role of support and effect of solvent on Ru based catalysts behaviour in cyclohexane oxidation*", *EuropaCat IX: Catalysis for a Sustainable World*, Salamanca, Spain, August-September (2009).

Ros T.G., Keller D.E., van Dillen A.J., Geus J.W. and Koningsberger D.C., "*Preparation and activity of small rhodium metal particles on fishbone carbon nanofibres*", *J. Catal.* (2002) 211, 85.

Salager J.L. and Fernández A., "*Surfactantes: Generalidades. Materias Primas*" (2004) Cuaderno FIRP S301-PP, Universidad de los Andes, Lab. Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Mérida (Venezuela).

Saltzman H. and Sharefkin J.G., "*Iodosobenzene*", *Org. Synth.* (1973) 5, 658.

Sanz Martín R., "*Oxidación en fase líquida de estireno mediante catalizadores zeolíticos y xerogeles amorfos de SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*", Tesis Doctoral (2002) Universidad Complutense de Madrid.

Schuster C. and Hölderich W.F., "*Modification of faujasites to generate novel hosts for 'ship-in-a-bottle' complexes*", *Catal. Today* (2000) 60, 193.

Sen T., Chatterjee M. and Sivasanker S., "*Novel large-pore vanadium alumino- and boro-silicalites with BEA structure*", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 2, 207,

Senge M.O., Bischoff I., Nelson N.Y. and Smith K.M., "*Synthesis, reactivity and structural chemistry of 5,10,15,20-tetraalkylporphyrins*", *J. Porphyr. Phthalocya.* (1999) 3, 99.

Serrano D.P., Uguina M.A., Ovejero G., Van Grieken R. and Camacho M., "Synthesis of TS-1 by wetness impregnation of amorphous  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  solids prepared by the sol-gel method", *Microporous Mater.* (1995) 4, 273.

Serrano D.P., Uguina M.A., Ovejero G., Van Grieken R. and Camacho M., "Crystallization of TS-1 and TS-2 zeolites with contribution of solid-solid transformations", *Chem. Commun.* (1996a) 10, 1097.

Serrano D.P., Uguina M.A., Ovejero G., Van Grieken R. and Camacho M., "Evidence of solid-solid transformations during the TS-1 crystallization from amorphous wetness impregnated  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  xerogels", *Microporous Mater.* (1996b) 7, 309.

Serrano D.P., Uguina M.A. and Sanz R., "Synthesis of VS-1 zeolite from wetness-impregnated  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  xerogels", *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1999) 125, 149.

Shamsijazeyi H. and Kaghazchi T., "Investigation of nitric acid treatment of activated carbon for enhanced aqueous mercury removal", *J. Ind. Eng. Chem.* (2010) 16, 852.

Shen H.-C. and Weng H.-S., "Liquid-phase oxidation of cyclohexanone over cerium oxide catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.* (1990) 29, 713.

Shetti V.N., Rani M.J., Srinivas D. and Ratnasamy P., "Chemoselective alkane oxidation by superoxo-vanadium (V) in vanadosilicate molecular sieves", *J. Phys. Chem. B.* (2006) 110, 677.

Suslick K., Cook B. and Fox M., "Shape-selective alkane hydroxylation", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 580.

Takaki K., Yamamoto J., Komeyama K., Kawabata T. and Takehira K., "Photocatalytic oxidation of alkanes with dioxygen by visible light and copper (II) and iron (III) chlorides: preference oxidation of alkanes over alcohols and ketones", *B. Chem. Soc. Jpn.* (2004) 77, 2251.

Tatsumi T., Nakamura M., Negishi S. and Tominaga H., "Shape-selective oxidation of alkanes with  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalysed by titanosilicate", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 476.

Terzyk A.P., "The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: Part II. TG, FTIR and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH", Colloid. Surface. A. (2001) 177, 23.

Uguina M.A., Ovejero G., van Grieken R., Serrano D.P. and Camacho M., "Synthesis of titanium silicalite-1 from  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  gels using a wetness impregnation method", J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1994) 27.

Uguina M.A., Serrano D.P., Ovejero G., van Grieken R. and Camacho M., "Preparation of TS-1 by wetness impregnation of amorphous  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  solids: Influence of the synthesis variables", Appl. Catal. A. Gen. (1995a) 124, 391.

Uguina M.A., Ovejero G., van Grieken R., Serrano D.P. and Camacho M., "Preparation by the sol-gel method of raw materials for the synthesis of Ti containing zeolites", Stud. Surf. Sci. Catal. (1995b) 98, 24.

Uguina M.A., Serrano D.P., Sanz R., Fierro J.L.G., López-Granados M. and Mariscal R., "Preliminary study on the TS-1 deactivation during styrene oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$ ", Catal. Today (2000) 61, 263.

Vayssilov G.N., "Structural and physicochemical features of titanium silicalites", Catal. Rev. (1997) 39, 209.

Wang X.Q., Gao S., Cao C.S., Yu L.X., Guo J.F. and Cao X.Z., "Synthesis and catalytic capability of metalloporphyrins encapsulated in molecular sieve supercages", J. Porphyrins Phthalocyanines (1998) 2, 209.

Ward D.A. and Ko E.I., "Preparing catalytic materials by the sol-gel method", Ind. Eng. Chem. Res. (1995) 34, 421.

Xiong K., Li J., Liew K. and Zhan X., "Preparation and characterization of stable Ru nanoparticles embedded on the ordered mesoporous carbon material for applications in Fischer-Tropsch synthesis", Appl. Catal. A. Gen. (2010) 389, 173.

Xu W., Guo H. and Akins D.L., "Aggregation of tetrakis(p-sulfonatophenyl)porphyrin within modified mesoporous MCM-41", J. Phys. Chem. B. (2001) 105, 1543.

Yang K., Gu M., Guo Y., Pan X and Mu G., "Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites", Carbon (2009) 47, 1723.

Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F. and Stucky G.D., "*Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores*", *Science* (1998) 279, 548.

Zheng J.S., Zhang X.S., Li P., Zhou X.G., Chen D., Liu Y. and Yuan W.K., "*Oxygen reduction reaction properties of carbon nanofibers: Effect of metal purification*", *Electrochim. Acta* (2008) 53, 3587.

[www.alfa.com](http://www.alfa.com) (Acceso: 20 de Agosto de 2013).

[www-ibmc.u-strasbg.fr/ict/article82.html?lang=en](http://www-ibmc.u-strasbg.fr/ict/article82.html?lang=en) (Acceso: 22 de Julio de 2013).

[www.intechopen.com/books/hydrogen-storage/electrospun-nanofibrous-materials-and-their-hydrogen-storage](http://www.intechopen.com/books/hydrogen-storage/electrospun-nanofibrous-materials-and-their-hydrogen-storage) (Acceso: 22 de Julio de 2013).

[www.iza-structure.org/databases/](http://www.iza-structure.org/databases/) (Acceso: 18 de Julio de 2013).

[wwwstage.basf.com/businesses/chemicals/oxos/pdfs/cyclone.pdf](http://wwwstage.basf.com/businesses/chemicals/oxos/pdfs/cyclone.pdf) (Acceso: 23 de Julio de 2013).

[www.webelements.com](http://www.webelements.com) (Acceso: 6 de Mayo de 2013).

[www.zeolite.utm.my](http://www.zeolite.utm.my) (Acceso: 22 de Julio de 2013).