

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



**EPOXIDACIÓN REGIOSELECTIVA DE DIOFELINAS
TERPÉNICAS MEDIANTE CATALIZADORES
HETEROGÉNEOS**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José Carretero Gonzaga

Bajo la dirección de los doctores
María Ángeles Uguina Zamorano y José Antonio Delgado Dobladez

Madrid, 2008

• ISBN: 978-84-692-1064-2

©José Carretero Gonzaga, 2008

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



EPOXIDACIÓN REGIOSELECTIVA DE DIOLEFINAS
TERPÉNICAS MEDIANTE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

TESIS DOCTORAL

JOSÉ CARRETERO GONZAGA

Madrid, 2008



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

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación, titulado “*Epoxidación regioselectiva de diolefinas terpénicas mediante catalizadores heterogéneos*”, constituye la Tesis Doctoral que presenta el licenciado en Ciencias Químicas **D. José Carlos Retero González** para aspirar al grado de Doctor, y ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Madrid a treinta y uno de Enero de dos mil ocho.

D^a. María Ángeles Uguina Zamorano

D. José Antonio Delgado Dobladez

A mi familia y amigos

AGRADECIMIENTOS

Quisiera empezar agradeciendo a M^a Angelés Uguina y José Antonio Delgado la dedicación y paciencia que han tenido conmigo y con mis métodos de trabajo a lo largo de estos años. Sus ideas, consejos y correcciones han sido fundamentales para poder sacar adelante esta investigación.

Una mención especial para mis sucesivos compañeros de cuarto Camilo, Diego y Goretti, que son los que más me han soportado y animado con sus numerosos consejos, así como para los compañeros de comida o café Civi, Edu, Laura, Mari y Juan, cuya compañía ha hecho más llevadero este largo “calvario”.

Por último, también deseo agradecer a todos los demás compañeros doctorandos y “superiores” miembros del Cyps por los numerosos consejos e ideas que han contribuido a la realización de esta tesis, los agradables momentos vividos durante las interminables reuniones y, en general, porque en todos estos años he aprendido muchas cosas y recordado otras que ya había olvidado.

ÍNDICE

1. RESUMEN	3
2. INTRODUCCIÓN	11
2.1. PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE.....	11
2.2. MÉTODOS DE EPOXIDACIÓN DE ALQUENOS.....	15
2.2.1. Métodos de epoxidación con H ₂ O ₂ como oxidante.....	17
i) Catalizadores de titanio.....	18
ii) Catalizadores de wolframio.....	19
iii) Catalizadores de manganeso.....	20
iv) Catalizadores de hierro.....	21
v) Catalizadores de renio.....	21
vi) Catalizadores de arsénico y selenio.....	22
vii) Alúmina.....	23
viii) Epoxidación en ausencia de metales.....	24

ix) Catalizadores básicos heterogéneos con co-reactivos	25
2.2.2. Epoxidación de alquenos deficientes de electrones	26
i) Catalizadores básicos homogéneos	26
ii) Catalizadores básicos heterogéneos	27
2.3. CARACTERÍSTICAS DE LOS SUSTRATOS EMPLEADOS EN ESTE TRABAJO Y APLICACIONES DE SUS MONOEPÓXIDOS	30
2.4. CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS	34
2.4.1. Xerogeles SiO ₂ -TiO ₂	34
2.4.2. Titanio silicalita-1 (TS-1)	38
2.4.3. Zeotipo Ti-Beta	40
2.4.4. Alúminas	42
2.4.5. Hidrotalcitas	43
2.4.6. Resinas de intercambio iónico: Amberlita IRA-900	45
2.5. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN	48
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	53
3.1. MATERIALES Y PRODUCTOS	53
3.2. INSTALACIONES EXPERIMENTALES	53
3.2.1. Reactor de síntesis de zeotipos	53
3.2.2. Reactores para ensayos catalíticos	54
i) Instalación a presión atmosférica con agitación magnética	54
ii) Instalación a presión atmosférica con agitación orbital	55
iii) Instalación a presión superior a la atmosférica	56
3.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	57
3.3.1. Síntesis de catalizadores con titanio	57
i) Xerogeles SiO ₂ -TiO ₂ calcinados	57
ii) Xerogeles SiO ₂ -TiO ₂ silanizados	58
iii) Zeotipo TS-1	59
iv) Zeotipo Ti-Beta	60
3.3.2. Acondicionamiento e intercambio de la Amberlita IRA-900	60
3.3.3. Tratamientos térmicos	62
3.4. EXPERIMENTOS CATALÍTICOS	62

3.4.1. Ensayos a presión atmosférica.....	62
i) Reactores con agitación magnética.....	62
ii) Reactor múltiple con agitación orbital.....	63
3.4.2. Ensayos a temperatura y presión elevadas.....	63
3.4.3. Análisis de los reactivos y productos.....	64
i) Cromatografía de gases y espectrometría de masas (CG/EM).....	64
ii) Determinación de la concentración de H ₂ O ₂ por colorimetría.....	67
3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	68
3.5.1. Difracción de rayos X (DRX).....	68
3.5.2. Termogravimetría (TG).....	69
3.5.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	69
3.5.4. Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K (método BET).....	70
3.5.5. Porosimetría de mercurio.....	70
3.5.6. Resonancia magnética nuclear en estado sólido (MAS-RMN).....	70
3.5.7. Fluorescencia de rayos X (FRX).....	71
3.5.8. Desorción térmica programada de NH ₃ (DTP).....	71
3.5.9. Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DRUV).....	72
3.5.10. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR y DRIFT).....	73
3.5.11. Valoración de los grupos OH ⁻ de la resina básica Amberlita IRA-900.....	74
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	77
4.1. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	77
4.1.1. Xerogeles SiO ₂ -TiO ₂ calcinados.....	78
i) Difracción de rayos X.....	78
ii) Microscopía electrónica de barrido.....	79
iii) Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K.....	79
iv) Fluorescencia de rayos X.....	80
v) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	81
vi) Resonancia magnética nuclear en estado sólido de ²⁹ Si.....	81
vii) Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible.....	82
4.1.2. Xerogeles SiO ₂ -TiO ₂ silanizados.....	83
i) Difracción de rayos X.....	83
ii) Termogravimetría.....	84

iii) Microscopía electrónica de barrido	85
iv) Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K	85
v) Fluorescencia de rayos X	87
vi) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	87
vii) Resonancia magnética nuclear en estado sólido de ²⁹ Si	88
viii) Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible	89
4.1.3. Zeotipo TS-1	90
i) Difracción de rayos X	90
ii) Microscopía electrónica de barrido	90
iii) Isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K	91
iv) Fluorescencia de rayos X	91
v) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	92
vi) Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible	92
4.1.4. Zeotipo Ti-Beta	93
i) Difracción de rayos X	93
ii) Microscopía electrónica de barrido	94
iii) Isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K	94
iv) Fluorescencia de rayos X	95
v) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	95
vi) Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible	96
4.1.5. Alúminas	96
i) Difracción de rayos X	96
ii) Termogravimetría	97
iii) Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K	98
iv) Porosimetría de mercurio	99
v) Resonancia magnética nuclear en estado sólido de ²⁷ Al	99
vi) Desorción térmica programada de NH ₃	100
vii) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	101
4.1.6. Hidrotalcitas	104
i) Difracción de rayos X	104
ii) Termogravimetría	106
iii) Microscopía electrónica de barrido	107
iv) Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K	107
v) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	108
4.1.7. Amberlita IRA-900	110

i) Difracción de rayos X.....	110
ii) Termogravimetría.....	110
iii) Isotherma de adsorción de N ₂ a 77 K.....	111
iv) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	112
v) Valoración de aniones hidroxilo.....	113
4.2. ENSAYOS CATALÍTICOS SOBRE TITANOSILICATOS.....	114
4.2.1. Reproducibilidad de los ensayos catalíticos.....	116
4.2.2. Actividad de los diferentes titanosilicatos.....	116
4.2.3. Reactividad de los sustratos.....	118
4.2.4. Efecto de la silanización superficial y el envejecimiento del gel de partida en xerogeles SiO ₂ -TiO ₂	120
4.2.5. Estudio del carácter heterogéneo de los xerogeles SiO ₂ -TiO ₂ como catalizadores.....	126
4.2.6. Estudio de la reutilización de los xerogeles SiO ₂ -TiO ₂	127
4.3. ENSAYOS CATALÍTICOS SOBRE ALÚMINA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.....	134
4.3.1. Reproducibilidad de los ensayos catalíticos.....	135
4.3.2. Estudio de la acidez-basicidad superficial de las alúminas.....	135
4.3.3. Influencia del disolvente.....	138
4.3.4. Reactividad de los sustratos.....	139
4.3.5. Efecto del oxígeno atmosférico.....	141
4.3.6. Estudio de la presencia de desecantes en el medio de reacción.....	142
4.3.7. Estudio del efecto de la carga de alúmina.....	143
4.3.8. Efecto de la dosificación del peróxido de hidrógeno.....	147
4.3.9. Estudio del carácter heterogéneo de la alúmina como catalizador.....	148
4.3.10. Estudio de la reutilización de la alúmina.....	149
i) Lavado con el disolvente y secado a 110°C.....	149
ii) Calcinación a 500°C.....	151
iii) Lavado con NaOH.....	157
iv) Caracterización superficial de las alúminas reutilizadas.....	161
4.4. ENSAYOS CATALÍTICOS SOBRE ALÚMINA A TEMPERATURA Y PRESIÓN ELEVADAS.....	165

4.4.1. Reactividad de los sustratos	167
4.4.2. Efecto de la temperatura	168
4.4.3. Efecto de la presión	172
4.4.4. Efecto de la velocidad de agitación	173
4.4.5. Efecto de la cantidad de agua en reacción	174
4.4.6. Estudio del efecto de la carga de alúmina	175
4.4.7. Influencia de la relación molar H ₂ O ₂ /sustrato	176
4.4.8. Efecto de la concentración de reactivos	179
4.5. ENSAYOS CATALÍTICOS CON CATALIZADORES BÁSICOS	182
4.5.1. Estudio con NaOH	183
4.5.2. Estudio con hidrotalcitas	186
4.5.3. Estudio con la resina aniónica Amberlita IRA-900	187
i) Reproducibilidad de los ensayos con la resina básica	187
ii) Influencia del disolvente	188
iii) Efecto de la temperatura	190
iv) Efecto de la velocidad de agitación	193
v) Efecto de la carga de resina básica	193
vi) Efecto de la dosificación del peróxido de hidrógeno	195
vii) Efecto combinado de la carga de resina y relación molar H ₂ O ₂ /carvona ..	196
viii) Estudio del carácter heterogéneo de la resina como catalizador	197
ix) Estudio de la reutilización de la resina básica	197
5. CONCLUSIONES	203
6. RECOMENDACIONES	211
7. APÉNDICE	215
7.1. MATERIALES Y PRODUCTOS	215
7.2. CÁLCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO	217
7.3. TABLAS DE RESULTADOS	218
8. BIBLIOGRAFÍA	263

1. RESUMEN

1. RESUMEN

Este trabajo se centra en el desarrollo de sistemas catalíticos que, de acuerdo a los principios de la “Química Verde”, permitan obtener de forma selectiva los monoepóxidos de diversos terpenos (carvona, limoneno, terpinoleno, α -terpineno y γ -terpineno). Algunos de dichos monoepóxidos presentan importantes aplicaciones como aditivos alimentarios o en perfumería, además de ser intermedios de síntesis de numerosos productos naturales con aplicaciones en medicina, como insecticidas, o en perfumería.

Dentro de las características más importantes de los sistemas catalíticos estudiados desde el punto de vista medioambiental, destaca el empleo de H_2O_2 como oxidante, cuyo único subproducto es el agua, disolventes no halogenados, ya que los halogenados son muy contaminantes, y catalizadores heterogéneos que puedan ser recuperados por simple filtración y reutilizados con la conveniente regeneración.

Para la realización de este trabajo se han seleccionado una serie de catalizadores que se diferencian principalmente en el tipo y grado de acidez que presentan: titanosilicatos

como los zeotipos TS-1 y Ti-Beta, y xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con características ácidas de Lewis, y tres tipos de alúmina (ácida, básica y neutra) con diferente acidez de Brönsted. Con estos catalizadores se ha pretendido epoxidar los dobles enlaces no funcionalizados y ricos en electrones de los sustratos elegidos. Para la epoxidación del grupo cetónico α,β -insaturado de la carvona, que es un alqueno deficiente de electrones, se han elegido catalizadores de carácter básico (NaOH, hidrotalcitas de Mg y Al, y la resina Amberlita IRA-900 intercambiada con aniones hidroxilo).

La elección de los catalizadores de titanio se fundamenta en sus conocidas propiedades catalíticas y la demostrada estabilidad del Ti sustituido isomórficamente en la estructura de materiales silíceos. Las alúminas, que se han estudiado sólo recientemente, se presentan como unos catalizadores prometedores por su bajo coste, además de por no existir la posibilidad de lixiviado del metal activo a la disolución, que es el mayor problema de la heterogeneización de metales de transición.

El principal catalizador básico seleccionado ha sido la resina aniónica Amberlita IRA-900, un copolímero poliestireno-divinilbenceno con grupos funcionales cloruro de trimetilamino. Para dotar de carácter básico a esta resina, se ha realizado un intercambio aniónico con grupos hidroxilo. La elección de este catalizador se justifica por el escaso estudio al que han sido sometidos este tipo de materiales en la epoxidación de cetonas α,β -insaturadas. Los resultados obtenidos con este catalizador se han comparado con los obtenidos con NaOH en fase homogénea y los óxidos mixtos provenientes de la calcinación de una serie de hidrotalcitas de Mg y Al de distinta composición.

El estudio de los titanosilicatos ha comenzado con la síntesis y caracterización de estos materiales, eligiéndose los zeotipos TS-1 y Ti-Beta, así como xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, amorfos y mesoporosos sintetizados por el método sol-gel, para luego evaluar su comportamiento como catalizadores. Estos últimos han sido sometidos a diversos tratamientos como el envejecimiento del gel de partida, o diferentes métodos de deshidroxilación superficial para dotarlos de un carácter hidrófobo (calcinación y silanización superficial). También se ha hecho un importante esfuerzo en el estudio de la reutilización de los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ de mayor actividad.

Los resultados obtenidos indican que los xerogeles son más activos que los dos zeotipos por problemas de difusión interna, debido a que éstos últimos al ser microporosos, presentan un tamaño de poro pequeño. Sin embargo, esta buena actividad de los xerogeles sólo es eficaz para obtener el epóxido exocíclico de la carvona, mostrándose muy poco activos con el otro doble enlace, que es un alqueno deficiente de electrones. Los epóxidos de los demás sustratos, que no provienen de un alqueno

terminal como en el caso de la carvona, se muestran inestables en el medio de reacción, lo que conduce a una escasa selectividad.

El estudio de los diferentes tratamientos al que han sido sometidos los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ durante su síntesis indica que el envejecimiento del gel de partida durante 48 horas no influye de forma significativa en su actividad catalítica, aunque sí en sus propiedades texturales (superficie específica, volumen y diámetro de poro). También se ha observado que la silanización superficial es mejor método que la calcinación para deshidroxilar la superficie del sólido y proporcionar un marcado carácter hidrófobo, aunque se obtiene una mayor actividad con los xerogeles calcinados. Este resultado se ha atribuido a que los restos del agente silanizante en los xerogeles silanizados descompone el peróxido de hidrógeno, reduciéndose tanto la velocidad de reacción como la conversión final de sustrato.

El estudio de reutilización de los xerogeles calcinados muestra que estos materiales pierden actividad durante tres usos consecutivos. Esto se debe al descenso del área superficial y a un pequeño cambio en la naturaleza de los centros activos de titanio, por formación de titanio extra-red. No obstante, este descenso de actividad es menor cuando, previamente, el xerogel calcinado se envejece y silaniza.

Con las diferentes alúminas empleadas, se han realizado una serie de estudios a presión atmosférica centrados en los siguientes puntos:

- Estudio de la reactividad de los sustratos, efecto de la acidez/basicidad superficial de las alúminas, y la influencia del agua en reacción.
- Estudio de las condiciones de la mezcla de reacción como el tipo de disolvente, la presencia de desecantes, el efecto del oxígeno atmosférico, la carga de alúmina, el efecto de la dosificación del oxidante, así como el carácter heterogéneo de la alúmina como catalizador.
- Estudio de la reutilización de la alúmina bajo diferentes condiciones de regeneración como lavado con el disolvente de reacción, calcinación a 500°C y lavado con NaOH acuoso.

Se ha observado que la actividad de las alúminas mejora con la basicidad de éstas, así como con la ausencia inicial de agua en el medio. El agua se adsorbe fácilmente en la alúmina recubriendo los centros activos, lo que provoca un descenso tanto en la conversión de sustrato como en la selectividad hacia los epóxidos. Por ello, para el buen funcionamiento de la alúmina como catalizador en la epoxidación de alquenos, es

imprescindible utilizar peróxido de hidrógeno anhidro como oxidante inicialmente para reducir el contenido final de agua en el medio de reacción.

La reactividad de los sustratos depende de los sustituyentes que posee cada doble enlace. Los sustituyentes dadores de electrones (grupos alquilo) aumentan la velocidad de reacción, al igual que la conjugación de los dos dobles enlaces del α -terpineno, mientras que los atrayentes de electrones (cetona α,β -insaturada de la carvona) la disminuyen notablemente. De este modo, la reactividad de los sustratos depende del número de sustituyentes alquilo de los dos dobles enlaces, de acuerdo al siguiente orden: α -terpineno > terpinoleno > γ -terpineno > limoneno > carvona.

La selectividad hacia los dos monoepóxidos de cada sustrato también está sujeta a los efectos electrónicos que proporcionan los sustituyentes de cada doble enlace. Así, se obtiene una epoxidación prácticamente regioespecífica (selectividad superior al 90%) hacia el monoepóxido exocíclico de la carvona, y regioselectiva (selectividad mayoritaria) hacia los monoepóxidos endo- y exocíclico de limoneno y terpinoleno, respectivamente. Sin embargo, con α - y γ -terpineno, cuyos dos dobles enlaces poseen el mismo número de sustituyentes alquilo, no se ha observado regioselectividad alguna (selectividad similar hacia cada monoepóxido).

Los resultados obtenidos han mostrado que la alúmina se comporta como un catalizador completamente heterogéneo. Sin embargo, se han apreciado reacciones paralelas de menor importancia que disminuyen la selectividad hacia los epóxidos como: (i) la epoxidación homogénea con ácido peracético, formado por H_2O_2 y el ácido acético proveniente del disolvente, y (ii) la oxidación por el oxígeno atmosférico de los sustratos más reactivos (terpinoleno, α - y γ -terpineno). La influencia negativa de estas reacciones secundarias disminuye notablemente al aumentar la carga de alúmina y, por tanto, la velocidad de epoxidación heterogénea. De este modo, se mejora la velocidad de reacción, la conversión final de sustrato, y se reduce la presencia de subproductos aumentando así la selectividad hacia los epóxidos.

El estudio de reutilización indicó que la alúmina sufre una importante pérdida de actividad durante tres usos consecutivos cuando el tiempo de ensayo es elevado (72 h/ensayo), mientras que la mantiene con un tiempo de reacción menor (8 h/ensayo). Por ello, se han estudiado varios procesos de regeneración del catalizador usado en dichas condiciones de reacción (8 y 72 h): lavado con el disolvente de reacción, calcinación a $500^\circ C$ y lavado con NaOH acuoso. Se ha visto que ni el lavado ni la calcinación a $500^\circ C$ son eficaces para regenerar los grupos superficiales responsables de la actividad

catalítica, mientras que el lavado con NaOH permite la recuperación de la actividad inicial de la alúmina, llegando incluso a mejorarla.

Concluidos los estudios sobre la alúmina a presión atmosférica, se ha procedido a estudiar la reacción a mayor presión y temperatura, con el objetivo de aumentar su velocidad. Para ello, se ha empleado un autoclave de acero inoxidable para realizar experimentos a temperaturas por encima del punto de ebullición del disolvente, aumentando la presión interna para mantener la mezcla en fase líquida. Se ha estudiado la influencia de las siguientes variables: reactividad de los sustratos, temperatura, presión, velocidad de agitación, cantidad de agua en el medio, carga de catalizador, relación oxidante/sustrato y concentración de los reactivos.

Con estas condiciones es posible reducir los tiempos de reacción de 72 a 8 horas, sin cambios significativos en el rendimiento hacia los monoepóxidos mayoritarios. No obstante, el aumento de la temperatura de reacción debe limitarse a 100°C ya que, por encima de este valor, disminuye notablemente la selectividad hacia los epóxidos. Esto es debido a la mayor importancia de las reacciones secundarias que producen la apertura del anillo oxirano, proporcionando numerosos subproductos. La presión del sistema, siempre que sea lo suficientemente elevada como para mantener el sistema en fase líquida, no afecta a la actividad catalítica de la alúmina. Es necesaria una velocidad de agitación superior a 700 r.p.m. para vencer la resistencia a la transferencia de materia externa.

Otro factor importante en el rendimiento hacia los monoepóxidos es la carga del oxidante, ya que un exceso de H₂O₂ perjudica el rendimiento hacia los monoepóxidos, debido a la mayor formación tanto de subproductos (derivada de la mayor presencia de agua) como del correspondiente diepóxido. Por ello, y en unas determinadas condiciones de reacción, se ha encontrado una carga de oxidante óptima para cada sustrato, que conduce a un rendimiento máximo hacia los monoepóxidos. Sólo la epoxidación de carvona se ve afectada positivamente al aumentar la carga de oxidante utilizada, ya que la baja actividad del grupo cetónico α,β -insaturado conduce a una formación del diepóxido despreciable.

Los ensayos realizados muestran que al aumentar la concentración de reactivos (de 0.25 a 1 M) se produce un notable descenso en la conversión y la selectividad hacia los epóxidos, debido a la gran cantidad de agua en el medio procedente del consumo del peróxido de hidrógeno. Sin embargo, este aumento de la concentración de los reactivos incrementa la formación de monoepóxidos (de 2.7 a 5.4 g monoepóxidos/ g alúmina), lo que indica que la productividad de la alúmina ha aumentado.

Todo ello sugiere que la mejor manera de mejorar la productividad de la alúmina es diseñar un sistema que permita eliminar el agua según se va formando por la descomposición del peróxido de hidrógeno. No obstante, ha de evitarse la eliminación completa del agua ya que, en su ausencia, la alúmina puede catalizar la apertura del anillo oxirano de los epóxidos, favoreciendo la formación de subproductos.

Finalmente, se ha abordado el estudio de la actividad catalítica de los siguientes catalizadores básicos: NaOH en fase homogénea, los óxidos mixtos de Mg y Al procedentes de la calcinación de hidrotalcitas de diferente composición, y la resina aniónica Amberlita IRA-900. Asimismo, con la resina básica se ha analizado el efecto de diferentes variables de reacción (disolvente, temperatura, agitación, dosificación del oxidante, carga de catalizador y relación oxidante/sustrato), así como su carácter heterogéneo como catalizador, y su reutilización con diferentes condiciones de regeneración.

Todos los catalizadores básicos han sido regioespecíficos (selectividad del 100% hacia el monoepóxido buscado con una relación isomérica cis:trans \approx 91:9). Las hidrotalcitas calcinadas han mostrado poca actividad mientras que los grupos OH⁻, tanto los homogéneos procedentes del NaOH como los heterogeneizados en la resina aniónica, fueron más activos, si bien la actividad de estos últimos fue menor por problemas de difusión interna.

Del estudio de las diferentes variables de reacción con la resina aniónica se concluye que el metanol es el disolvente que proporciona mejores resultados, que deben usarse elevadas cargas de catalizador porque el ciclo catalítico de los aniones hidroxilo es corto, que la temperatura de reacción no debe sobrepasar los 60°C para evitar problemas de estabilidad de la resina, que debe evitarse una elevada agitación que provoque la ruptura de las perlas de la resina, y que la dosificación del peróxido de hidrógeno en el medio mejora su rendimiento.

El empleo de la resina básica supone la heterogeneización de los aniones hidroxilo, comportándose como un catalizador verdaderamente heterogéneo y fácilmente regenerable por intercambio aniónico con NaOH acuoso. Esta regeneración es necesaria, ya que los aniones hidroxilo reaccionan con el disolvente, metanol, para formar etóxido sódico.

2. INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1. PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE

La preocupación por las cuestiones medioambientales ha hecho que en los últimos años surja un nuevo enfoque dentro de la química en general, que tiene por objetivo prevenir o minimizar la contaminación desde su origen, tanto a escala industrial como en los laboratorios de investigación. Así, la denominada “Química Verde” da un paso más allá de lo que sería el correcto tratamiento de los residuos potencialmente contaminantes que puedan generarse, y propone evitar la formación de dichos residuos así como propiciar la economía de tiempo y recursos (Anastas y col., 2000a; Lancaster, 2002).

Desde su concepción y definitivo impulso, en torno a 1991, la Química Verde ha crecido a nivel internacional como un enfoque especial en la química, ocupándose del diseño de productos y procesos químicos que tienden a reducir o eliminar el uso y producción de sustancias peligrosas. El diseño de estos productos y procesos

medioambientalmente benignos debe guiarse por sus doce principios, que se enumeran a continuación (Anastas y col., 2000b):

1. **Prevención:** Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo después de haberse formado.

2. **Economía atómica:** Los métodos de síntesis deberán diseñarse para maximizar la incorporación de todos los materiales usados durante el proceso en el producto final, minimizando la formación de subproductos.

3. **Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida:** Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.

4. **Generar productos eficaces pero no tóxicos:** Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan la eficacia a la vez que se reduce su toxicidad.

5. **Reducir el uso de sustancias auxiliares:** Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, reactivos para llevar a cabo separaciones, etc), y en el caso de que se utilicen que sean lo más inocuos posible.

6. **Disminuir el consumo energético** : Los requerimientos energéticos serán considerados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Los métodos de síntesis se intentarán llevar a cabo a temperatura y presión ambiental.

7. **Utilización de materias primas renovables:** La materia prima ha de ser preferiblemente renovable, siempre que sea técnica y económicamente viable.

8. **Evitar la derivatización innecesaria:** Se evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).

9. **Potenciación de la catálisis:** Se requiere emplear catalizadores con selectividad elevada, reutilizables en lo posible, en lugar de reactivos estequiométricos.

10. **Generar productos biodegradables:** Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente sino que se transformen en productos de degradación inocuos.

11. **Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real:** Las metodologías analíticas serán desarrolladas posteriormente para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.

12. Minimizar el potencial de accidentes químicos: Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

La aplicación de estos principios se ha centrado inicialmente en la industria con grandes volúmenes y bajos precios de producción como la industria petrolífera y petroquímica, donde la ciencia y tecnología de la catálisis han sido ampliamente usadas desde los años setenta. No obstante, esta metodología está menos implantada en la química fina, la cuál posee un menor volumen de producción, aunque con una mayor revalorización del producto final. Esta rama de la química inicialmente ha centrado su atención en la síntesis de nuevos productos, y sólo recientemente en el desarrollo de procesos.

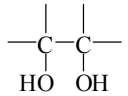
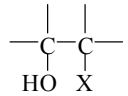
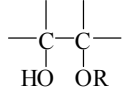
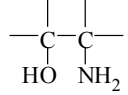
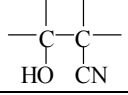
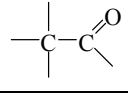
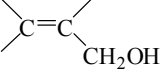

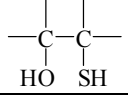
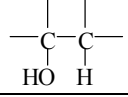
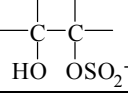
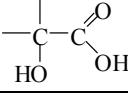
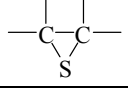
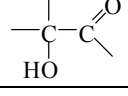
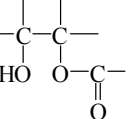
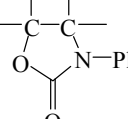
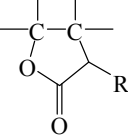
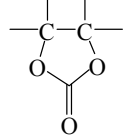
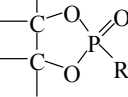
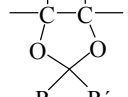
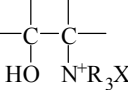
La implantación de los principios de la Química Verde en la obtención de productos de química fina es deseable ya que se generan una gran cantidad de subproductos por las numerosas etapas que requiere su síntesis. Generalmente, por cada kilogramo de producto obtenido se generan entre 14-20 kg de residuos, por lo que la contaminación producida ha llegado a niveles tan alarmantes que los gobiernos han endurecido la legislación medioambiental (Choudary y col., 2000).

Para alcanzar estos objetivos, la industria necesita tecnologías catalíticas innovadoras que ofrezcan un aumento del rendimiento al producto deseado, alta regio- y enantioselectividad en la obtención de isómeros, bajos requerimientos de tiempo y energía, así como el empleo de reactivos químicos no corrosivos y no contaminantes. En este sentido, el uso de catalizadores heterogéneos es preferible frente a los homogéneos por su fácil separación y recuperación, propiciándose el desarrollo de nuevas tecnologías en síntesis orgánica dirigidas a reducir los reactivos generadores de residuos potencialmente contaminantes.

Dentro de los productos de química fina obtenidos por síntesis orgánica, cabe destacar la importancia de los epóxidos de alquenos por sus numerosas aplicaciones. Estos compuestos son intermedios de síntesis, muy versátiles debido a la gran variedad de reacciones que pueden sufrir, la mayoría de las cuales implica la apertura del anillo oxirano. En la Tabla 2.1 se muestran los grupos funcionales que pueden formarse a partir de los epóxidos, que son de gran utilidad en síntesis orgánica (Fiege, 2002).

2. INTRODUCCIÓN

Tabla 2.1. Reactividad del grupo epóxido para dar diferentes grupos funcionales.

	Reactivo ^a	Producto	Nombre		Reactivo ^a	Producto	Nombre
1	H ₂ O		Diol vecinal	12	HX		Halohidrina
2	ROH		β-Hidroxiéter	13	NH ₃		Monoalcanol amina
3	HCN		β-Hidroxinitrilo	14	H ⁺ Ácido Lewis		Aldehído o cetona
4	(Calor)		Alcohol alílico	15	PR ₃		Olefina
5	H ₂ S		β-Hidroxitiol	16	H ₂ /Cat.		Alcohol
6	SO ₃ ²⁻		β-Hidroxi sulfonato	17	Agente oxidante		Ác. α-Hidroxi carboxílico
7	H ₂ N-CS-NH ₂ RSCN		Episulfito	18	CH ₃ -SO-CH ₃		α-Hidroxi cetona
8	RCOOH		β-Hidroxiéster	19	Ph-NCO		N-fenil oxazolidona
9	R-CH ₂ -CO ₂ Et		Lactona	20	CO ₂		Carbonato
10	R-PO(OR')(OH)		Ác. diéster fosfónico	21	RO-CO-OR'		1,3-Dioxolano
11	NR ₃ /HX		Betaina	22	$n \left(\begin{array}{c} & \\ -C & -C- \\ & O \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} & \\ -C & -C- \\ & \\ O & \end{array} \right)_n$	Polímero	

^a Reaccionando con un epóxido.

En cuanto a las α,β-epoxicetonas obtenidas a partir de la epoxidación de cetonas α,β-insaturadas, estos compuestos son importantes materiales de partida para la obtención de α-hidroxi cetonas, β-hidroxi cetonas o grupos 1,3-diol, intermedios de gran interés en síntesis orgánica, Figura 2.1 (Sasidharan y col., 2002).

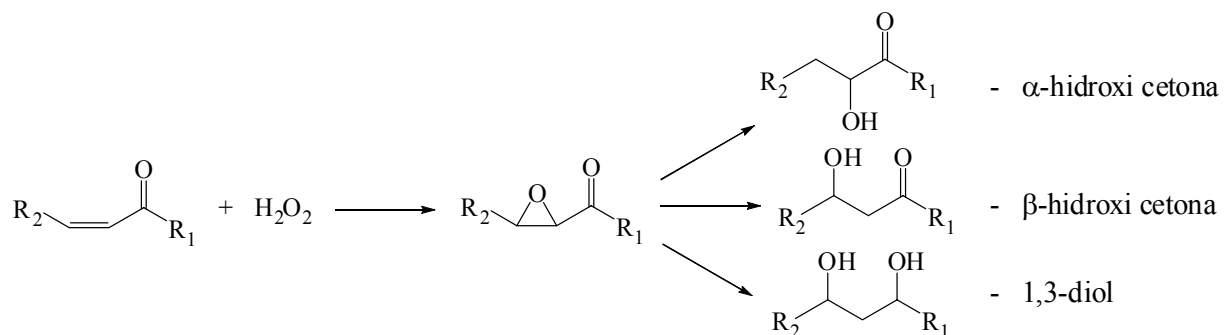


Figura 2.1. Principales productos de la epoxidación de cetonas α,β -insaturadas.

2.2. MÉTODOS DE EPOXIDACIÓN DE ALQUENOS

El método tradicional de epoxidación de alquenos utiliza como oxidante ácidos percarboxílicos, cuyo mecanismo pasa a través de la formación de un complejo de transición bicíclico (Figura 2.2). La velocidad de reacción aumenta en alquenos sustituidos con grupos dadores de electrones, como los grupos alquilo, y disminuye notablemente con los grupos atrayentes de electrones. La reactividad del ácido percarboxílico también está sujeta a efectos electrónicos, aumentando la velocidad de epoxidación los grupos atrayentes de electrones, al incrementar su electrofilia, mientras que disminuye con los grupos dadores de electrones. El ácido *m*-cloroperbenzoico (MCPBA) es el más usado.

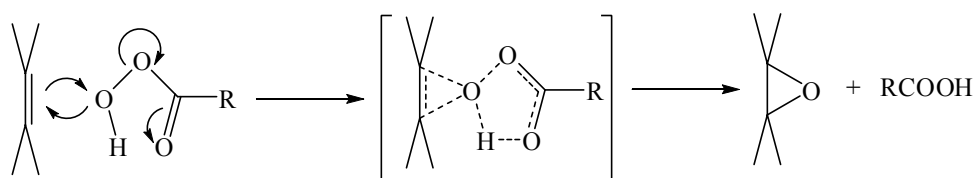


Figura 2.2. Mecanismo de epoxidación de alquenos con ácidos percarboxílicos.

El disolvente también influye en la reacción, siendo poco deseables los hidrofílicos por su interferencia con el enlace de hidrógeno intramolecular del ácido percarboxílico, mientras que los disolventes aromáticos y clorados son los que proporcionan velocidades de reacción más elevadas. Este sistema presenta el inconveniente de generar cantidades estequiométricas de un ácido carboxílico, cuya presencia influye en la estabilidad de los epóxidos formados por apertura de su anillo oxirano, lo que conduce a un descenso en la selectividad por formación de mono ésteres o dioles vecinales en presencia de agua. Esto suele evitarse mediante la formación de los perácidos “in situ”, procedimiento que consiste en añadir H_2O_2 a un ácido carboxílico, que se regenera después de su uso, con lo

que sólo son necesarias pequeñas cantidades de dicho ácido ya que actúa como catalizador (Fiege, 2002).

Otro método empleado en este tipo de reacciones se basa en la utilización de halohidrinas, formadas por el ataque electrófilo de HOCl a un alqueno, que en condiciones básicas fuertes, proporciona el epóxido de acuerdo al mecanismo mostrado en la Figura 2.3. El principal inconveniente de este método es la formación de dicloruros y éteres halogenados como subproductos.

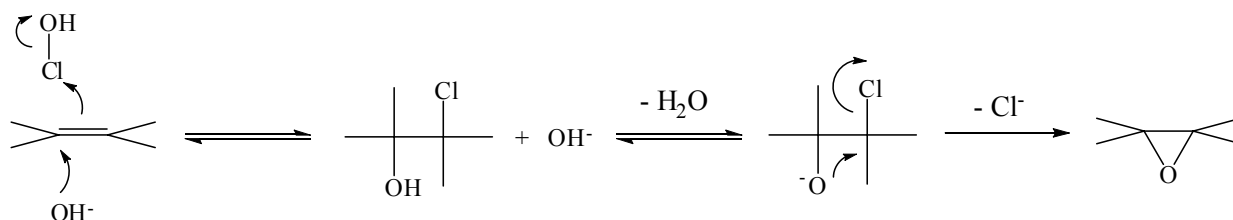


Figura 2.3. Mecanismo de epoxidación de alquenos mediante halohidrinas

La epoxidación en fase vapor con oxígeno o aire sobre un catalizador de plata soportada, se utiliza comercialmente para la obtención de óxido de etileno. Sin embargo, este método catalítico no es eficaz en la epoxidación de alquenos con enlaces C-H alílicos, debido a que la oxidación se produce en dicha posición (Grigoropoulou y col., 2003).

Un importante ejemplo de epoxidación catalítica en medio homogéneo es la utilización de alquilhidroperóxidos como t-butil hidroperóxido (TBHP) o etilbenceno hidroperóxido (EBHP) como oxidantes y metales de transición de valencia elevada como catalizadores (Mo^{VI} , W^{VI} , V^{V} y Ti^{IV}), siendo los de molibdeno particularmente efectivos. La epoxidación de olefinas con alquilhidroperóxidos catalizada por estos metales de transición transcurre a través de un mecanismo peroxometal cuya fase limitante es la transferencia del oxígeno del alquilperoxometal electrofílico a la olefina nucleófila (Figura 2.4).

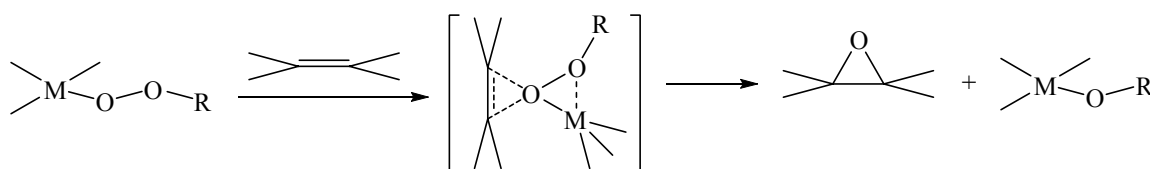


Figura 2.4. Mecanismo de epoxidación de alquenos con alquilhidroperóxidos catalizada con metales de transición.

Los centros metálicos no sufren ningún cambio en su estado de oxidación durante el ciclo catalítico, funcionando como un ácido de Lewis que acepta electrones del enlace

O-O e incrementa el carácter electrofílico del peróxido. Los metales más activos son ácidos de Lewis fuertes y oxidantes relativamente débiles (para evitar la oxidación electrónica del peróxido) en su mayor estado de oxidación. El empleo de estos alquilhidroperóxidos produce la formación de un alcohol (t-butanol o 1-feniletanol) como coproductos en cantidades estequiométricas. Aunque el peróxido de hidrógeno y los alquilhidroperóxidos siguen el mismo mecanismo, el peróxido de hidrógeno no suele ser utilizado como oxidante en estas reacciones por su contenido en agua (por cuestiones de seguridad, el H_2O_2 se usa normalmente como solución acuosa entre el 30-60%), que inhibe fuertemente la actividad catalítica del metal (Arends y col., 2002).

La catálisis básica se ha empleado para la epoxidación de olefinas utilizando como catalizadores hidróxidos (NaOH y KOH) o sales (Na_2CO_3 y K_2CO_3), que producen la epoxidación de alquenos con peróxido de hidrógeno en presencia de nitrilos, un reactivo empleado en cantidades estequiométricas que produce amidas (Figura 2.5).

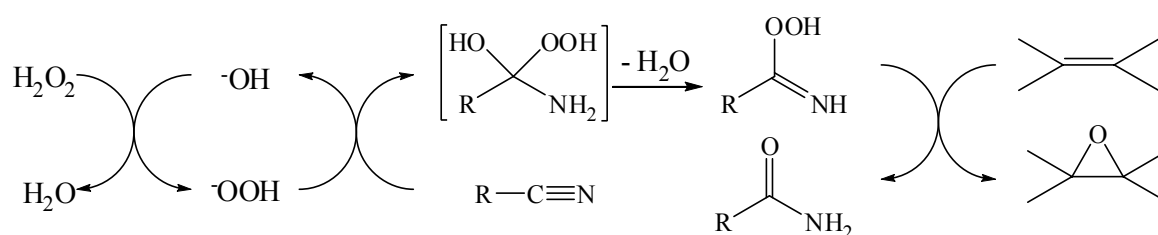


Figura 2.5. Mecanismo de epoxidación de alquenos con H_2O_2 alcalino en presencia de nitrilos.

Todos estos métodos tradicionales para la obtención de epóxidos no cumplen los principios de la química verde, debido a que con ellos se generan subproductos en cantidades estequiométricas, se emplean disolventes organoclorados muy contaminantes o se necesitan como catalizadores metales pesados de difícil separación y recuperación.

2.2.1. Métodos de epoxidación con H_2O_2 como oxidante

Debido a la contaminación asociada a los métodos tradicionales de epoxidación de alquenos, en los últimos años ha habido una intensa investigación sobre la epoxidación con oxidantes menos contaminantes, siendo el peróxido de hidrógeno el más adecuado, ya que su único subproducto es el agua (Arends y col., 2002; Grigoropoulou y col., 2003; Lane y col., 2003). Sin embargo, este oxidante es poco reactivo, por lo que necesita ser activado a través del empleo de catalizadores, generalmente metales de transición soportados sobre diversos materiales, describiéndose los más importantes a continuación:

i) Catalizadores de titanio

El primer catalizador activo verdaderamente heterogéneo fue titanio soportado sobre sílice amorfa, que se utiliza en la obtención comercial de óxido de propileno por la empresa Shell, empleando TBHP como oxidante. Este sistema debe mantenerse anhidro, ya que el carácter hidrófilo del material conduce a la formación de una capa de agua en su superficie, anulando su actividad catalítica. La alta estabilidad de este material se debe a que el titanio está anclado a tres grupos Si-OH de la superficie de la sílice. Presenta una actividad catalítica superior frente al titanio homogéneo, lo que se atribuye tanto al incremento de la acidez de Lewis del Ti (IV) a causa de la atracción de electrones de los ligandos silanoxi, como al aislamiento de los centros de Ti (IV) en la superficie de la sílice que previene la oligomerización hacia especies μ -oxo no reactivas (Arends y col., 2001).

Un gran progreso en el desarrollo de materiales heterogéneos con titanio en su estructura fue la síntesis de la titanio silicalita-1, TS-1, zeotipo con una estructura idéntica a la de la zeolita ZSM-5. Este material es tremendamente útil en reacciones de oxidación, incluida la epoxidación con peróxido de hidrógeno acuoso (Notari, 1993). La elevada actividad de este material se debe a su carácter hidrofóbico, en contraste con el marcado carácter hidrófilo del Ti anclado en SiO_2 . Por ello, los sustratos hidrofóbicos se adsorben preferencialmente en el TS-1 sin la fuerte inhibición por agua observada con Ti/SiO_2 . La actividad de dicho zeotipo se ve incrementada con el uso de disolventes alcohólicos, especialmente metanol, que participa en la reacción a través de la formación de un complejo Ti-peroxo cíclico (Figura 2.6). Sin embargo, la variedad de sustratos utilizables con este catalizador está severamente limitada por el pequeño diámetro de sus poros ($\approx 5.5 \text{ \AA}$).

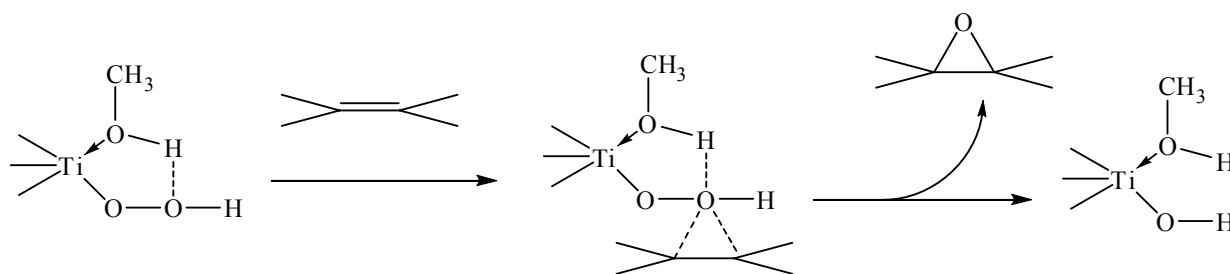


Figura 2.6. Mecanismo de epoxidación de alquenos del zeotipo TS-1 en metanol.

Esta limitación ha propiciado una intensa investigación sobre la síntesis de nuevos materiales con tamaño de poro más grande, tal como el zeotipo Ti-Beta con un tamaño de poro $\approx 7.6 \times 6.4 \text{ \AA}$ (Cambor y col., 1992). La ausencia de aluminio en este zeotipo

proporciona una alta hidrofobicidad, siendo muy activo y selectivo cuando se usa peróxido de hidrógeno como oxidante, especialmente con acetonitrilo como disolvente (una base de Lewis), ya que aumenta la estabilidad de los epóxidos frente a la acidez de Lewis del titanio (Arends y col., 2001; Van der Waal y col., 1998). Otros zeotipos de poro grande sintetizados que se han empleado son el ITQ-6 y el ITQ-7, aunque la actividad desarrollada por estos materiales en la epoxidación de alquenos con peróxido de hidrógeno es notablemente inferior a la del zeotipo Ti-Beta (De Vos y col., 2003).

Posteriormente, se consiguió la síntesis de materiales mesoporosos con un tamaño de poro sensiblemente superior como el Ti-MCM-41 (Tanev y col., 1994) o el Ti-MCM-48 (Koyano y col., 1996), que resultaron ser activos en la epoxidación de moléculas grandes usando peróxido de hidrógeno o TBHP como oxidante.

Por otro lado, se han propuesto los óxidos mixtos $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ preparados con el método sol-gel para este tipo de reacciones por su carácter mesoporoso e hidrofóbico, empleando H_2O_2 y TBHP como oxidante (Hutter y col., 1995; Kochkar y col., 1997).

Recientemente, se ha conseguido la incorporación de titanio en aluminofosfatos (AlPOs) preparados mediante síntesis hidrotérmica, obteniéndose los denominados TAPO-5, TAPO-11 y TAPO-36, con sistemas de poros con un diámetro superior al del zeotipo TS-1. Sin embargo, los resultados encontrados en la epoxidación de 1-octeno son ligeramente inferiores a los del TS-1 (Zahedi-Niaki y col., 1998).

ii) Catalizadores de wolframio

En la década de los ochenta, se desarrollaron las llamadas sales de Venturello ($\text{Q}_3^+\text{PW}_4\text{O}_{24}^{3-}$), que consisten en una sal de fosfowolframato con tetraalquilamonio (Q^+) que al mismo tiempo cataliza la epoxidación de alquenos con H_2O_2 en un sistema bifásico dicloroetano/agua y facilita la transferencia de la especie activa entre la fase acuosa y la orgánica (Venturello y col., 1983). Posteriormente, se ha conseguido heterogeneizar este compuesto en la resina aniónica Amberlita IRA-900 con excelentes resultados (De Vos y col., 2003). Alternativamente, otros fosfowolframatos han sido soportados mediante enlaces de tipo covalente sobre sílice o polímeros modificados con grupos fosforamida que reaccionan con grupos peroxo-W para formar dichas especies (Grigoropoulou y col., 2003).

Por otro lado, se ha descrito una buena actividad de una hidrotalcita (hidróxido laminar doble de MgAl o NiAl; LDH = Layered Double Hydroxides) intercambiada con aniones wolframio para reacciones de brominación con bromuro/ H_2O_2 a pH neutro o débilmente básico, como paso intermedio para la formación del epóxido. Este

mecanismo mimetiza la acción de la enzima vanadio bromoperoxidasa, que cataliza la brominación oxidativa de sustratos orgánicos en organismos vivos, Figura 2.7 (Arends y col., 2001).

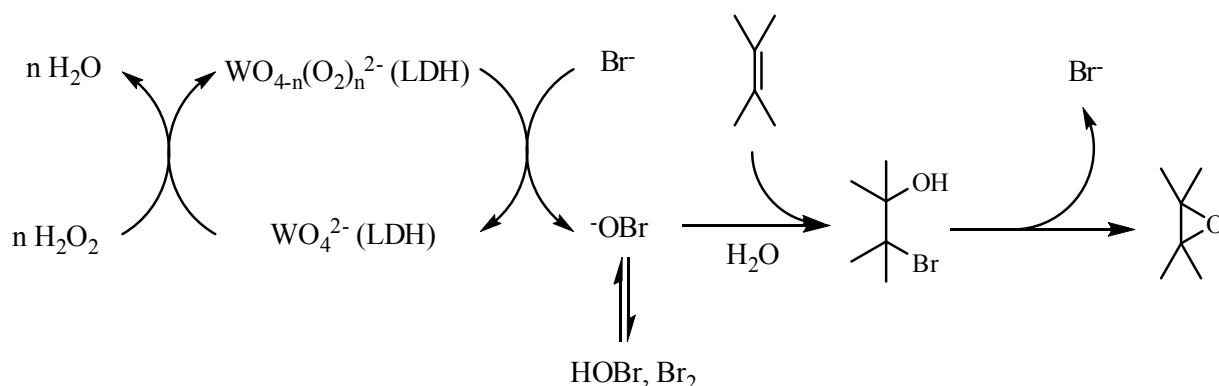


Figura 2.7. Mecanismo de epoxidación de alquenos con W-LDH.

iii) Catalizadores de manganeso

Es conocida la capacidad de activación del peróxido de hidrógeno por el manganeso en fase homogénea, aunque ésta no transcurre a través de especies peroxometal, sino probablemente con complejos oxomanganeso (V). Así, se ha descrito el uso de un complejo de manganeso (III) con una porfirina halogenada en presencia de hexilimidazol y ácido benzoico para la epoxidación de alquenos con H_2O_2 en diclorometano-agua (Anelli y col., 1989).

Más recientemente, se han desarrollado complejos de manganeso (II) con trimetil-1,4,9-triazaciclono-nano (tmtacn), con una alta actividad como catalizador en la epoxidación de alquenos con H_2O_2 en metanol acuoso. Este sistema se optimizó con el empleo de un tampón de oxalato y acetonitrilo como disolvente, Figura 2.8 (De Vos y col., 1998). Los detalles del mecanismo no están suficientemente claros, pero parece que incluyen como oxidante activo a un complejo de oxomanganeso (IV) o (V) con un ligando tmtacn y un ligando oxalato (Arends y col., 2002).

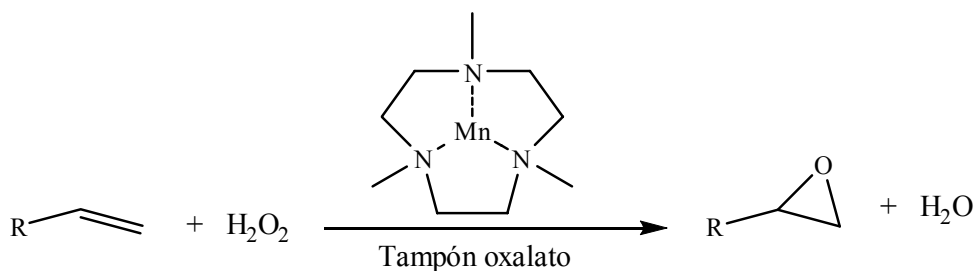


Figura 2.8. Mecanismo de epoxidación de alquenos con un complejo Mn (tmtacn).

Para la heterogeneización del Mn como catalizador de epoxidación se han descrito diversos métodos para la inmovilización de complejos Mn-amina o Mn-diimina, como el encapsulamiento en las cavidades zeolíticas o el anclaje con enlaces covalentes sobre materiales silíceos o polímeros (De Vos y col., 2003).

iv) Catalizadores de hierro

El hierro posee una alta capacidad para descomponer el peróxido de hidrógeno, por lo que los trabajos sobre epoxidación eficientes con este oxidante son limitados (Arends y col., 2002). Recientemente, se ha descrito una familia de complejos biomiméticos no-hemo de hierro que contienen un núcleo formado por amina tetradentada y que, en presencia de ácido acético, es capaz de activar el H_2O_2 sin la formación de radicales hidroxilo que descompondrían el peróxido de hidrógeno, Figura 2.9 (Chen y col., 1999).

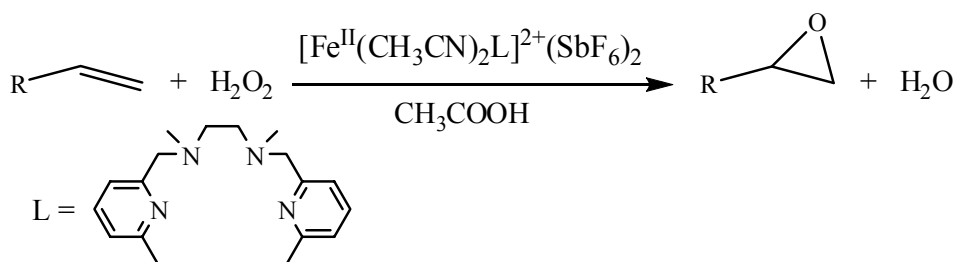


Figura 2.9. Mecanismo de epoxidación de alquenos con un complejo de hierro (II).

v) Catalizadores de renio

El metiltrioxorenio (MTO) es un catalizador activo para la epoxidación de alquenos con H_2O_2 como oxidante. Inicialmente, se empleó peróxido de hidrógeno anhidro en t-butanol (Herrmann y col., 1994); posteriormente este sistema fue modificado con la adición de diversas bases como la piridina para impedir que la acidez del sistema promoviera la apertura de los epóxidos y de disolventes como los alcoholes fluorados (Rudolph y col., 1997). La reacción tiene lugar a través de un mecanismo peroxometal mediante un complejo diperoxorenio (VII), tal y como se muestra en la Figura 2.10. en la que también se especifica la formación de dicho complejo.

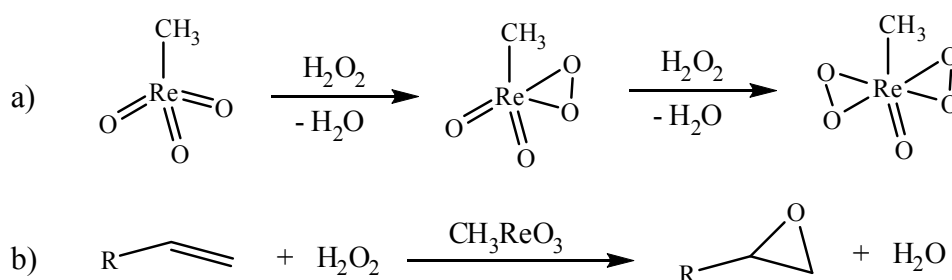


Figura 2.10. a) Mecanismo de formación del complejo diperoxorenio (VII), b) mecanismo de epoxidación de alquenos con MTO.

Posteriormente, se descubrió que el uso de arsinas terciarias como co-catalizadores puede mejorar la epoxidación de alquenos con ácido perrénico (HReO_4) como catalizador, especialmente con alquildifenilarsinas. La heterogeneización de este metal se ha realizado soportando MTO, Re_2O_7 y NH_4ReO_4 , sobre zeolita Y, polímeros, mezclas sílice-alúmina y alúmina pura, resultando ser catalizadores activos con peróxido de hidrógeno (Buffon y col., 2003; Mandelli y col., 2001a).

vi) Catalizadores de arsénico y selenio

Los ácidos arilarsénicos y arilselénicos reaccionan con el peróxido de hidrógeno para formar los correspondientes perácidos, con capacidad para epoxidar alquenos (Jacobsen y col., 1979; Hori y col., 1978). Normalmente, los grupos atrayentes de electrones incrementan la reactividad de estas especies, como ocurre al añadir dos grupos trifluorometilo en posición meta en el anillo aromático (Figura 2.11). Se han obtenido altos rendimientos únicamente con epóxidos sustituidos estables, ya que la relativa acidez del catalizador impide la síntesis efectiva de los epóxidos más sensibles al ácido.

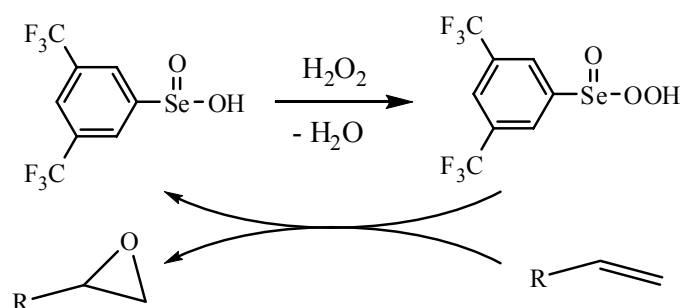


Figura 2.11. Mecanismo de epoxidación de alquenos con ácidos arilselénicos.

Los ácidos arilarsénicos son menos eficientes, aunque, recientemente se han desarrollado arsinas terciarias como catalizadores mediante la formación de un aducto

óxido de arsina terciario- H_2O_2 . Los mejores resultados se han obtenido cuando se utilizan como co-catalizadores con HReO_4 (Arends y col., 2002).

vii) Alúmina

La aplicación de los diferentes tipos de alúmina en el campo de la epoxidación se ha limitado en un principio a su uso como soporte de metales catalíticamente activos en diferentes sistemas: Mo sobre α -, γ -, χ -alúminas con TBHP (Imamura y col., 1998), plata sobre α -alúmina con oxígeno como agente oxidante (Ayame y col., 2003), y heteropolicompuestos de Keggin conteniendo molibdeno y wolframio soportados sobre este material (Casuscelli y col., 2004).

No obstante, en la década de los setenta ya se había descubierto la capacidad de la alúmina de producir intermedios con carácter oxidante en presencia de peróxido de hidrógeno (Leffler y col., 1977). Pocos años después, se observó que estos intermedios pueden epoxidar olefinas, pero con una baja conversión y empleando altas cantidades de catalizador (Rebek y col., 1979). Sin embargo, este catalizador cayó en el olvido hasta que recientemente se descubrió que usando peróxido de hidrógeno anhidro como agente oxidante y acetato de etilo como disolvente se obtiene un significativo aumento de su actividad (Mandelli y col., 2001b). El mecanismo propuesto para esta reacción se muestra en la Figura 2.12.

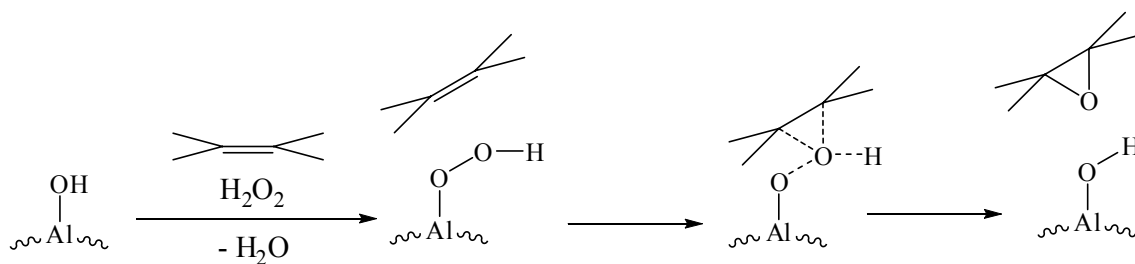


Figura 2.12. Mecanismo de epoxidación de alquenos con alúmina.

Posteriormente, ha aumentado considerablemente el número de publicaciones dedicadas al estudio de la actividad de diferentes tipos de alúmina (bohemita o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) tanto comerciales como sintetizadas por el método sol-gel (Rinaldi y col., 2004) en la epoxidación de diferentes alquenos como ciclohexeno, cicloocteno (Rinaldi y col., 2007), estireno (Choudhary y col., 2004), limoneno, pineno o ésteres insaturados como el oleato de metilo (Sepulveda y col., 2007).

viii) Epoxidación en ausencia de metales

La activación del peróxido de hidrógeno en ausencia de metales para convertirlo en un reactivo más oxidante también está siendo objeto de una intensa investigación. Así, se ha encontrado que las cetonas altamente fluoradas son capaces de activar el peróxido de hidrógeno, siendo la hexafluoroacetona la única que se puede usar en bajas cantidades. La cetona forma un aducto perhidrato con el peróxido de hidrógeno siendo ésta, la especie activa en la epoxidación (Figura 2.13). Esta reacción mejora notablemente con el uso de alcoholes fluorados como disolventes (Arends y col., 2002).

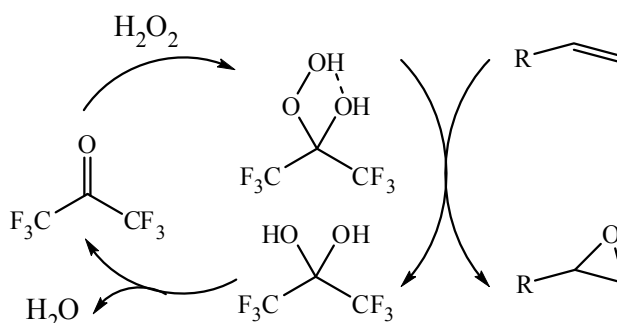


Figura 2.13. Mecanismo de epoxidación de alquenos con hexafluoroacetona.

La alta toxicidad de estas fluorocetonas ha propiciado su inmovilización en silicatos sintetizados por el método sol-gel, habiéndose utilizado eficazmente en la epoxidación de alquenos nucleófilos (Neimann y col., 2001).

Como alternativa a la hexafluoroacetona, se ha descubierto que el uso de la perfluoroheptadecan-9-ona proporciona una mejora significativa. Con este compuesto altamente activo, la reutilización se simplifica ya que el enfriamiento de la mezcla de reacción produce su cristalización y hace posible su posterior separación por filtración (Van Vliet y col., 1999).

Otro ejemplo para promover la activación del peróxido de hidrógeno es el uso de carbodiimidas con un catalizador con carácter ácido o básico débil en disolventes alcohólicos, cuyo mecanismo transcurre probablemente a través de un intermedio peroxisourea, Figura 2.14 (Majetich y col., 1998). Sin embargo, los tiempos de reacción son largos y la selectividad con sustratos que contienen dos dobles enlaces es pobre. Además, se obtienen cantidades estequiométricas de compuestos de urea que no son fácilmente reciclables.

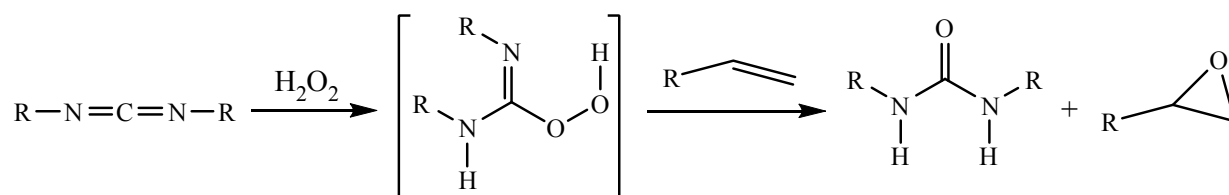


Figura 2.14. Mecanismo de epoxidación de alquenos en presencia de dicitlohexilcarbodiimida.

Un método interesante para la activación del peróxido de hidrógeno es la utilización del ión bicarbonato, que forma el ión peroxomonocarbonato (HCO_4^-) que actúa como oxidante. Se obtienen buenos resultados con alquenos solubles en agua, mientras que los insolubles pueden reaccionar en una mezcla acetonitrilo-agua (Yao y col., 2000). Sin embargo, las conversiones son bajas con sustratos poco nucleófilos y los epóxidos más sensibles se hidrolizan fácilmente bajo las condiciones de reacción.

Por otro lado, se ha descrito un sistema basado en el uso de CO_2 como disolvente y H_2O_2 como oxidante en presencia de una base y un surfactante para mejorar la transferencia de materia en la interfase $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$. Se considera que el percarbonato es la especie activa. Sin embargo, los rendimientos son bajos, especialmente con alquenos lineales (Hâncu y col., 2002).

Para finalizar, alcoholes fluorados como trifluoroetanol o hexafluoro-2-propanol se han utilizado como disolventes para la epoxidación no catalizada de numerosos alquenos con una disolución acuosa tampón de peróxido de hidrógeno (Van Vliet y col., 2001a).

ix) Catalizadores básicos heterogéneos con co-reactivos

La epoxidación de alquenos en condiciones básicas ha sido realizada de forma heterogénea, con el empleo de hidrotalcitas de Mg y Al con metanol como disolvente, en presencia de nitrilos (Ueno y col., 1998; Aramendía y col., 2001) o amidas (Yamaguchi y col., 1999) como activadores de la reacción. Estos métodos implican la utilización de una cantidad igual o superior que la estequiométrica de los correspondientes nitrilos o amidas, ya que al final de la reacción se convierten de forma irreversible en amidas o ácidos carboxílicos, respectivamente. El mecanismo de reacción para la epoxidación de alquenos con la hidrotalcita en presencia de amidas se muestra en la Figura 2.15 (Fraile y col., 2000).

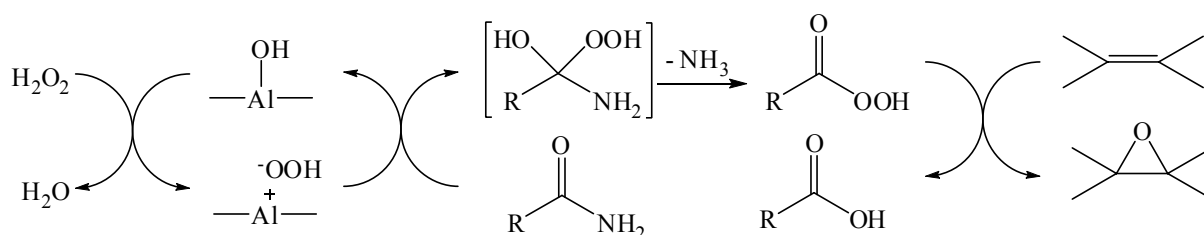


Figura 2.15. Mecanismo de epoxidación de alquenos con hidrotalcitas en presencia de amidas.

2.2.2. Epoxidación de alquenos deficientes de electrones

Tal y como se ha descrito en el apartado anterior, la epoxidación de alquenos con peróxidos catalizada por metales transcurre a través de un mecanismo heterolítico, con un ataque electrofílico de la especie oxidante activa a la olefina. La velocidad de reacción aumenta si la olefina está sustituida con grupos alquilo dadores de electrones, mientras que los grupos atrayentes de electrones la reducen. La conjugación del doble enlace con un grupo carbonilo disminuye la velocidad de reacción ya que la deslocalización de los electrones π reduce la densidad electrónica del doble enlace (Dusi y col., 2000). Por ello, la epoxidación de cetonas α,β -insaturadas con peróxido de hidrógeno, requiere una metodología sintética sustancialmente distinta a la empleada con alquenos no funcionalizados, que implique la utilización de un oxidante activo de carácter nucleófilo. La epoxidación de estos sustratos se ha realizado con diferentes sistemas que se describen a continuación:

i) Catalizadores básicos homogéneos

La catálisis básica se ha empleado para la epoxidación de olefinas mediante bases solubles como NaOH y KOH , que producen la epoxidación de alquenos con peróxido de hidrógeno en presencia de nitrilos, un reactivo empleado en cantidades estequiométricas que produce amidas tal y como se comentó anteriormente. Dichos catalizadores básicos también son capaces de epoxidar cetonas α,β -insaturadas con una alta selectividad, incluso en ausencia de nitrilos. La formación del epóxido se produce a través del ataque nucleófilo del anión perhidroxilo (OOH^-), formado por la interacción del H_2O_2 y un anión hidroxilo, al átomo de carbono electrofílico en posición beta de la cetona α,β -insaturada (Figura 2.16).

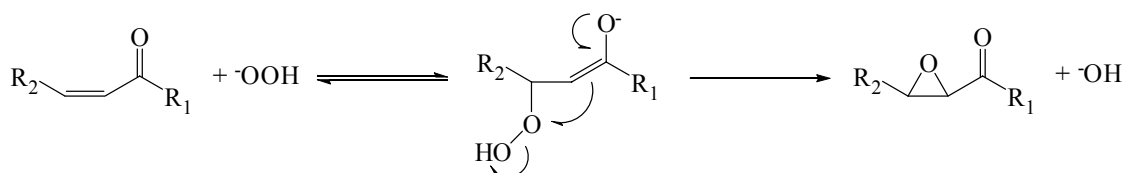


Figura 2.16. Mecanismo de epoxidación de un grupo cetónico α,β -insaturado con H_2O_2 alcalino.

La epoxidación con peróxido de hidrógeno alcalino presenta la gran ventaja de ser prácticamente inactiva en alquenos ricos en electrones, reaccionando preferencialmente con los alquenos deficientes de electrones como las cetonas α,β -insaturadas. Esto convierte al peróxido de hidrógeno alcalino en un reactivo regioespecífico para este tipo de sustrato (Mak y col., 2006).

Otro método descrito en bibliografía para la epoxidación de cetonas α,β -insaturadas es la utilización de tetra-*n*-butilamonio peroxidisulfato ($\text{TBA}_2\text{S}_2\text{O}_8$) en presencia de peróxido de hidrógeno y una base con acetonitrilo como disolvente, que proporciona excelentes rendimientos, Figura 2.17 (Kim y col., 1997).

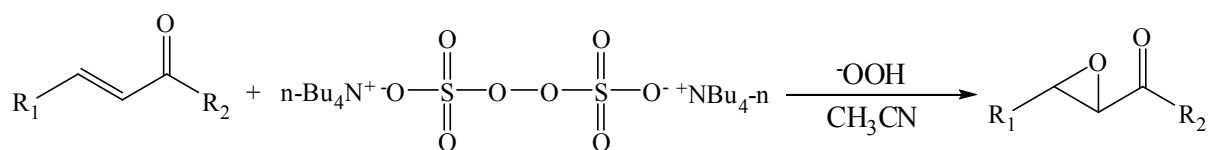


Figura 2.17. Mecanismo de epoxidación de alquenos con $\text{TBA}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

La epoxidación de alquenos deficientes de electrones como las cetonas α,β -insaturadas también se ha investigado en sistemas bifásicos líquido iónico/agua como el 1-butil-3-metilimidazol hexafluorofosfato ($[\text{C}_4\text{MIm}][\text{PF}_6]$) con peróxido de hidrógeno como oxidante en presencia de NaOH (Wang y col., 2003).

No obstante, el uso de bases solubles contribuye al aumento de las sales disueltas en el efluente derivado de la neutralización realizada al final de la reacción. Para eliminar la generación de estas sales disueltas es necesario sustituir las bases solubles por bases sólidas (Choudary y col., 2000).

ii) Catalizadores básicos heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos con carácter básico más estudiados para epoxidar cetonas α,β -insaturadas han sido las hidrotalcitas y los óxidos mixtos obtenidos tras su calcinación, sin la necesidad de ningún activador de tipo nitrilo (Honma y col., 2002). El sistema que mejores resultados ha dado con estos catalizadores ha sido realizado en medio trifásico, con una fase orgánica con *n*-heptano como disolvente del sustrato y una

fase acuosa con el peróxido de hidrógeno. La transferencia de materia entre fases se mejora con la utilización de un surfactante, generalmente una sal de amonio cuaternario, Figura 2.18 (Yamaguchi y col., 2000; Honma y col., 2002).

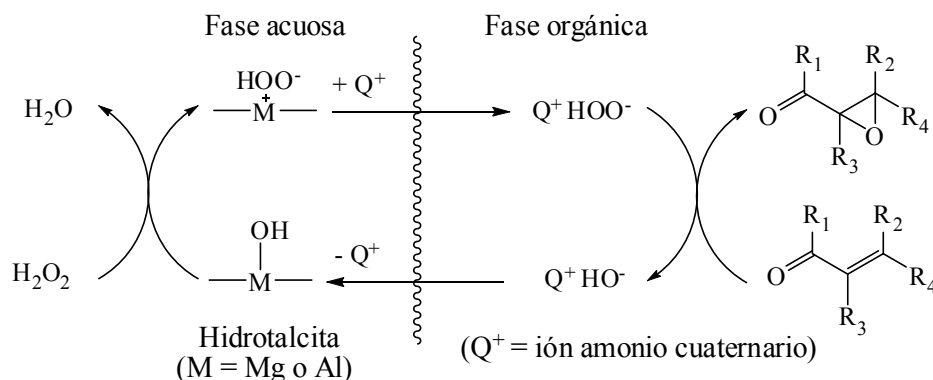


Figura 2.18. Mecanismo de epoxidación de cetonas α,β -insaturadas con hidrotalcita en medio trifásico.

En el mecanismo propuesto para esta reacción, el peróxido de hidrógeno reacciona con un hidroxilo básico de la superficie del catalizador para formar un anión perhidroxilo. Esta especie aniónica entra en contacto con el sustrato gracias a la ayuda del surfactante, y ataca el átomo de carbono β -olefínico de la cetona α,β -insaturada seguida del cierre del anillo para dar la epoxicetona, con la regeneración del grupo hidroxilo del catalizador.

Posteriormente, se ha descubierto que la incorporación de grupos terc-butóxido intercalados en las láminas de las hidrotalcitas por intercambio iónico proporcionan una importante mejora en las características básicas de este tipo de sólidos, habiendo sido probadas en diversas reacciones incluida la epoxidación de cetonas α,β -insaturadas (Choudary y col., 1998).

Sin embargo, el sistema hidrotalcita/ H_2O_2 para la epoxidación de cetonas α,β -insaturadas acíclicas conduce a la formación de un producto diferente del epóxido, con lo que disminuye la selectividad de la reacción. Este compuesto ha sido identificado como el correspondiente 3-hidroxi-1,2-dioxolano, cuya formación se realiza a través del mismo intermedio enolato que forma el epóxido, pero que en este tipo de sustrato puede abstraer un protón del hidroperóxido para crear una especie nucleófila, que ataca al carbono carbonílico, Figura 2.19. La aparición de estos 1,2-dioxolanos con las hidrotalcitas, pero no con NaOH podría deberse a la diferente fortaleza básica (Fraile y col., 2000).

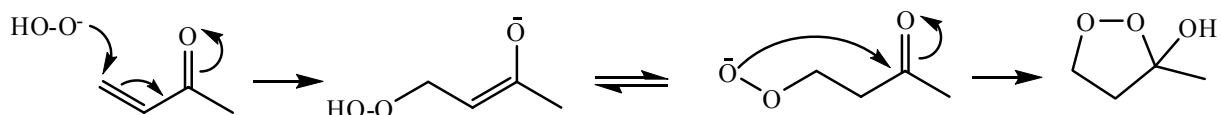


Figura 2.19. Mecanismo de formación de derivados 1,2-dioxolanos en la epoxidación de cetonas α,β -insaturadas lineales con hidrotalcita como catalizador.

Una alternativa para este tipo de reacciones es la utilización de KF soportado sobre alúmina, que es un catalizador muy básico que se emplea con TBHP anhidro como oxidante (Yadav y col., 1994 y 1996). Su alta basicidad se debe a la formación de $\text{K}_3\text{Al}_2\text{F}_6$ y KOH en la superficie de la alúmina tras la deposición del KF (Ando y col., 1987; Weinstock y col., 1986). Es importante destacar que el H_2O_2 no puede ser utilizado con este catalizador, debido a la solubilidad del KF aunque, a diferencia de las hidrotalcitas, este sistema proporciona una elevada eficacia del oxidante (Fraile y col., 1996).

También se ha descrito la utilización de óxidos mixtos de MgLa obtenidos por coprecipitación de los nitratos de Mg y La. El material resultante consistiría en un sistema de dos fases conteniendo brucita y carbonato de La, que al calcinarse daría probablemente una capa de óxido de La depositado sobre MgO tras descarboxarse. Se han empleado en la epoxidación de cetonas α,β -insaturadas, dando mejores resultados con peróxido de hidrógeno y metanol como disolvente, que con TBHP y tolueno (Palomeque y col., 2002).

Recientemente, se ha descrito la utilización de un hidroxiapatito ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) como catalizador en la epoxidación de olefinas y cetonas α,β -insaturadas en presencia de nitrilos, aunque con resultados inferiores a los obtenidos con la hidrotalcita (Pillai y col., 2004).

La capacidad de heterogeneizar especies iónicas de las resinas de intercambio iónico ha permitido su uso como soporte de especies catalíticamente activas en numerosas reacciones de síntesis orgánica (Gelbard, 2005).

Así, el empleo de resinas aniónicas con grupos hidroxilo intercambiados es una interesante posibilidad para la heterogeneización de los aniones hidroxilo provenientes del NaOH, con lo que se obtendría un sólido de características básicas fuertes. Sin embargo, hasta el momento no se ha publicado nada respecto a su posible uso en la epoxidación de cetonas α,β -insaturadas.

2.3. CARACTERÍSTICAS DE LOS SUSTRATOS EMPLEADOS EN ESTE TRABAJO Y APLICACIONES DE SUS MONOEPÓXIDOS

En este trabajo se han escogido como sustratos para estudiar la epoxidación regioselectiva con catalizadores heterogéneos una serie de diolefinas terpénicas (Figura 2.20) cuyas características se describen a continuación:

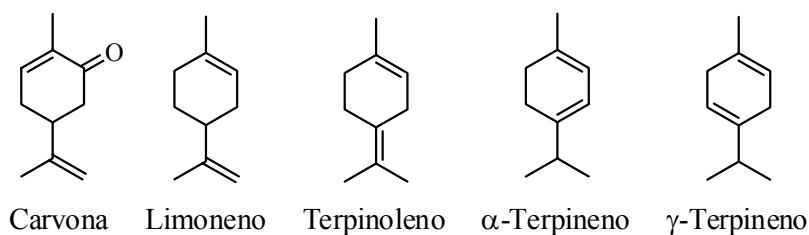


Figura 2.20. Estructura de los terpenos utilizados en este trabajo.

- **Carvona** (5-Isopropenil-2-metil-2-ciclohexanona), es el componente mayoritario de los aceites esenciales de la menta verde *Mentha spicata* y *Mentha cardiaca* (55-70%). También es un componente de los aceites esenciales de otras plantas como el eneldo *Anethum graveolens* (50%) o la alcaravea *Carum carvi* (60%).

- **Limoneno** (4-Isopropenil-1-metil-1-ciclohexanona), es la esencia mayoritaria del limón *Citrus limon* (d-limoneno), y de la naranja *Citrus sinensis* (l-limoneno), y se extrae de la cáscara de estos cítricos. Este terpeno se está estudiando de forma muy intensa con la intención de revalorizarlo, ya que es un importante subproducto de la industria cítrica.

- **Terpinoleno** (4-Isopropiliden-1-metilciclohexeno), es uno de los compuestos mayoritarios de los aceites esenciales de la chirimoya *Annona cherimola* (15%). También se encuentra como componente minoritario en los aceites esenciales de numerosas plantas como la ajedrea silvestre *Satureja innota*, orégano cimarrón *Ocimum gratissimum*, albahaca *Ocimum tenuiflorum*, hoja santa *Piper auritum* o pimienta de Jamaica *Pimenta dioica*.

- **Alfa-Terpineno** (1-Isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno), se encuentra como producto minoritario en los aceites esenciales del laurel *Laurus nobilis*, orégano *Origanum vulgare* o en las flores del naranjo dulce *Citrus sinensis*, del limonero *Citrus limon*, y del mandarino *Citrus reticulata*.

- **Gamma-Terpineno** (1-Isopropil-4-metil-1,4-ciclohexadieno), es uno de los compuestos que forman los aceites esenciales de diferentes variedades del tomillo

Thymus hiemali, *Thymus orospedanus* y *Thimus gypsicola*, o de la albahaca *Ocimum basilicum*.

La justificación de la elección de estos sustratos se describe en el apartado 2.5, donde se presenta el objeto y alcance de la presente investigación.

Algunos de los monoepóxidos de estos sustratos tienen aplicaciones por sí mismos como aromatizantes en la industria alimentaria, así como intermediarios de síntesis en química fina. De todos ellos, los monoepóxidos con mayores aplicaciones se muestran en la Figura 2.21.

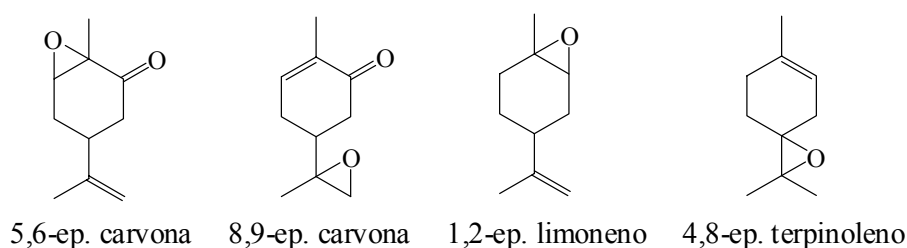


Figura 2.21. Estructura de los monoepóxidos de los terpenos estudiados con mayores aplicaciones.

En la Figura 2.22 se muestran los productos de interés comercial que se obtienen de los monoepóxidos de la carvona.

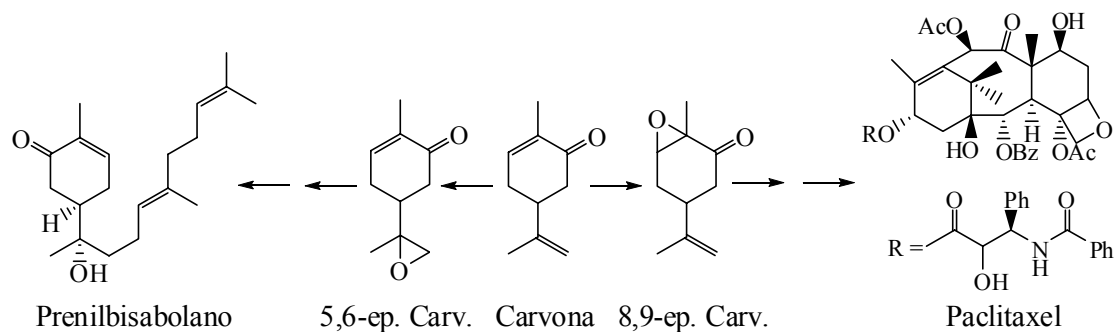


Figura 2.22. Compuestos de interés comercial derivados de los monoepóxidos de la carvona.

El paclitaxel es un agente antitumoral y antileucémico, aislado por primera vez de la corteza del tejo del pacífico *Taxus brevifoli* (Mehta y col., 1999), y se utiliza en el tratamiento del cáncer de pulmón, mama, ovario y formas avanzadas del sarcoma de Kaposi. El prenilbisabolano es un diterpeno constituyente de la planta jamaicana *Croton Linearis*, y presenta propiedades insecticidas (Smitt y col., 2002).

El 5,6-epóxido de carvona también puede ser utilizado para la síntesis total del $1\alpha,25$ -dihidroxicolecalciferol y del $1\alpha,25$ -dihidroxi-ergocalciferol. Estas moléculas son formas hormonalmente activas de la vitamina D_3 y D_2 , respectivamente, y poseen un

papel central en el control y mantenimiento de la homeostasis del calcio y el fósforo en el plasma sanguíneo, y en la mineralización de los huesos (Baggiolini y col., 1986; Daniewski y col., 2002). Este monoepóxido de la carvona también es el punto de partida para la obtención de los isómeros (-)-fischerindol I y (+)-fischerindol G, alcaloides de origen natural que han mostrado ser activos como agentes antibacterianos, antialgas y anticancerígenos (Baran y col., 2005).

De los monoepóxidos del limoneno, el 1,2-epóxido es el que presenta un mayor número de aplicaciones en síntesis orgánica. A partir de este monoepóxido, se pueden obtener diversos compuestos naturales con importantes y variadas aplicaciones. Algunos de estos compuestos se muestran en la Figura 2.23.

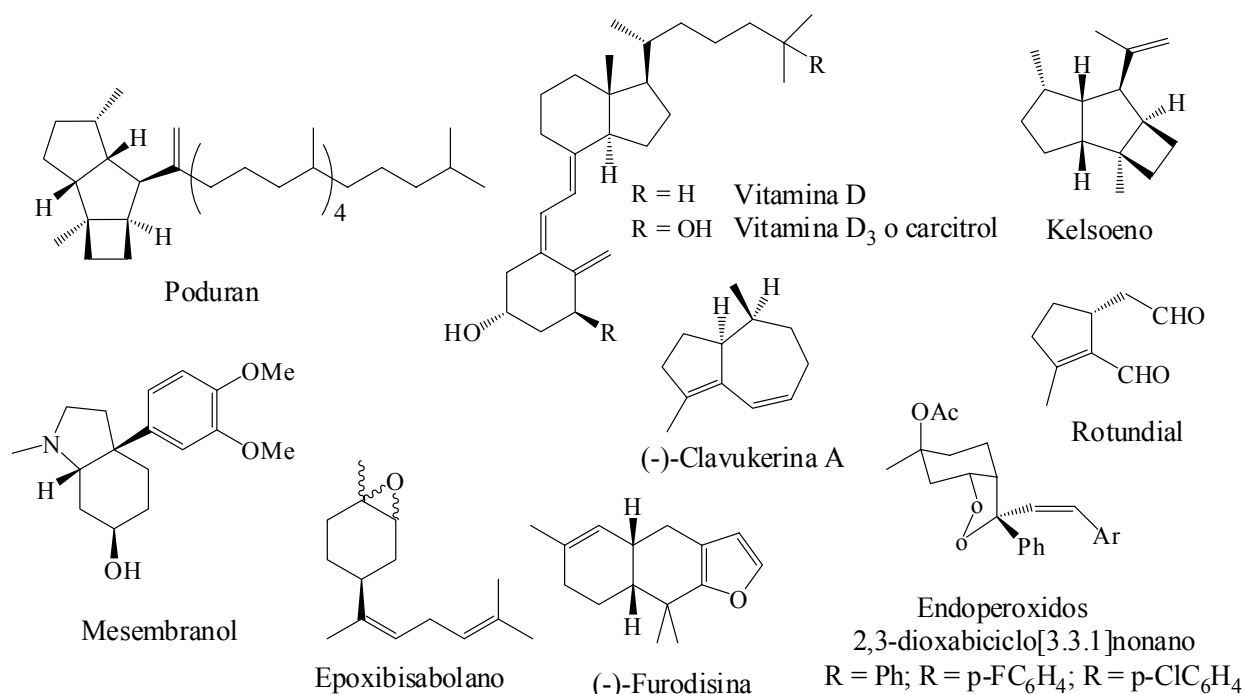


Figura 2.23. Diferentes productos obtenidos a partir del 1,2-epóxido de limoneno.

Entre los muchos compuestos que se pueden sintetizar a partir del 1,2-epóxido de limoneno destacan: (-)-clavukerina A, un compuesto natural aislado del coral *Clavularia koellikeri* (Grimm y col., 2003); un intermedio con estructura biciclo[3.0.0]octano que se utiliza como precursor quiral para la síntesis de diversos terpenos naturales como (-)-kelsoeno y poduran (Pisoni y col., 2004); la vitamina D₃ o carcitol (Rodríguez y col., 2004); un precursor quiral muy útil como intermedio para la síntesis del (±)-mesembranol (Evarts y col., 2001); (-)-furodisina, un compuesto encontrado en una variedad mediterránea de esponja *Dysidea tupha*, que presenta importante actividad antiparasitaria (Ho y col., 1995); rotundial, un repelente de mosquitos encontrado en las hojas y las ramas de la planta medicinal *Vitex rotundifolia* (Takikawa y col., 1998); los

isómeros cis y trans del epoxibisaboleno, componentes de la feromona sexual masculina del chinche verde de campo *Nezara viridula* y del chinche verde hediondo *Acrosternum hilare*, responsables de plagas en cultivos de soja, legumbres, algodón y alfalfa (Chen y col., 2000), y una serie de endoperóxidos con estructura 2,3-dioxabicyclo[3.3.1]nonano, que son prometedores candidatos para convertirse en fármacos antimalaria de segunda generación (O'Neill y col., 2004).

Recientemente, se ha conseguido obtener un copolímero a partir de CO₂ y 1,2-epóxido de limoneno utilizando complejos β-diiminato (BDI) de zinc como catalizador (Figura 2.24), lo que abre la vía a la obtención de plásticos a partir de materia biorenovable reduciendo la dependencia de los derivados del petróleo (Byrne y col., 2004).

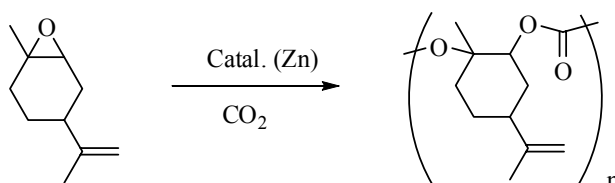


Figura 2.24. Síntesis del policarbonato de limoneno.

Por lo que se refiere al terpinoleno, el 4,8-epóxido de este compuesto es un excelente intermedio de síntesis para diversos aromas químicos y otros productos (Roy y col., 1997). Los usos comerciales más importantes de este monoepóxido, aparte de ser un aroma en sí mismo, es la síntesis del 4-terpineol, un preciado aromatizante y de otros derivados que se muestran en la Figura 2.25.

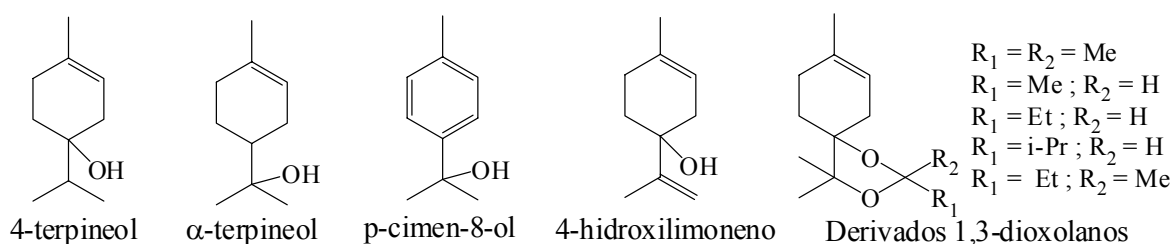


Figura 2.25. Derivados del 4,8-epóxido de terpinoleno con aplicaciones como aromas.

Otra importante posibilidad sintética del 4,8-epóxido de terpinoleno, es la formación de derivados con un anillo de siete miembros. Destaca la síntesis homoquiral del (R)- y (S)-karahanaenol, un aroma químico, que se obtiene en dos pasos de una mezcla racémica del karahanaenol, cuyos enantiómeros se separan por una alcoholisis enantioespecífica catalizada por una lipasa (Roy, 1999). También es posible obtener las

cetonas karahanaenona e isokarahanaenona, que son constituyentes del aceite de lúpulo *Homulus lupulus* (Figura 2.26).

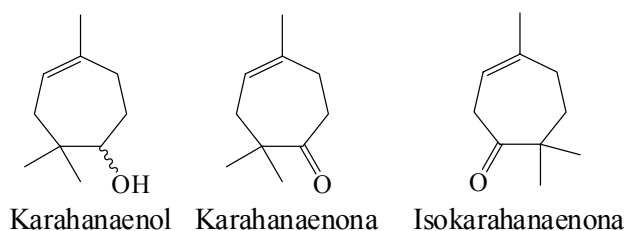


Figura 2.26. Derivados de un ciclo de siete miembros obtenidos a partir del 4,8-epóxido de terpinoleno.

Estos últimos compuestos han sido empleados como material de partida para la síntesis del γ -bisabolano, y el cinmetileno, un nuevo herbicida (Roy y col., 1997).

2.4. CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS

A continuación se describen las características más importantes de los catalizadores utilizados en este trabajo, tanto los que han sido sintetizados en el laboratorio, como los obtenidos comercialmente. La justificación de la elección de estos catalizadores se presenta en el apartado 2.5.

2.4.1. Xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Los llamados xerogeles son materiales amorfos preparados por el proceso sol-gel. Este método consiste en la formación de un coloide (suspensión de una fase sólida con un tamaño entre 1 y 1000 nm), al que se denomina sol, por hidrólisis de precursores orgánicos (alcóxidos metálicos). A continuación, se produce una condensación causada por un cambio de pH en la que estos coloides se unen entre sí para formar una red amorfa muy ramificada e interconectada, con líquido ocluido en la estructura porosa, al que se denomina gel (Brinker y col.,1990). El secado en condiciones normales del gel proporciona el xerogel, tal como se esquematiza en la Figura 2.27.

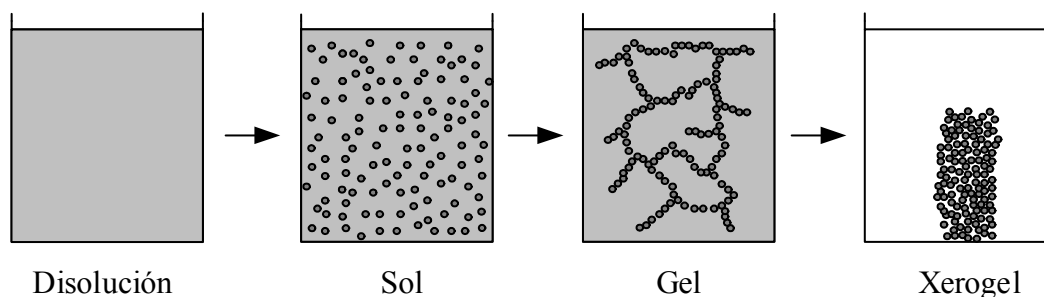


Figura 2.27. Esquema simplificado del proceso sol-gel.

El método sol-gel permite la incorporación de diferentes óxidos metálicos (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , SnO_2 ,...) de manera que se alcanza una buena mezcla a nivel molecular, lo que provoca una gran dispersión de la fase activa (Ward y col., 1995).

A continuación se describen las distintas etapas de este método sol-gel para el caso de un único componente, utilizándose como ejemplo el silicio, que es el componente mayoritario de los catalizadores empleados en este estudio.

- Hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos

La etapa de hidrólisis consiste en la eliminación de los grupos alcoxilo de los centros metálicos (Si o Ti) del precursor orgánico con la intervención de moléculas de agua, quedando unidos al metal los correspondientes grupos hidroxilo empleando un ácido (HCl) o una base (NaOH) como catalizador. Después se producen las reacciones de condensación o gelificación por cambio de pH, en las que los centros metálicos se unen entre sí a través de dos mecanismos diferentes. En la Figura 2.28 se muestran todas las reacciones reversibles involucradas en estos procesos de hidrólisis y condensación de los alcóxidos silíceos.



Figura 2.28. Reacciones involucradas en la hidrólisis y condensación de alcóxidos de sílice.

Hay que destacar que el alcohol además de participar en las reacciones de esterificación y alcoholisis, también actúa como disolvente homogeneizando el sistema inicial de dos fases, ya que el agua y los alcóxidos metálicos son inmiscibles.

Para sistemas multicomponente como el xerogel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, donde el precursor de titanio se hidroliza a mayor velocidad que el del silicio, este proceso no se produce a la vez, ya que el titanio comenzaría a condensar con otros átomos de titanio ya hidrolizados, con lo que se formarían microdominios de titanio ocluidos en la matriz amorfa de sílice dando como resultado un sólido de composición heterogénea (Ward y col., 1995). Este fenómeno se controla con la prehidrólisis del precursor menos activo, el silicio, seguida de la etapa de hidrólisis del componente más activo, el titanio.

- **Envejecimiento**

El cogel formado tras la condensación es una matriz sólida cuyos poros contienen agua, los alcoholes provenientes de las reacciones de condensación, restos de alcóxidos de Si y Ti, así como del agente gelificante. El tiempo que transcurre desde la formación del cogel hasta su secado se denomina envejecimiento, etapa que suele producir un endurecimiento de las paredes del gel formado, así como una disminución del área superficial y del tamaño medio de los poros. Durante este tiempo continúan las reacciones de hidrólisis y condensación, además de otro tipo de fenómenos que se describen a continuación (Brinker y col., 1990):

- Polimerización: La elevada concentración de grupos silanol en la superficie del gel produce un aumento de la conectividad mediante reacciones de condensación, cuya consecuencia es un reforzamiento de la red.

- Sinéresis: La flexibilidad de las paredes de los poros puede producir una deformación irreversible de los poros por formación de puentes de oxígeno mediante reacciones de condensación, produciendo la expulsión del líquido ocluido en los poros de la red.

- Maduración: Se producen procesos de redisolución y repolimerización de las especies superficiales del gel, solubilizándose las partículas pequeñas para precipitar sobre las más grandes y sobre los espacios entre partículas.

- **Secado**

Durante el secado se produce la evaporación del líquido ocluido en los poros del gel, produciéndose una contracción de la red del sólido, debido a las tensiones capilares que

se producen en el interior de los poros, que acaba con el colapso de la estructura del gel, reduciéndose notablemente el área superficial. Para evitar en cierta medida el colapso del sistema poroso de los xerogeles obtenidos mediante un secado convencional, se puede recurrir a diversas técnicas:

- **Envejecimiento:** Durante esta etapa se produce un aumento de la rigidez en la matriz sólida, con lo que se reducen las tensiones capilares durante el secado.

- **Criosecado:** Mediante la sublimación a vacío del disolvente ocluido en la red, previa congelación del mismo, se consigue eliminar la interfase líquido-vapor durante la etapa de secado y se impide el colapso de los poros. (Brinker y col., 1990).

- **Secado en condiciones supercríticas:** Mediante este método se elimina la interfase líquido-vapor, y con ello la tensión superficial, llevando el disolvente a temperaturas y presiones por encima de la crítica (Schneider y col., 1995). Este tipo de sólidos se denominan aerogeles.

- **Modificación química superficial: silanización**

En la superficie de la sílice se encuentran dos tipos de grupos superficiales: los grupos siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) en los que el oxígeno queda en la superficie, y los grupos silanoles (Si-OH). Estos últimos se pueden dividir en varios tipos: los silanoles aislados en los que el átomo de silicio está unido a la red mediante tres de sus enlaces, estando el cuarto unido a un hidroxilo; los silanoles geminales en los que el silicio superficial está unido a dos hidroxilos y a la estructura de la red mediante los otros dos enlaces que posee, y los silanoles vecinales en los que dos hidroxilos unidos a diferentes átomos de silicio están lo suficientemente próximos como para formar un enlace por puente de hidrógeno, Figura 2.29.

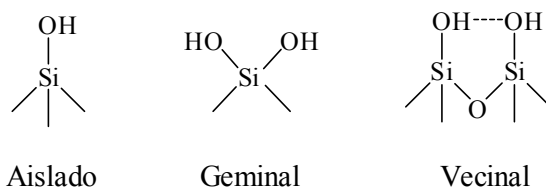


Figura 2.29. Diferentes tipos de grupos silanoles superficiales.

El proceso de silanización utiliza la reactividad de estos grupos silanoles para anclar grupos orgánicos mediante enlaces $-\text{Si-O-Si-C}$, Figura 2.30. En esta reacción el organosilano suele contener un grupo reactivo (cloro) y grupos orgánicos (metilo) que proporcionan un aumento de la hidrofobicidad de la superficie del xerogel al sustituir los

grupos hidroxilo superficiales de carácter hidrófilo por grupos trimetilsilano (Pesek y col., 1997).

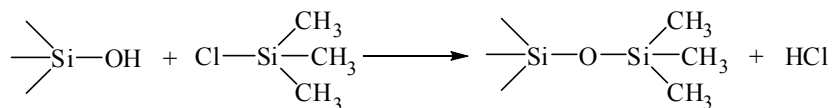


Figura 2.30. Modificación superficial de xerogeles SiO₂-TiO₂ mediante silanización.

- Calcinación

La calcinación de los xerogeles SiO₂-TiO₂ produce a baja temperatura la eliminación del alcohol y agua fisisorbida, mientras que a temperaturas superiores se pierden moléculas de agua por formación de puentes de oxígeno entre los grupos silanoles superficiales. Este proceso suele acarrear una relajación estructural y un cierto colapso de la estructura, produciendo un descenso del área superficial así como del volumen y diámetro de los poros (Brinker y col., 1990). De este modo, se modifica el carácter hidrófilo de la superficie de los xerogeles, producida por los grupos silanoles, generando grupos siloxanos (≡Si-O-Si≡) de naturaleza hidrófoba.

Si la calcinación se produce en los xerogeles SiO₂-TiO₂ silanizados, se eliminan los grupos metilo superficiales proporcionando grupos silanoles que posteriormente condensan entre sí para formar grupos siloxanos.

2.4.2. Titanio silicalita-1 (TS-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 cuya reactividad y selectividad puede ser aumentada por la creación de centros activos. Esto se consigue con la incorporación de metales en su red cristalina.

El zeotipo TS-1 posee una matriz molecular con estructura MFI, formada por la unión de átomos T (Si o Ti) o tetraedros unidad, que se unen para dar una estructura más compleja, llamada secundaria, que contiene catorce unidades fundamentales enlazadas entre sí a través de átomos de oxígeno. Estas unidades se unen por sus aristas formando cadenas y luego planos estructurales que originan la estructura tridimensional definitiva que se muestra en la Figura 2.31 (Olson y col., 1981). Los planos estructurales se unen entre sí mediante una operación de inversión, dando lugar a una estructura

tridimensional de simetría ortorrómbica. La unión de los planos se produce a través de anillos constituidos por 4, 5 y 6 átomos de oxígeno.

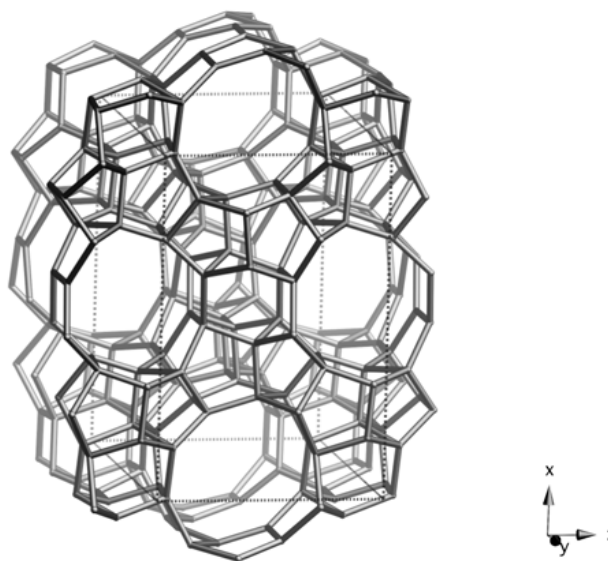


Figura 2.31. Estructura tridimensional tipo MFI: plano (010).

La estructura resultante posee dos sistemas de canales que se cruzan: uno recto y paralelo a la dirección (010) de sección elíptica, y otro sinusoidal de sección casi circular en la dirección (100), como se muestra en la Figura 2.32. El tamaño de poro de esta estructura es de $5.5 \times 5.1 \text{ \AA}$ y $5.6 \times 5.3 \text{ \AA}$ para los sistemas de canales anteriores (Flanigen y col., 1978; Kokotailo y col., 1978).

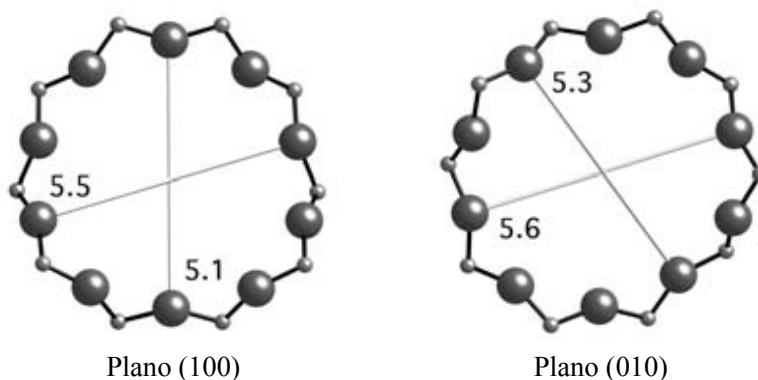


Figura 2.32. Sistema de canales de la estructura MFI.

El zeotipo TS-1 posee diversas aplicaciones industriales como catalizador en reacciones de oxidación con peróxido de hidrógeno (Notari, 1993), mostrándose las más importantes en la Figura 2.33.

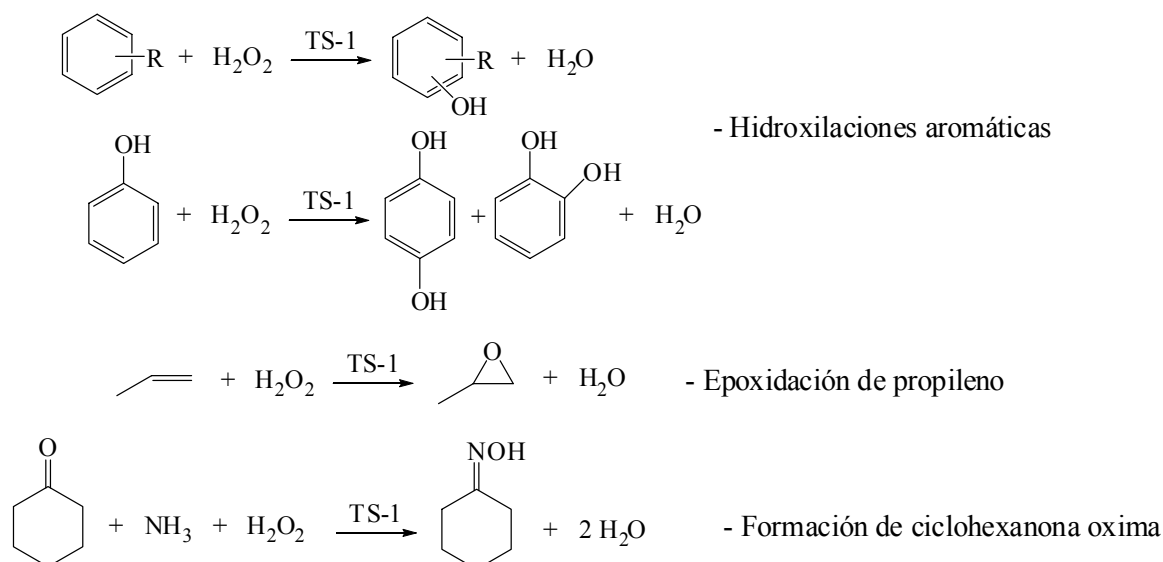


Figura 2.33. Aplicaciones del zeotipo TS-1 con peróxido de hidrógeno.

2.4.3. Zeotipo Ti-Beta

El zeotipo Ti-Beta posee una estructura tipo BEA, formada por la desordenación estructural en la dirección cristalográfica (001) de tres polimorfos ordenados: polimorfo A (tetragonal), y polimorfos B y C (monoclínicos). Las tres estructuras polimorfas pueden construirse a partir de una celdilla unidad formada por seis anillos, dos de ellos de cuatro miembros y cuatro de cinco miembros. Estas unidades se unen para formar hélices a lo largo de la dirección (001). Las cadenas se interconectan entre sí, a través de los anillos de cuatro miembros para formar planos, y por último, el enlace entre planos origina la estructura tridimensional que se muestra en la Figura 2.34.

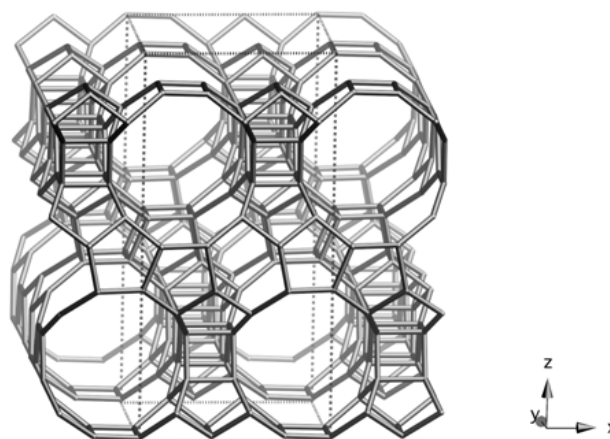


Figura 2.34. Estructura tridimensional tipo BEA: plano (010).

2. INTRODUCCIÓN

Esta estructura posee tres sistemas de canales: dos de ellos son lineales y ortogonales entre sí, con una apertura de aproximadamente $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$. El tercer sistema de canales es no lineal y paralelo al eje cristalográfico c con una apertura de $7.7 \times 6.7 \text{ \AA}$ (Figura 2.35). Ambos tipos de canales están formados por anillos de 12 átomos (Higgins y col., 1988; Newsam y col., 1988).

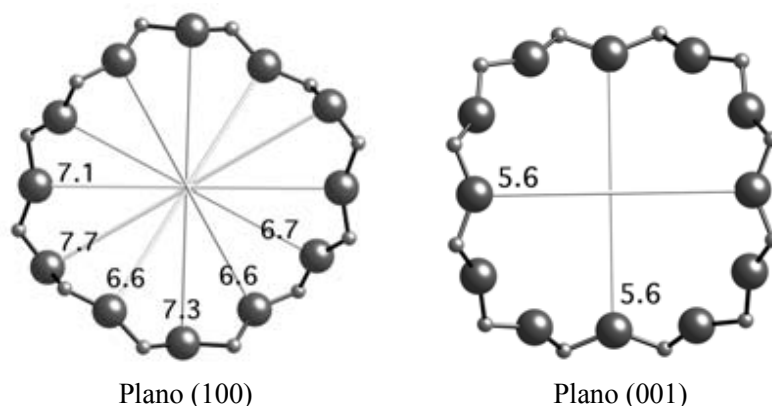


Figura 2.35. Sistema de canales de la estructura BEA.

El desarrollo del zeotipo Ti-Beta se realizó para expandir las posibilidades catalíticas del TS-1 a sustratos más voluminosos gracias a su sistema de poros de mayor tamaño. Por ello, las aplicaciones de este sólido se han centrado en la epoxidación de alquenos lineales y cíclicos. No obstante, también existen estudios de epoxidación de alcoholes alílicos, oxidación de enlaces Si-H y reacciones de sulfoxidación, Figura 2.36 (Adam y col., 2002).

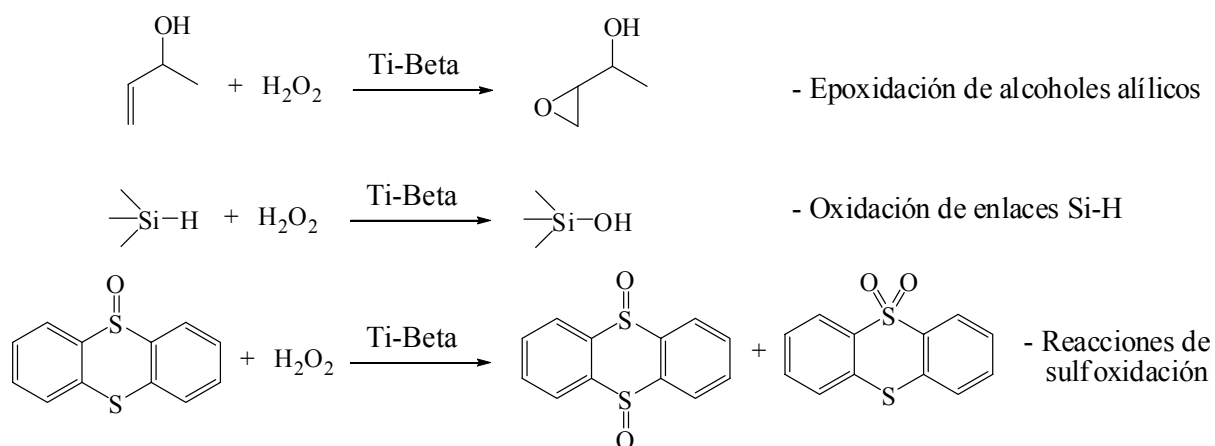


Figura 2.36. Aplicaciones del zeotipo Ti-Beta con peróxido de hidrógeno.

2.4.4. Alúminas

Se denomina alúmina a una serie de sólidos iónicos de fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, donde n varía entre 0 y 3. Derivan del calentamiento producido de forma natural o artificial de los precursores cristalino $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ y amorfo $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})]$. A partir de estos precursores se puede generar una serie de alúminas de transición, cuya estructura depende del precursor, la temperatura final y el modo de calentamiento. La secuencia típica para la formación de los diferentes tipos de alúmina a partir de diversos materiales iniciales se muestra en la Figura 2.37.

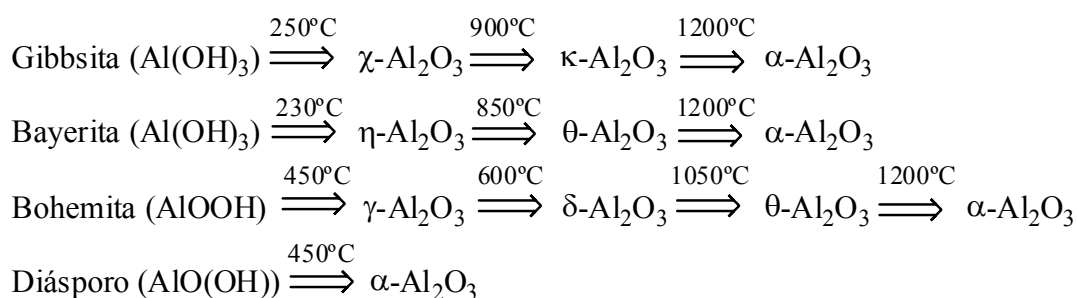


Figura 2.37. Esquema de preparación de los diferentes tipos de alúmina.

Durante la termólisis, los grupos hidroxilo se combinan perdiéndose agua por deshidratación. Cuando se calienta a temperaturas inferiores a 600°C , se forma la serie del γ -grupo (también llamadas alúminas de baja temperatura), con estructuras tipo ρ , χ , η y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos materiales tienen la fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, donde $n < 0.6$. A mayores temperaturas, $800\text{-}1100^\circ\text{C}$, se produce el δ -grupo (alúminas de alta temperatura), consideradas como alúminas prácticamente anhidras, e incluye estructuras del tipo κ , θ y $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, todas con mayor cristalinidad que las del γ -grupo. En el punto final de este proceso, que ocurre al calentar a temperaturas superiores a 1100°C , se forma el corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), una de las sustancias más duras que se conocen y la forma termodinámicamente más estable del Al_2O_3 (Kasprzyk-Hordern, 2004). Cuando son expuestas al agua, la superficie de estas alúminas de transición se hidrata, dando una capa superficial de grupos hidroxilo. Todas estas alúminas poseen diferentes propiedades físicas como densidad, área superficial o volumen y diámetro medio de poro.

La γ -alúmina, cuya forma típica de obtención es calentando bohemita entre 400 y 500°C , posee una estructura tipo espinela con defectos y generalmente tiene un área superficial entre $100\text{-}300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Kabalka y col., 1997). La γ -alúmina desactivada es básica, en contacto con agua genera una solución básica, pudiendo ser neutralizada por

reacción con HCl o ácido acético para proporcionar alúminas neutra y ácida. Dichas alúminas con diferente acidez-basicidad superficial están disponibles comercialmente.

Las aplicaciones de las alúminas o de alúminas modificadas en reacciones orgánicas son muy numerosas, entre las que cabe destacar: intercambio de deuterio en moléculas orgánicas ácidas; apertura de anillos epóxidos; reacciones de eliminación y deshidratación; reacciones de adición de haluros y ácidos fuertes a enlaces C-C dobles y triples; sustitución electrófila vinílica y aromática; sustitución nucleófila y solvólisis; reacciones de condensación aldólica, de Knoevenagel o de Henry, así como adicciones conjugativas como la reacción de Michael, de Darzens, de Tishchenko, de Wittig o de Wittig-Horner; isomerizaciones, transposiciones y reacciones pericíclicas; protección y desprotección de grupos funcionales; oxidaciones y reducciones, y reacciones fotoquímicas (Kabalka y col., 1997).

2.4.5. Hidrotalcitas

Las hidrotalcitas son un tipo de arcillas minerales aniónicas también conocidos como hidróxidos laminares dobles (LDH = Layered Double Hydroxides) con dos tipos de cationes en las capas principales y un espacio interlaminar que contienen especies aniónicas que compensan la carga y moléculas neutras (Vaccari, 1998; Rives, 2001).

La estructura de las hidrotalcitas esta basada en unidades de octaedros $M(OH)_6$ unidas por los vértices para formar láminas tipo brucita. Estas unidades octaédricas contienen tanto cationes metálicos divalentes como trivalentes, estando las capas cargadas positivamente, y siendo esta densidad de carga proporcional a la relación de metal trivalente $X = M^{III}/(M^{II}+M^{III})$. La estructura completa está constituida por el empaquetamiento de estas capas, con el intercalamiento de especies aniónicas que compensan el balance de carga junto con moléculas de agua. Poseen la fórmula general $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{+x}A_{x/n}^{-n} \cdot mH_2O$, donde M^{II} y M^{III} son los cationes metálicos divalentes y trivalentes, respectivamente, y A^{-n} el anión intercalado. La estructura de una hidrotalcita típica de magnesio y aluminio se muestra en la Figura 2.38.

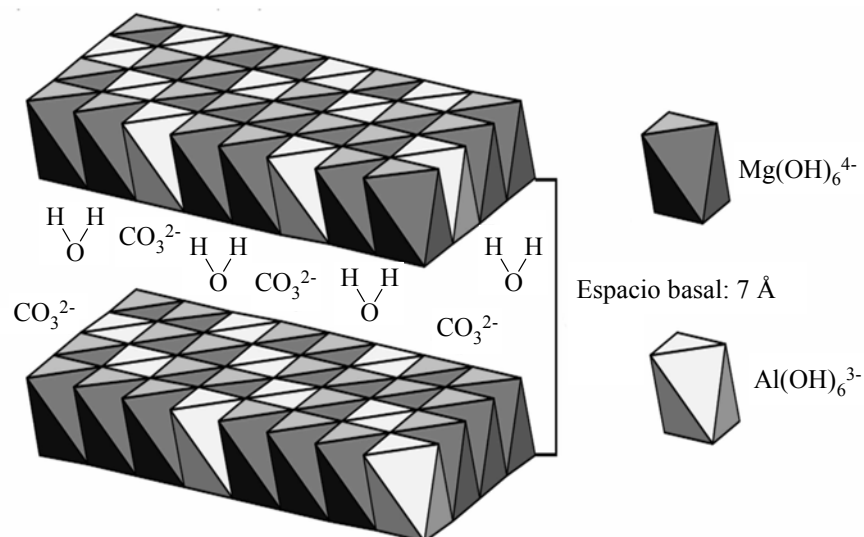


Figura 2.38. Estructura laminar típica de una hidrotalcita de magnesio y aluminio.

Los cationes divalentes y trivalentes encontrados en las hidrotalcitas pertenecen principalmente al tercer y cuarto periodo de la tabla periódica de elementos.

- Cationes divalentes: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.
- Cationes trivalentes: Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga.

Los radios iónicos están en el intervalo 0.65-0.80 Å para cationes divalentes y 0.62-0.69 Å para los trivalentes, con la principal excepción del Al con 0.50 Å. Radios iónicos mayores (Ca, Cd, Sc y La) se han mostrado incompatibles con la formación de verdaderas láminas del tipo brucita.

La zona interlaminar de las hidrotalcitas contiene aniones, moléculas de agua y en ocasiones otras especies no cargadas. Una característica de las hidrotalcitas es que, en muchos casos, los enlaces que unen estos aniones interlaminares con la estructura son débiles, por lo que pueden situarse en dicha zona una gran variedad de especies aniónicas, en la formación de la estructura laminar o durante un posterior intercambio (Rives y col., 1999 y 2001). Estos aniones pueden ser:

- Haluros: fluoruro, cloruro,...
- Oxoaniones: carbonato, nitrato, sulfato, bromato,...
- Oxo y polioxometalatos: cromato, dicromato, $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$, $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$,...
- Heteropolianiones: $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$,...
- Complejos orgánicos: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $(\text{PdCl}_4)^{2-}$,...
- Aniones orgánicos: carboxilatos, fosforatos, alquilsulfatos,...

El espaciado interlaminar de las capas varía según el tamaño y la carga de estas especies aniónicas, siendo menor este espaciado para aniones pequeños (fluoruro, cloruro o carbonato). Separaciones de hasta 15 Å, se corresponden con aniones como decavanadato o heptamolibdato, aunque pueden encontrarse distancias superiores a este valor con hidrotalcitas híbridas con aniones orgánicos intercalados (Rives, 2001).

Las aplicaciones de las hidrotalcitas aniónicas como catalizadores en reacciones orgánicas son muy numerosas dependiendo de la composición y propiedades de la hidrotalcita utilizada. Entre ellas cabe citar: oxidación de compuestos aromáticos, de alcoholes o el acoplamiento oxidativo de alquinos; reducción de nitrocompuestos y nitrilos; hidrogenación de alquinos y alquenos; reducción de fenol a ciclohexanona; reacciones de transferencia de hidrógeno; deshidrogenaciones; adición a enlaces C=O como la reacción de Claisen-Schmidt, la condensación aldólica o la oxidación de Baeyer-Villiger; 1,4-adición en enlaces C=C y C≡C como la adición de Michael o la formación de fosfonatos; hidrólisis de nitrilos; alquilaciones; acilación de carbonatos o ésteres carboxilatos; reacciones con epóxidos como la apertura de anillos oxirano o la polimerización de óxido de etileno y propileno; descarboxilaciones; reacciones de sustitución de haluro y oxidaciones con oxígeno molecular (Sels y col., 2001).

Las hidrotalcitas aumentan su actividad después de someterse a una calcinación entre 400 y 500°C. De esta manera, se obtienen óxidos mixtos deshidratados y deshidroxilados, que poseen una elevada dispersión interna de los elementos, una alta superficie específica, y propiedades básicas fuertes (Ono y col., 1997; Fraile y col., 2000; Climent y col., 2004)

2.4.6. Resinas de intercambio iónico: Amberlita IRA-900

Las resinas de intercambio iónico son matrices insolubles formadas por polímeros orgánicos, normalmente con forma de pequeñas perlas con color blanco o amarillento. Este material desarrolla una estructura porosa en cuya superficie están los grupos funcionales que atrapan los iones. La incorporación de estos grupos funcionales puede producirse después de la polimerización o con la incorporación durante la síntesis mediante la utilización monómeros funcionalizados. Estos grupos funcionales pueden ser modificados posteriormente para obtener otros grupos funcionales más específicos.

El entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas confiere a la resina estabilidad y resistencia mecánica, así como insolubilidad, a la vez que disminuye la capacidad de intercambio iónico de la resinas e incrementa el tiempo necesario para completar el

2. INTRODUCCIÓN

proceso de intercambio iónico. Los polímeros no entrecruzados raramente se usan debido a su peor estabilidad.

El grado de entrecruzamiento es un factor importante a controlar, ya que también determina la capacidad de hinchamiento y de absorber agua de la resina. El hinchamiento del polímero se produce cuando el disolvente penetra en los poros de la estructura polimérica, ensanchándolos y abriendo la estructura, y por tanto, aumentando el volumen de la resina. El proceso de hinchamiento favorece la permeabilidad de los iones en la matriz de la resina y mejora la accesibilidad a los grupos funcionales.

Los tipos de resinas de intercambio iónico se pueden clasificar según la estructura de la red polimérica:

- Resinas tipo gel o microporosas: son las que presentan tamaños de poro relativamente pequeños. En estas resinas el fenómeno de hinchamiento es muy importante, ya que aumentan su volumen en mayor o menor medida en función de la cantidad de agente de entrecruzamiento empleado durante la polimerización y del disolvente en el que se encuentre la resina.

- Resinas macrorreticulares o macroporosas: se caracterizan por tener un tamaño de poro grande, lo que favorece que iones moleculares de alto peso puedan, de una forma más completa, ser eliminados de la disolución y de la resina en los procesos de regeneración. Las resinas macrorreticulares suelen tener una menor capacidad de intercambio que las resinas tipo gel, aunque lo compensan al poseer una mayor vida útil, ya que el proceso de su regeneración es más completo. La estructura macrorreticular favorece la difusión de los iones, mejorando por tanto la cinética de intercambio.

- Resinas isoporosas: se caracterizan por tener un tamaño de poro uniforme, lo que aumenta la permeabilidad de los iones en su interior, dotándolas de una elevada capacidad y una regeneración eficiente.

A su vez, las resinas de intercambio iónico también se clasifican según el grupo funcional que poseen, mostrándose los más importantes en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Grupos funcionales de las resinas de intercambio iónico.

Intercambio catiónico		Intercambio aniónico		
Ácido débil	Ácido fuerte	Básico débil	Básico fuerte (Tipo I)	Básico fuerte (Tipo II)
—COOH	—SO ₃ ⁻ H ⁺	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—N—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—N}^+ \text{—} \\ \quad \\ \text{Cl}^- \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ \quad \\ \text{—N}^+ \text{—} \\ \quad \\ \text{Cl}^- \quad \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$

2. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se ha empleado la Amberlita IRA-900, que es una resina macrorreticular formada por un copolímero de estireno-divinilbenzeno, con capacidad de intercambio aniónico y naturaleza fuertemente básica, ya que posee una funcionalidad amino cuaternaria del tipo I (Figura 2.39).

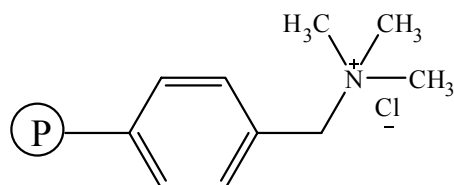


Figura 2.39. Estructura de los grupos amonio cuaternario de la resina Amberlita IRA-900.

Esta resina se puede adquirir comercialmente en forma cloruro, aunque en el presente trabajo ha sido sometida a un proceso de intercambio con aniones hidroxilo, para que actúe como soporte de dichos grupos, y obtener así un sólido con características básicas fuertes.

Las aplicaciones de las resinas de intercambio iónico como catalizadores son muy numerosas (Gelbard, 2005), mostrándose en la Figura 2.40 algunas de las más importantes para las resinas básicas fuertes intercambiadas con aniones hidroxilo.

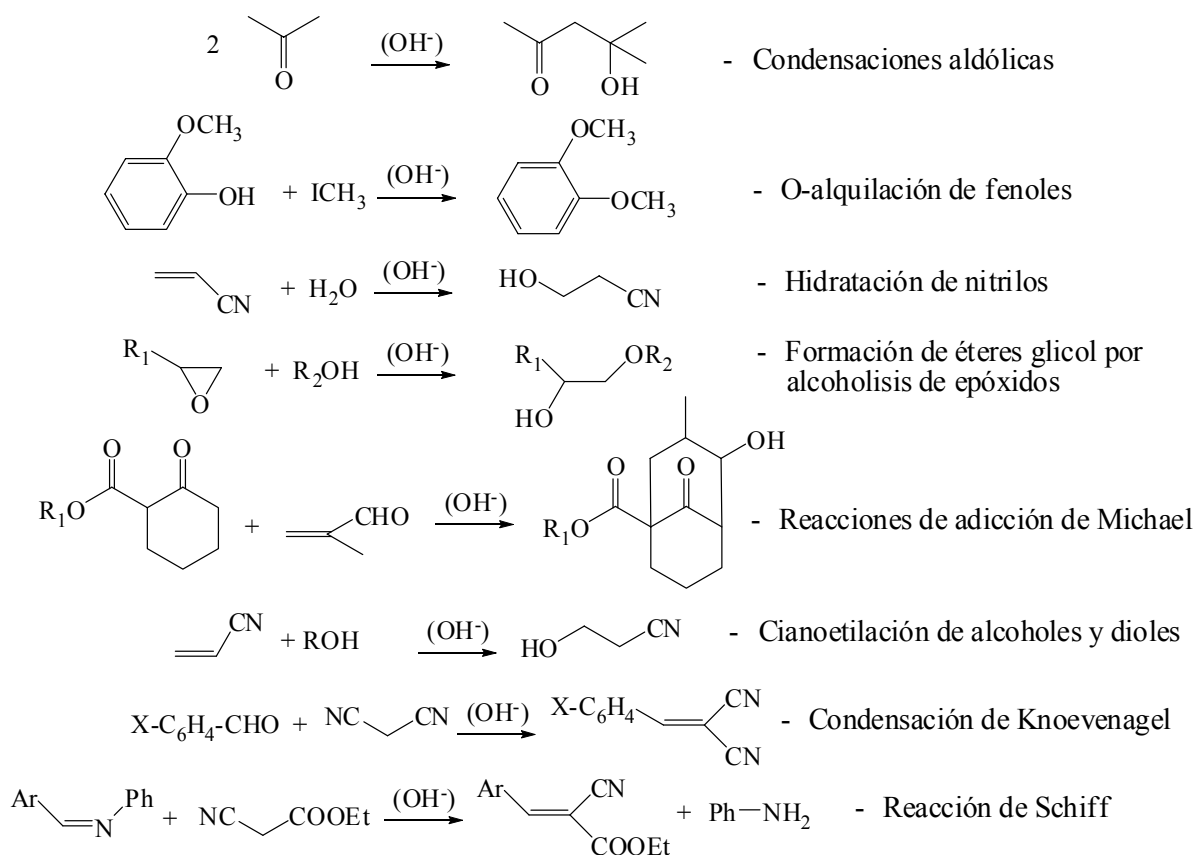


Figura 2.40. Aplicaciones de las resinas de intercambio iónico con grupos hidroxilo.

2.5. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

En los apartados anteriores se ha puesto de manifiesto la importancia de las reacciones de epoxidación de alquenos por la gran versatilidad sintética de los epóxidos, así como la posible utilidad de algunos de los monoepóxidos de los terpenos seleccionados en este trabajo.

La presente investigación se centra en el desarrollo de una metodología experimental, dentro de los parámetros de la “Química Verde” y mediante procesos adecuados desde el punto de vista medioambiental, para la síntesis mediante catálisis heterogénea de monoepóxidos de diversos terpenos (carvona, limoneno, terpinoleno, α -terpineno y γ -terpineno). Estos sustratos se han elegido con el objeto de estudiar la influencia de los grupos sustituyentes atrayentes de electrones (grupo cetónico α,β -insaturado de la carvona) frente a los dadores (grupos alquilo), así como la posición de los dos dobles enlaces en la estructura de dichos terpenos. Esta metodología incluye la utilización de peróxido de hidrógeno como oxidante, debido a que su único subproducto es el agua, y disolventes no organohalogenados, ya que éstos son muy contaminantes. Asimismo, la investigación se ha realizado teniendo especial interés en la regioselectividad de la reacción hacia cada uno de los dos posibles monoepóxidos de cada terpeno, la estabilidad de los catalizadores, y su reutilización, así como su regeneración cuando sea necesaria.

Después de una intensa búsqueda bibliográfica se ha decidido estudiar tres sistemas catalíticos con diferentes características: titanosilicatos con características ácidas de Lewis (los zeotipos TS-1 y Ti-Beta, y xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$), ácidas de Brønsted (alúminas ácida, básica y neutra) o con carácter básico (NaOH, hidrotalcitas de Mg y Al, y la resina Amberlita IRA-900 intercambiada con aniones hidroxilo).

El gran número de estudios relacionados con la actividad catalítica del Ti sustituido isomórficamente en diferentes matrices silíceas ha demostrado que este tipo de materiales son catalizadores eficaces y estables en la epoxidación de alquenos con peróxido de hidrógeno. Por ello, se ha decidido estudiar la actividad catalítica de este tipo de materiales en la epoxidación regioselectiva de los terpenos seleccionados en este trabajo. Este estudio se ha centrado en la síntesis y caracterización de xerogeles amorfos y mesoporosos, y de los zeotipos TS-1 y Ti-Beta, así como en la reutilización de los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ de mayor actividad.

La elección de las alúminas como catalizadores se fundamenta en que son materiales comerciales de bajo coste, y sobre todo, en que al no poseer metales soportados, no

existe la posibilidad de lixiviación de especies activas a la disolución, que es el mayor problema al que se enfrentan los investigadores en catálisis heterogénea con catalizadores metálicos soportados (W, V, Mo, Re, Ti,...). Por ello, la mayor parte de la presente investigación se ha centrado en el estudio de la capacidad catalítica de una serie de alúminas de transición con estructura tipo-gamma y diferente acidez superficial (básica, neutra y ácida). El estudio de las alúminas se ha dividido en dos partes según las condiciones en las que se han realizado los ensayos catalíticos:

- Reacciones a presión atmosférica, donde se ha seleccionado la acidez o basicidad superficial más adecuada, junto con el estudio de la influencia de las variables de reacción, su carácter heterogéneo como catalizador, así como un exhaustivo estudio de su reutilización y posterior regeneración. Las variables de reacción estudiadas han sido: el disolvente empleado, la presencia de oxígeno atmosférico, la adición de desecantes, la carga del catalizador, y el efecto de la dosificación del oxidante.

- Reacciones a temperatura y presión elevadas, donde se han estudiado diferentes condiciones de reacción (temperatura, presión, agitación, presencia de agua, carga de catalizador, relación oxidante/sustrato y concentración de reactivos) con el objetivo de aumentar el rendimiento hacia los monoepóxidos de los diferentes sustratos.

Por otro lado, con objetivo de aplicar los principios de la Química Verde a la epoxidación de alquenos deficientes de electrones, se ha estudiado la epoxidación de carvona con catalizadores básicos y peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

La elección de la resina aniónica Amberlita IRA-900 intercambiada con grupos hidroxilo como el principal catalizador básico estudiado, responde a la escasa atención que poseen este tipo de materiales en la epoxidación de alquenos deficientes de electrones, aunque sí se han encontrado estudios referentes a la utilización de dichas resinas aniónicas con carácter básico fuerte en otras reacciones orgánicas. Con este catalizador se han estudiado diversas variables de reacción (disolvente, temperatura, velocidad de agitación, carga de catalizador, dosificación del oxidante y relación oxidante/sustrato), su carácter heterogéneo como catalizador, así como su reutilización y posterior regeneración. Con fines comparativos, se ha estudiado la actividad como catalizador del hidróxido sódico (catálisis homogénea), y los óxidos mixtos obtenidos tras la calcinación de una serie de hidrotalcitas de aluminio y magnesio.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES Y PRODUCTOS

Los productos empleados, así como su pureza y la empresa suministradora se enumeran en el Apéndice 7.1.

3.2. INSTALACIONES EXPERIMENTALES

3.2.1. Reactor de síntesis de zeotipos

La síntesis de los zeotipos con titanio incorporado en su estructura utilizados en la presente investigación (TS-1 y Ti-Beta), se ha llevado a cabo en un autoclave cilíndrico de acero inoxidable, cuyo esquema se muestra en la Figura 3.1.

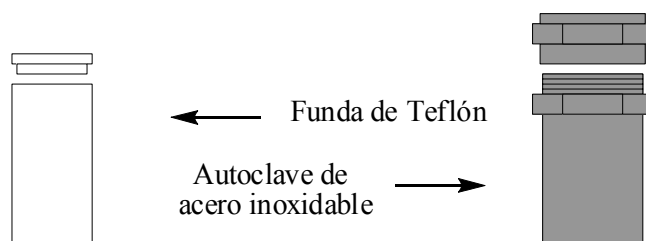


Figura 3.1. Esquema de los reactores utilizados para la síntesis hidrotérmica de zeotipos.

En el interior del autoclave se coloca una funda de Teflón, de 26 mm de diámetro interno, 61.5 mm de altura y 3.5 mm de espesor, con un tapón de 10 mm de grosor.

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

3.2.2. Reactores para ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se han desarrollado en tres sistemas experimentales diferentes que se ajustaban a las necesidades de cada tipo de reacción o catalizador. A continuación se describen detalladamente cada uno de estos tres sistemas:

i) Instalación a presión atmosférica con agitación magnética

Los experimentos catalíticos realizados a presión atmosférica se han llevado a cabo en una instalación análoga a la esquematizada en la Figura 3.2. Esta instalación consta de tres partes:

- Sistema de reacción: Constituido por cuatro matraces esféricos de vidrio de 100 ml de capacidad con dos bocas esmeriladas, una de ellas para la colocación de un refrigerante a reflujo y la otra, para la toma de muestras mediante una pipeta. Esta segunda se mantiene cerrada con un tapón de vidrio durante el resto del ensayo.

- Sistema de calefacción: Consiste en un baño de metacrilato (0.3 x 0.55 x 0.16 m), lleno de aceite de silicona como fluido calefactor. Un termostato fueraborda (modelo Tectron 200 de la marca Selecta) permite alcanzar, homogeneizar y estabilizar la temperatura del baño que se mide con un termómetro.

- Sistema de agitación: El baño de silicona se sitúa sobre una placa magnética agitadora múltiple (modelo Multimatic-5S de la marca Selecta), que regula de forma independiente la velocidad de agitación de cada reactor, aunque no dispone de escala graduada que permita controlar la agitación empleada.

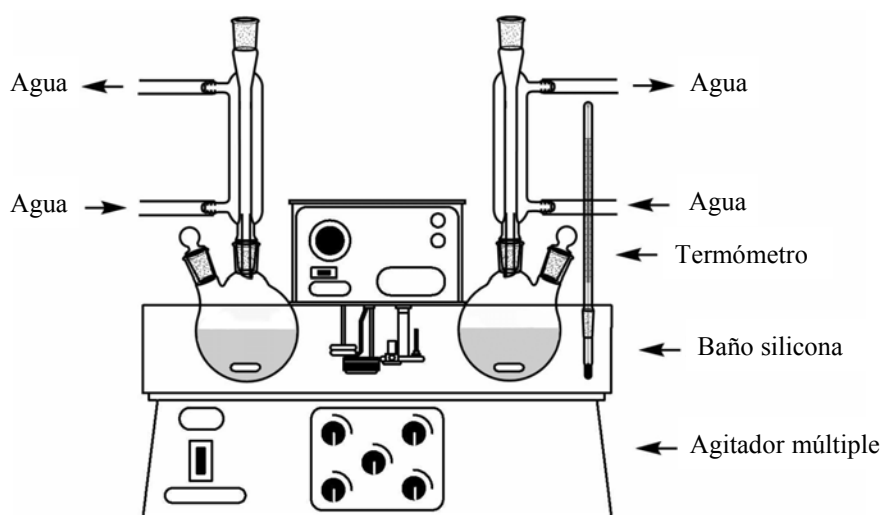


Figura 3.2. Instalación para ensayos catalíticos a presión atmosférica con agitación magnética.

ii) Instalación a presión atmosférica con agitación orbital

Debido a la fragilidad de las perlas de la resina Amberlita IRA-900, que se rompían y se convertían en polvo por la fuerza de la agitación magnética, con este catalizador se utilizó un sistema experimental LabMate 4x4 Organic Synthesizer de Advanced ChemTech (Figura 3.3) con agitación orbital en el que se pueden situar hasta 16 reactores de Teflón, con 40 ml de capacidad cada uno. Dichos reactores contienen un filtro en su base, que permite separar el catalizador sólido de la mezcla líquida de reacción mediante la aplicación de vacío. La tapa de cada reactor posee dos septa, sirviendo uno para recircular el poco líquido que pueda perderse a través del filtro por la acción de la gravedad, mientras que el otro se utiliza para extraer muestra con la ayuda de una jeringa.



Figura 3.3. Instalación para ensayos catalíticos a presión atmosférica con agitación orbital.

El sistema de 16 reactores se divide en cuatro zonas, que pueden calentarse de forma independiente, con lo que se pueden llevar a cabo ensayos catalíticos a cuatro temperaturas diferentes. El sistema de agitación orbital es único para todos los reactores. Esta instalación con agitación orbital se utilizó también con los demás catalizadores básicos, con fines comparativos.

iii) Instalación a presión superior a la atmosférica

Los ensayos catalíticos a presiones elevadas se llevaron a cabo en un autoclave agitado Autoclave Engineers, modelo 100 ml EZE-SEAL, construido en acero inoxidable 316 (Figura 3.4).

Para evitar la descomposición del peróxido de hidrógeno y posibles reacciones secundarias catalizadas por el acero, el reactor se encuentra recubierto interiormente por una funda cilíndrica de Teflón de 50 ml de capacidad. Las características principales del sistema son:

- Agitación de tipo magnético controlada mediante un tacómetro (FEMA Electrónica S.A., modelo TF-100). La velocidad máxima de agitación es de 3000 r.p.m. y el agitador de dos palas empleado es de Teflón.
- Calefacción mediante camisa cerámica.
- Dos válvulas, una para la entrada de N_2 con el objetivo de aumentar la presión del sistema, medida con un manómetro, y la otra para despresurizar el reactor una vez finalizado el ensayo catalítico.
- Disco de rotura tarado a 236 atm (a 22°C).
- Alarma de presión (presión máxima admisible: 50 atm).

La medida y control de la temperatura se realiza mediante dos termopares tipo K. Uno de ellos, con revestimiento de Teflón, mide la temperatura en el interior del reactor, mientras que el otro (de bayoneta) mide la de la camisa. El primero está conectado a una unidad de control de temperatura programable de acción proporcional, integral y derivativa (PID). El segundo, conectado a la camisa, así como un transductor de presión que toma la presión en el interior del autoclave, están conectados a las correspondientes alarmas de presión y temperatura.

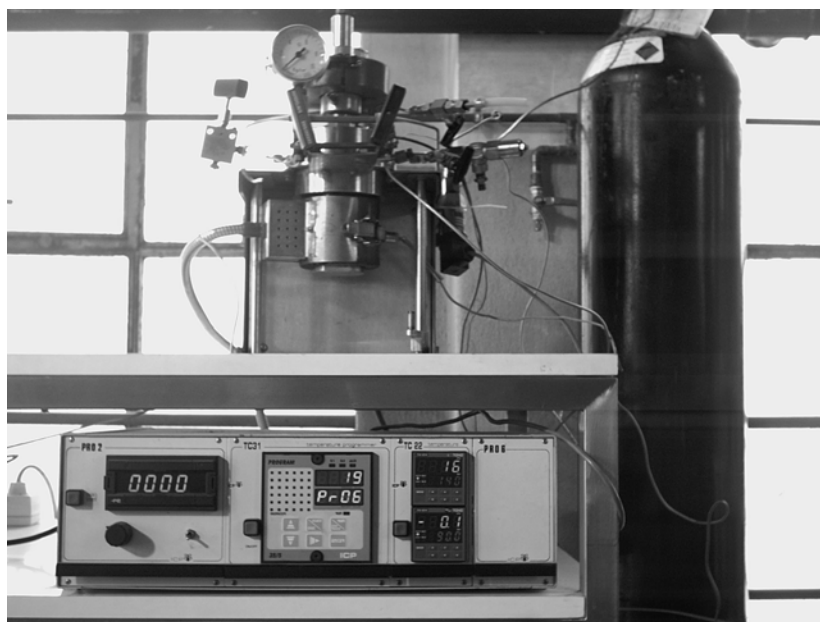


Figura 3.4. Instalación para ensayos catalíticos a temperatura y presión elevadas.

3.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

En la presente investigación, se ha estudiado la actividad catalítica de una serie de materiales, tanto comerciales como sintetizados en el laboratorio, cuya preparación se describe a continuación:

3.3.1. Síntesis de catalizadores con titanio

Se han utilizado procedimientos habituales y descritos en bibliografía para la preparación de los materiales silíceos con titanio en su estructura:

i) Xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ calcinados

Los xerogeles amorfos de sílice y titanio, se sintetizaron mediante el método sol-gel (Uguina y col., 1994), cuyo procedimiento se describe a continuación:

En un vaso de precipitados de 100 ml se agrega 20.8 g (100 mmol) de tetraetilortosilicato (TEOS) con 7.2 ml de HCl 0.05 M (400 mmol H_2O y 0.36 mmol de HCl), manteniendo en agitación la mezcla hasta la hidrólisis del TEOS, unos 45 minutos. La completa hidrólisis del TEOS se aprecia a simple vista por la desaparición de las dos fases líquidas iniciales para obtener una sola fase líquida transparente. Posteriormente, la mezcla se enfría a 0°C mediante un baño de hielo, manteniendo la agitación durante 20 min. Mientras tanto, se prepara una disolución con la fuente de Ti, tetrabutóxido de

titanio (TNBT), en isopropanol (relación másica TNBT/i-PrOH = 0.14). La disolución de TNBT se enfría también a 0°C, manteniéndola bajo agitación durante 15 min, y a continuación, se añade gota a gota sobre el TEOS hidrolizado, manteniendo la agitación a 0°C otros 20 minutos.

Finalmente, la mezcla se deja agitando fuera del baño de hielo hasta que alcance la temperatura ambiente y se gelifica añadiendo muy lentamente unas gotas de una disolución acuosa 1 M de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH). El sólido obtenido (cogel) se seca a 110°C durante una noche, y el xerogel resultante se muele y tamiza (luz de 0.104 mm). Por último, se calcina a 550°C durante 6 horas, con una rampa de 2°C/min.

ii) Xerogeles SiO₂-TiO₂ silanizados

En la presente investigación, se ha empleado el clorotrimetilsilano (CTMS) como agente silanizante, realizándose la síntesis de estos materiales en dos etapas (Sotelo y col., 1999; Van Grieken y col., 2000):

- Preparación de los xerogeles SiO₂-TiO₂ de partida

Este procedimiento parte de un cogel de SiO₂-TiO₂ (ver apartado anterior) que se muele hasta obtener un polvo fino inmediatamente después de la gelificación o pasadas 48 horas (envejecimiento). A continuación, se lava primero con etanol absoluto y posteriormente con n-hexano para eliminar el agua y otras especies que pudieran reaccionar con el agente silanizante. Finalmente, se seca a vacío y a temperatura ambiente.

- Proceso de silanización superficial

El proceso de silanización debe realizarse en atmósfera de nitrógeno, debido a que el agente silanizante reacciona con la humedad ambiental. Para ello, el sólido se introduce en un matraz esférico de tres bocas de 250 ml, mezclándose con 150 ml de n-hexano. En la boca superior del matraz se sitúa un refrigerante que se tapona y, las otras dos, permiten que una corriente de nitrógeno burbujee en el n-hexano y circule a través del matraz a muy bajo caudal, Figura 3.5. La corriente de nitrógeno se mantiene durante 30 min, para asegurar que todo el oxígeno y la humedad hayan sido desplazados fuera del matraz. A continuación, se añaden 2.9 ml del agente silanizante, clorotrimetilsilano (relación molar CTMS/SiO₂ = 0.23), y se calienta la mezcla a 70°C durante 45 min,

manteniendo una agitación vigorosa. Después se deja enfriar y se filtra a vacío, lavándose el sólido con n-hexano para eliminar los restos de CTMS no reaccionado, que por último, se seca a 110°C durante una noche.

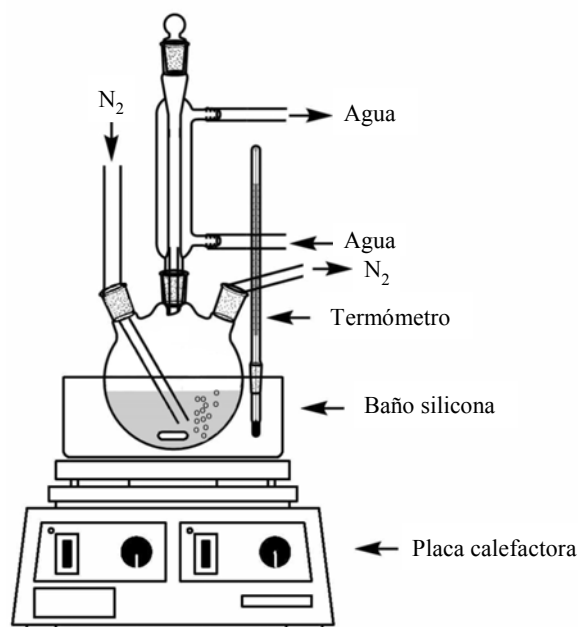


Figura 3.5. Montaje experimental empleado en la silanización de xerogeles SiO₂-TiO₂.

iii) Zeotipo TS-1

La síntesis del zeotipo TS-1 se ha llevado a cabo por el método de impregnación a humedad incipiente de xerogeles SiO₂-TiO₂ preparados por el método sol-gel (Uguina y col., 1994, 1995a y 1995b; Serrano y col., 1995), cuyo procedimiento se describe a continuación:

En la funda de Teflón de cada reactor se cargan 2 g del xerogel SiO₂-TiO₂ (ver apartado 3.3.1.i) y se impregnan con 3.2 g de una disolución acuosa de TPAOH 1 M, actuando este compuesto como patrón de la estructura cristalina del zeotipo. Se utiliza una relación másica TPAOH/xerogel = 1.6 para alcanzar la denominada humedad incipiente (el líquido añadido es suficiente para mojar completamente la masa del xerogel). Se tapa la funda de Teflón y se introduce en el reactor que se cierra y se calienta en estufa a 170°C, permaneciendo en condiciones estáticas y presión autógena durante 24 horas para la cristalización del TS-1. Finalmente, el sólido obtenido se lava y centrifuga varias veces con agua desionizada, se seca a 110°C durante una noche y se calcina a 550°C durante 5 horas con una rampa de 5°C/min.

iv) Zeotipo Ti-Beta

La síntesis del zeotipo Ti-Beta libre de aluminio, se ha realizado en las siguientes etapas (Blasco y col., 1996 y 1998).

- Preparación del gel de partida

En un vaso de precipitados de 250 ml se añaden 31.72 g (152 mmol) de TEOS, 35.1 g (83 mmol) de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) al 35% y 0.82 g de agua desionizada. La mezcla se mantiene en agitación vigorosa durante 30 min a temperatura ambiente, para completar la hidrólisis del TEOS. Después de este periodo y sin parar la agitación, se enfría a 0°C con un baño de hielo durante 15 min, posteriormente, se añade gota a gota una disolución formada por 1.04 g (3.06 mmol) de TNBT en 2.08 g de isopropanol, y finalmente se añade también gota a gota 6.29 g (61 mmol) de H₂O₂ al 33% en agua. La mezcla obtenida se calienta a 50°C hasta evaporar completamente el etanol, isopropanol y agua (<> pérdida de peso de 35.13 g). Por último, se para la agitación y se añade gota a gota 3.48 g de HF al 48%. Durante este proceso la mezcla sólida se remueve para que el sólido absorba bien el HF y se obtenga un polvo homogéneo amarillento que finalmente se muele.

- Cristalización hidrotérmica

Se cargan 6.8 g del gel preparado anteriormente en los mismos reactores utilizados para la síntesis del zeotipo TS-1, y se calientan en estufa a 140°C durante 10 días. El sólido obtenido se lava y centrifuga con agua desionizada varias veces, se seca a 110°C durante una noche y por último se calcina a 550°C durante 6 horas, con una rampa de temperatura de 2°C/min.

3.3.2. Acondicionamiento e intercambio de la Amberlita IRA-900

La resina aniónica comercial Amberlita IRA-900 se adquiere en forma cloruro, siendo preciso tratarla antes de su utilización como catalizador básico. El procedimiento utilizado consta de dos etapas que se describen a continuación:

- Limpieza de la resina

Con el objetivo de limpiar la resina, ésta se pone en contacto con metanol a ebullición en un extractor tipo Soxhlet, Figura 3.6. En un matraz de 250 ml se introducen

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

150 ml de metanol con unos trozos de porcelana para favorecer la ebullición. Acoplado a dicho matraz se coloca el extractor Soxhlet en cuyo interior se introdujo un cartucho de celulosa con 30 g de resina, y encima un refrigerante a reflujo. El metanol se lleva a ebullición y se mantiene durante seis horas, posteriormente se deja secar la resina al aire antes de proceder al intercambio aniónico. Durante este proceso la resina perdió un 55% de masa debido a su alto contenido en humedad, en torno al 60% según las especificaciones del fabricante.

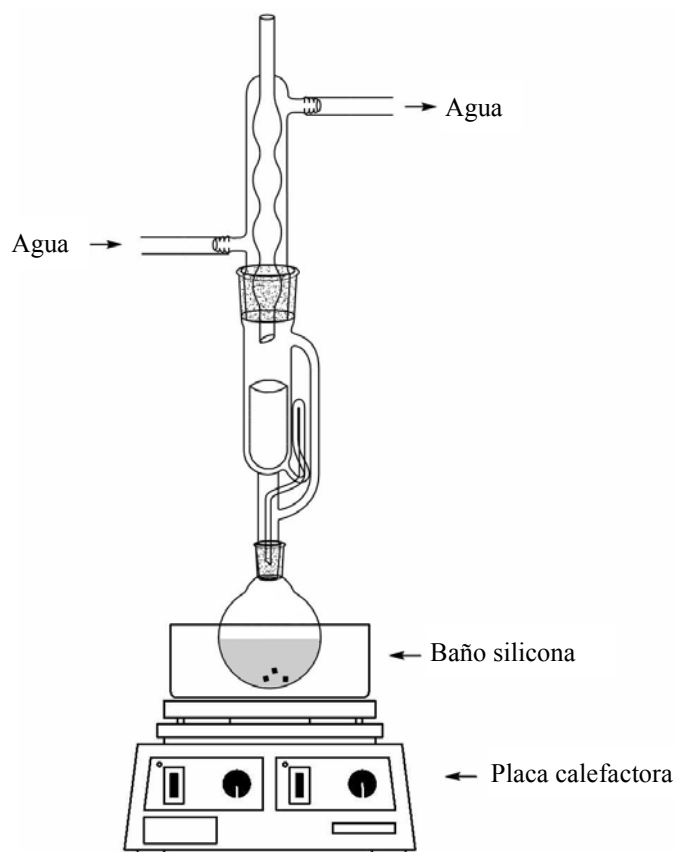


Figura 3.6. Montaje experimental empleado en la limpieza de la resina Amberlita IRA-900.

- Intercambio iónico con NaOH

Con objeto de dotar de carácter básico a la resina, se realiza el intercambio iónico de sus aniones cloruro por aniones hidroxilo haciendo pasar 3.5 l de NaOH 0.5 M por una columna con 44 g de resina seca en su interior (durante unas 2 horas). A continuación, se lava la resina con agua destilada y desionizada hasta pH neutro. Se repitió el intercambio y posterior lavado una segunda vez. La resina en forma OH se seca a temperatura ambiente y se guarda hasta su posterior uso.

3.3.3. Tratamientos térmicos

Las alúminas comerciales (básica, neutra y ácida) utilizadas en este trabajo, se han sometido a un secado a 110°C durante una noche antes de ser utilizadas como catalizador, con el objetivo de eliminar la humedad adsorbida.

Las hidrotalcitas comerciales (con diferente relación másica Mg:Al) se calcinan, con el objetivo de activarlas y aumentar su carácter básico. La calcinación se realiza en una mufla (modelo 7800 de la marca Comatec), a una temperatura de 500°C durante 6 h con una rampa de 2°C/min.

3.4. EXPERIMENTOS CATALÍTICOS

Todos los reactivos empleados en la presente investigación son comerciales, y se han utilizado sin ningún proceso de purificación posterior, excepto la disolución de H₂O₂ anhidro en acetato de etilo seco, que se prepara de la siguiente manera:

En un embudo de decantación de 250 ml se vierten 100 ml de acetato de etilo seco y 100 ml de H₂O₂ acuoso al 50%. Se agita vigorosamente para favorecer la mezcla y se elimina la fase acuosa por la parte inferior del embudo. Para eliminar el agua que queda en la fase orgánica, se añade un desecante (10 g de sulfato sódico anhidro), que forma una nueva fase acuosa que se vuelve a eliminar por decantación. A continuación, se sustituye el desecante por otro nuevo, para que se elimine la mayor cantidad de agua posible, y finalmente, la disolución libre de desecante se guarda en una botella de color ámbar. La concentración de H₂O₂ (en torno al 10% en peso) se determina por colorimetría, técnica que se describe más adelante (apartado 3.4.3.ii).

3.4.1. Ensayos a presión atmosférica

i) Reactores con agitación magnética

En un experimento tipo, Tabla 3.1, se añaden al reactor el sustrato, el oxidante y el disolvente en las proporciones deseadas para, a continuación, añadir el catalizador necesario para mantener la relación molar sustrato/Ti (en caso de los materiales silíceos con Ti la masa de catalizador varía con cada material) o sustrato:Al₂O₃ prefijados, momento que se toma como inicio de la reacción. El reactor se introduce en el baño de silicona que se encuentra a la temperatura de trabajo, se coloca el refrigerante a reflujo y

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

se conecta el sistema de agitación. A intervalos de tiempo prefijados se tomarán muestras de 0.18 ml para su análisis.

Tabla 3.1. Mezclas de reacción para la instalación a presión atmosférica y agitación magnética.

Exp.	Sustrato mmol	H ₂ O ₂ (mmol)		Disolvente (ml)		Catalizador (g)
		acuoso 33%	anhidro 10% ^a	CH ₃ CN	AcOEt	
ET01 (Tabla 7.9)	10	10	---	36.7	---	0.357 ^b
EA01 (Tabla 7.16)	10	---	20	---	30.3	0.254 ^c

^a H₂O₂ anhidro en acetato de etilo seco. ^b Materiales silíceos con Ti, relación molar sustrato/Ti = 100.

^c Alúmina, relación molar sustrato:H₂O₂:Al₂O₃ = 4:8:1.

ii) Reactor múltiple con agitación orbital

En un experimento tipo, Tabla 3.2, se añade el sustrato (carvona), el oxidante y el disolvente en un vial de 38 ml de capacidad. La mezcla se precalienta a la temperatura de reacción, y se añade al reactor de Teflón donde se encuentra el catalizador en el caso de los ensayos catalíticos heterogéneos o se añade el volumen de una disolución acuosa de NaOH necesario para mantener la relación carvona/NaOH deseada. Se cierra la tapa del reactor y se conecta el sistema de recirculación y de agitación. A intervalos de tiempo prefijados se tomarán muestras de 0.18 ml para su análisis.

Tabla 3.2. Mezclas de reacción para la instalación a presión atmosférica y agitación orbital.

Exp.	Sustrato (mmol)	H ₂ O ₂ (mmol)		Disolvente (ml)		Catalizador	
		acuoso 33%	acuoso 50%	MeOH	Agua	(ml)	(g)
EB10 (Tabla 7.62)	7	28	---	23.6	---	1 ^b	---
EB07 (Tabla 7.61)	7	28	---	23.6	---	---	0.316 ^d
EB01 (Tabla 7.59)	7	---	28	23.6	1 ^a	0.55 ^c	---

^a Se añade agua para mantener la misma proporción de agua en todos los ensayos. ^b Volumen de la resina básica en lecho húmedo. ^c Volumen de una disolución acuosa de NaOH 0.5 M. ^d Masa de hidrotalcita calcinada.

3.4.2. Ensayos a temperatura y presión elevadas

Para un experimento tipo (Exp. EP01, Tabla 7.45), en la funda de Teflón del reactor, se añade el sustrato (7 mmol), el oxidante (14 mmol de H₂O₂ anhidro al 10% peso en acetato de etilo seco), y el disolvente (21.6 ml de acetato de etilo seco) y por último se añade el catalizador necesario para mantener la relación molar sustrato:H₂O₂:Al₂O₃ igual a 4:8:1 (0.178 g de Al₂O₃).

Se coloca el agitador de palas dentro de la funda de Teflón y se cierra con la correspondiente tapa roscada. Se pone una junta de Viton en la parte superior del reactor

y se acopla a la tapa. Dicha tapa se sujeta con seis tornillos, que se aprietan manualmente, y posteriormente con una llave dinamométrica. Una vez el reactor se encuentre cerrado, se abre la llave de paso del nitrógeno hasta que la presión alcance el valor deseado, purgándose varias veces con nitrógeno para eliminar la humedad y el oxígeno. Alcanzada la presión deseada, se coloca la camisa cerámica alrededor del reactor, junto con el termopar que mide la temperatura.

A continuación, se enciende el controlador y se pone en funcionamiento el programa de temperatura deseado, que consta de una rápida rampa de subida hasta la temperatura de reacción, manteniendo dicha temperatura hasta el final del experimento. Después, se enciende el sistema de agitación de palas seleccionándose la velocidad de agitación elegida.

Una vez concluido el experimento, se deja enfriar el reactor antes de abrirlo, para evitar que el repentino cambio de presión volatilice la mezcla. Para ayudar a este enfriamiento, se quita con cuidado la camisa cerámica y se pone el reactor en un baño de hielo.

Una vez en reactor se haya enfriado a 15°C, se abre la válvula de salida de gases, reduciendo de forma lenta la presión. Se abre el autoclave y se toma una muestra de la mezcla líquida de reacción para ser analizada.

3.4.3. Análisis de los reactivos y productos

i) Cromatografía de gases y espectrometría de masas (CG/EM)

El análisis de las mezclas de reacción se ha realizado en un cromatógrafo de gases marca Agilent 6890N. La columna utilizada fue la DB-23 (longitud 30 m, diámetro interno 0.25 mm y película 0.25 μm), que posee una fase activa (50%-cianopropil)-metilpolisiloxano, fabricada por J&W Scientific. El cromatógrafo de gases se encuentra conectado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N, que se emplea como detector. Las condiciones de análisis varían según el sustrato empleado en la reacción. En la Figura 3.7 se muestra una fotografía del equipo de análisis CG/EM empleado.



Figura 3.7. Cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas utilizado en este trabajo.

La concentración de sustratos y productos se ha estimado con una recta de calibrado que relaciona área de sustrato/área de patrón interno de los picos cromatográficos con concentración de sustrato/concentración de patrón interno. Se ha empleado ciclohexanona como patrón interno, la cuál se añadía después de coger la muestra para amortiguar las variaciones del área de pico para una misma concentración (McNair y col., 1998; Fowlis, 1995). En la Figura 3.8 se muestra un cromatograma típico obtenido en un ensayo de epoxidación de carvona con un catalizador básico. Se aprecian cuatro picos: la ciclohexanona utilizada como patrón interno (2.14 min), la carvona (4.23 min), y dos productos de reacción que son los isómeros trans (4.96 min) y cis (5.52 min) del 5,6-epóxido de carvona. El espectrómetro de masas, que actúa como detector, se mantiene apagado en los instantes iniciales de cada análisis. Con ello, se consigue que el pico del disolvente no sea detectado, ya que se produciría la saturación de la señal por su alta concentración. Esta saturación puede producir un excesivo desgaste del filamento encargado de producir la ionización de la muestra.

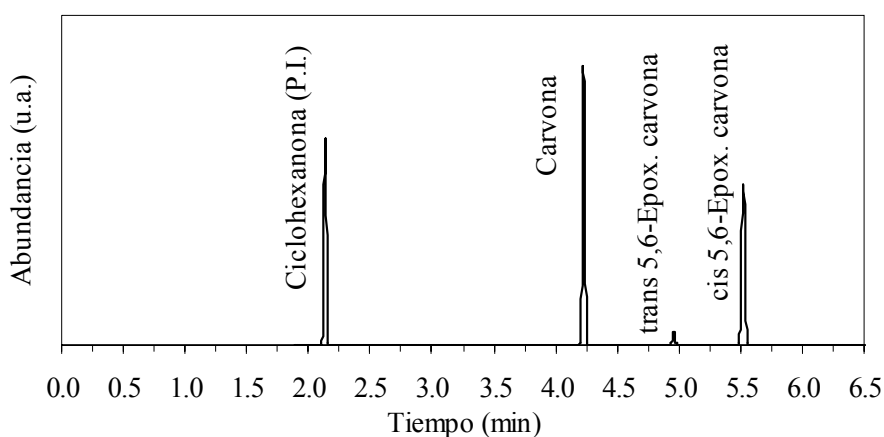


Figura 3.8. Cromatograma típico obtenido en la epoxidación de carvona con catalizadores básicos.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La identificación de los productos de reacción se realizó por comparación de los espectros de masas obtenidos con los proporcionados por la base de datos del sistema. En el caso de los epóxidos cuyos espectros no se encontraban en dicha base de datos, se procedió a su identificación por la resolución de su espectro de masas (Barker, 1999; McLafferty y col., 1992; Porter y col., 1971).

A modo de ejemplo, en la Figura 3.9 se muestra el espectro de masas de uno de los productos identificados durante la realización de este trabajo, concretamente el 8,9-epóxido de limoneno, junto con su determinación estructural a partir de la ruptura de la molécula y los fragmentos mas importantes que se producen durante su análisis por espectrometría de masas, Figura 3.10.

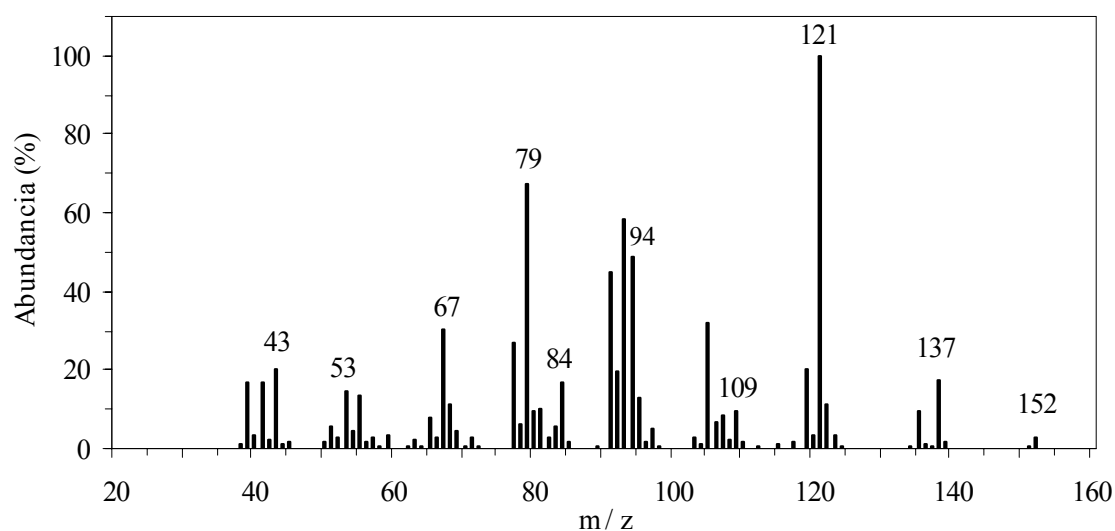


Figura 3.9. Espectro de masas del 8,9-epóxido de limoneno.

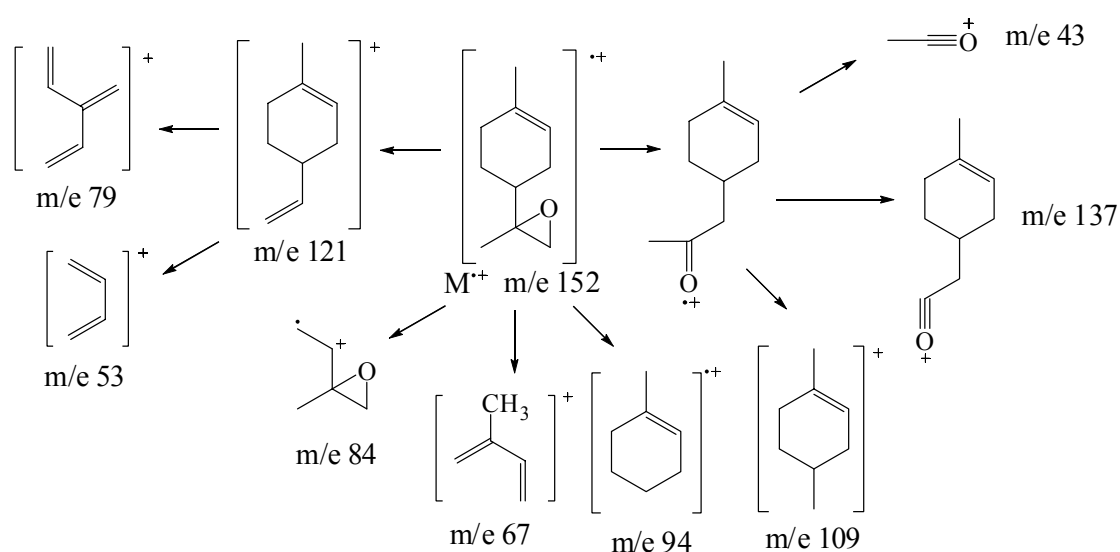


Figura 3.10. Determinación estructural del 8,9-epóxido de limoneno a través de los fragmentos más importantes surgidos durante su análisis por espectrometría de masas.

ii) Determinación de la concentración de H_2O_2 por colorimetría

Este método consiste en hacer reaccionar el H_2O_2 de una mezcla con TiOSO_4 para producir un complejo peroxo de color amarillo. La mezcla se analiza por espectrofotometría UV-Vis, y la absorbancia obtenida se compara con una curva de calibrado. Este método es apropiado para la determinación de mezclas acuosas de peróxido de hidrógeno con concentraciones por debajo de $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, o mayores con la debida dilución.

La formación del complejo peroxo-titanio es específica para el peróxido de hidrógeno, las reacciones que implican la formación de este complejo son:



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

La absorbancia del complejo peroxo se ha determinado en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2401 a una longitud de onda fija de 410 nm. La concentración se ha obtenido mediante la comparación con una curva de calibrado (Figura 3.11) realizada con muestras preparadas por dilución con agua a partir de una disolución comercial de H_2O_2 acuoso al 33%.

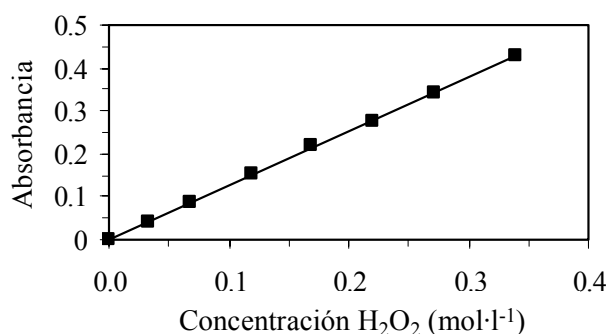


Figura 3.11. Calibrado típico para obtener la concentración de H_2O_2 en una muestra.

El procedimiento para realizar las valoraciones de H_2O_2 se describe a continuación:

- Preparación de la disolución con el complejo de titanio

En un vaso de precipitados de 100 ml se mezclan 7.3 g de TiOSO_4 al 15% con 32 g de H_2SO_4 al 98% y se añaden 4 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Se mantiene en agitación hasta la

completa disolución del sulfato amónico, y posteriormente se vierte lentamente sobre 75 ml de agua, para evitar que se produzca un excesivo calentamiento de la mezcla provocado por la disolución del ácido sulfúrico en agua.

- Preparación de la muestra a analizar

En un matraz aforado de 10 ml se vierten 0.18 ml de la muestra con H_2O_2 , 2 ml de propanol (para homogeneizar la mezcla, debido a que el acetato de etilo, utilizado como disolvente en algunas reacciones, es inmiscible con el agua), y se enrasa hasta 10 ml con agua destilada. Posteriormente, se toma 1 ml de la disolución anterior y se vierte en otro matraz aforado de 10 ml, añadiéndose 0.180 ml de la disolución del complejo de titanio y se afora a 10 ml con agua. En este momento la mezcla adquirirá un color amarillento, siendo más intenso este color cuanto mayor sea la concentración de H_2O_2 en la muestra.

- Medición de absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis

Se deja reposar la mezcla unos minutos para completar la reacción, y a continuación se mide la absorbancia de la mezcla a 410 nm en el espectrofotómetro UV-Vis. La concentración de H_2O_2 se determina con ayuda de una curva de calibrado.

Estas diluciones están diseñadas para medir mezclas con concentraciones de H_2O_2 inferiores a 0.25 M. Con concentraciones superiores debe variarse la segunda dilución para que la absorbancia obtenida esté en el intervalo de linealidad, añadiendo un volumen inferior a un 1 ml de la primera disolución para crear la segunda.

Esta técnica también se ha utilizado para valorar las disoluciones de peróxido de hidrógeno anhidro en acetato de etilo, que se han empleado fundamentalmente con la alúmina como catalizador.

3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.5.1. Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de las fases cristalinas y la determinación del grado de cristalinidad de los materiales sintetizados y obtenidos comercialmente se han realizado mediante difracción de rayos X. Dichos análisis se llevaron a cabo en un difractómetro de polvo Siemens D5000, con radiación $K\alpha$ del Cu. Las condiciones de análisis para cada tipo de sólido se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Parámetros de los análisis de difracción de rayos X.

Material	Intervalo de barrido (2θ)	Tamaño de paso	Tiempo de contaje de paso (s)
Xerogel SiO ₂ -TiO ₂	5-50°	0.1°	1
Zeotipo TS-1	5-50°	0.05°	1
Zeotipo Ti-Beta	5-50°	0.05°	1
Hidrotalcita	5-80°	0.05°	1
Alúmina	10-80°	0.05°	1
Amberlita IRA-900	5-80°	0.05°	1

La determinación de la cristalinidad (%) del zeotipo titanio silicalita-1 (TS-1) sintetizado se realizó por comparación del área del pico a $2\theta \approx 8^\circ$, con el de un zeotipo patrón de cristalinidad conocida (silicalita TZP-9022 con 95% de cristalinidad, proporcionada por Tricat Zeolites).

3.5.2. Termogravimetría (TG)

Los análisis termogravimétricos se han realizado en una termobalanza Seiko Exstar 6000 TGA/DTA 6200, en el intervalo entre 25-700°C con una rampa de temperatura de 10°C/min, y en atmósfera de helio y aire al 50%.

3.5.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología y el tamaño medio de los cristales de los catalizadores utilizados en este trabajo se determinó por SEM en un microscopio JEOL modelo JSM-6400. Las imágenes se obtuvieron mediante un detector de electrones secundarios del tipo Evehart-Hornley, con una corriente de emisión 250 μ A producida por un filamento de wolframio y un potencial acelerador de 20 kV.

Las muestras se prepararon dispersando una pequeña porción del catalizador en acetona mediante ultrasonidos. Posteriormente, se depositan un par de gotas de la suspensión sobre un portamuestras de latón previamente lijado y limpiado con acetona en ultrasonidos, dejándose secar a temperatura ambiente durante 10 minutos. Debido a la baja conductividad eléctrica de las muestras, éstas se someten a un proceso de metalización con baño de oro, utilizando una metalizadora Balzers SCD004 Sputter Coater, durante 5 minutos, con una corriente de 20 mA a baja presión (entre 0.05-0.08 mbar).

3.5.4. Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K (método BET)

Las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K se han empleado para la determinación del área superficial específica, así como el volumen y el diámetro de poro de los catalizadores. Los análisis se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics ASAP-2010. La superficie específica se ha estimado por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller, 1938), y el volumen de microporos con el método t-plot, mientras que para la zona de mesoporos se ha utilizado el modelo BJH (Barret, Joyner y Halenda, 1951) para determinar el volumen y tamaño de los mismos.

3.5.5. Porosimetría de mercurio

Esta técnica se ha utilizado para estimar la densidad de partícula y la porosidad del principal catalizador estudiado en la presente investigación, la alúmina básica, empleándose un porosímetro de mercurio Thermo Finnigan modelo Pascal 140.

3.5.6. Resonancia magnética nuclear en estado sólido (MAS-RMN)

Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron realizados por el Servicio de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad Complutense de Madrid en un espectrómetro modelo Varian VXR-300 equipado con una sonda Jacobsen. Las condiciones de análisis se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Parámetros de los análisis MAS-RMN.

	²⁷ Al	²⁹ Si
Frecuencia del núcleo	104.26 MHz	79.49 MHz
Nº de escaneados	100000	10000
Temperatura	ambiente	ambiente
MAS velocidad de giro	5 KHz	10 KHz
Velocidad de giro de la muestra	20 Hz	20 Hz
Tiempo de adquisición	0.0262 s	0.0299 s
Referencia	Al(H ₂ O) ₆ ⁺³ acuoso, 0 ppm	Tetrametilsilano, 0 ppm

Los análisis de MAS-RMN ²⁷Al se llevaron a cabo para determinar el porcentaje y tipo de coordinación de los átomos de aluminio en las alúminas. Los espectros de MAS-RMN ²⁹Si se han empleado para determinar los diferentes entornos de los átomos de Si en los xerogeles SiO₂-TiO₂ sintetizados.

3.5.7. Fluorescencia de rayos X (FRX)

El contenido de titanio en los catalizadores silíceos sintetizados se ha determinado por fluorescencia de rayos X. Estos 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 midió 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 μm de espesor que actuaba como soporte del catalizador en estado polvo.

3.5.8. Desorción térmica programada de NH_3 (DTP)

Esta técnica permite la determinación de los centros ácidos de la superficie de los catalizadores, empleando NH_3 como molécula sonda, que se adsorbe en los centros ácidos superficiales, y cuya fortaleza depende de su temperatura de desorción. Los análisis fueron realizados en un equipo marca ThermoFinnigan modelo TPDRO serie 1100, con un reactor de cuarzo con forma tubular y un bulbo interno en donde se deposita la muestra sólida entre lana de cuarzo. La cantidad de NH_3 desorbido se registra con un detector de conductividad térmica (TCD).

Cada análisis consta de tres etapas:

- Desgasificación: El sólido se somete a una rampa de temperatura adecuada para limpiar la superficie de moléculas adsorbidas físicamente y permitir el libre acceso de las moléculas sonda a los centros activos.
- Saturación: El sólido, una vez limpia su superficie, se pone en contacto con la molécula sonda para permitir su adsorción. Posteriormente, se eliminan las moléculas adsorbidas físicamente permitiendo el paso del gas portador (He) durante un determinado tiempo a la temperatura a la que empieza la siguiente fase del análisis.
- Desorción térmica: La muestra se calienta de forma progresiva y se va registrando con el detector la cantidad de moléculas sonda desorbidas en función de la temperatura. Para evitar que la desorción de otras moléculas pueda distorsionar el análisis, se procede a la realización de un blanco de cada sólido (sin fase de saturación) en las mismas condiciones. La señal de dicho blanco se resta a la correspondiente de la muestra.

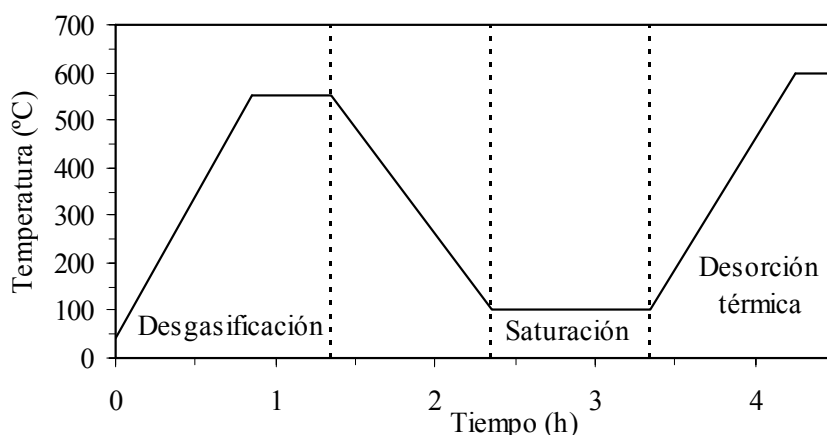


Figura 3.12. Diferentes etapas del análisis DTP en función de la temperatura.

Las diferentes etapas del análisis DTP con NH_3 como molécula sonda, para el caso de las alúminas (peso de la muestra 0.1 g), se presentan en la Figura 3.12, explicándose detalladamente a continuación:

Desgasificación: caudal de He 35 ml/min, temperatura inicial 40°C, con una rampa de 10 °C/min hasta 550 °C, y tiempo isoterma de 30 min.

Saturación: caudal de molécula sonda (NH_3) de 35 ml/min, temperatura inicial 100°C e isoterma durante 60 min, con desorción física durante 30 min.

Desorción térmica: caudal de He 35 ml/min, temperatura inicial 100°C, con una rampa de 10 °C/min hasta 600 °C, y tiempo isoterma de 30 min.

3.5.9. Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DRUV)

La espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa se ha utilizado para evaluar el estado del titanio en la superficie de los diferentes materiales síliceos preparados. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro UV-Vis Varian 1E, equipado con un accesorio de reflectancia difusa (una esfera de integración). En los espectros de reflectancia difusa se representa la función de Kubelka-Munk, $F(R)$, frente a la longitud de onda. Las condiciones de análisis se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Parámetros de los análisis DRUV.

Variable	Valor
Frecuencia de barrido	190-500 nm
Velocidad barrido	600 nm/min
Intervalo datos	1 nm
Tiempo de medida	0.1 s

3.5.10. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR y DRIFT)

Los análisis FTIR se llevaron a cabo en un espectrofotómetro ThermoNicolet 360. Las muestras a analizar se mezclan en pequeña proporción (1% en peso) con KBr, moliéndose intensamente hasta obtener un polvo fino. Posteriormente, el polvo se somete a una presión de 10 kP/cm^2 durante 1 min para formar una pastilla. Los espectros se obtienen con una resolución de 4 cm^{-1} y un número de escaneados de 64, barriendo la zona comprendida entre 400 y 4000 cm^{-1} .

Para obtener los espectros en la zona de las vibraciones de tensión de los grupos hidroxilo de la alúmina ($3200\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$) se necesitó la utilización de un accesorio de reflectancia difusa (DRIFT) marca Spectratech con una cámara catalítica de vacío y alta temperatura. El montaje experimental empleado, tanto para hacer análisis en atmósfera inerte de N_2 como para realizarlas a vacío, se muestra en la Figura 3.13.

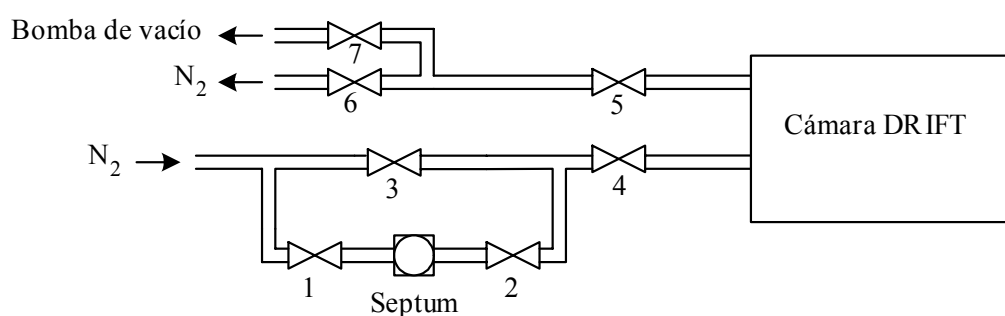


Figura 3.13. Esquema de la instalación experimental empleada para realizar análisis DRIFT.

La muestra a analizar, una vez molida, se introduce pura en el portamuestras de la cámara catalítica, que posee unas ventanas de KBr. Una vez cerrada dicha cámara, la muestra se somete a vacío con la ayuda de una bomba de vacío, para ello se abren las válvulas 5 y 7 del montaje experimental, y se cierran las válvulas 4 y 6. A continuación, la muestra se deshidrata a 400°C durante 1 hora y, posteriormente, se enfría hasta temperatura ambiente. Los espectros se obtienen con una resolución de 4 cm^{-1} y un número de escaneados de 64, barriendo la zona comprendida entre 3200 y 3800 cm^{-1} , y corrigiendo la señal con la línea base.

El estudio de la naturaleza de los grupos hidroxilo también ha requerido la utilización de una molécula sonda, en concreto la piridina, que por su carácter básico, permite distinguir los centros ácidos de Lewis y Brönsted de las alúminas. Para los análisis, la muestra se mezcla en pequeña proporción (2% en peso) con KBr, moliéndose intensamente hasta obtener un polvo fino, y se introduce en el portamuestras de la cámara catalítica. Una vez cerrada dicha cámara, se hace pasar una corriente de N_2 a

través de la muestra (presión de la botella de gases de 1.5 atm) y se calienta la alúmina para deshidratarla durante 1 hora a 400°C (válvulas 3, 4, 5 y 6 abiertas mientras se mantienen cerradas las demás), y se deja enfriar. Alcanzada la temperatura ambiente, se añaden 100 µl de piridina a través del septum del by-pass, que es arrastrada por la corriente de N₂ hacia la muestra (se cierra la válvula 3 y se abren las válvulas 1 y 2). La piridina se pone en contacto con la muestra a analizar durante 15 minutos. Después se introduce N₂ para eliminar los restos de piridina en el ambiente o fisisorbidos durante otros 15 minutos (se cierran las válvulas 1 y 2 y se abre la válvula 3). Los espectros se obtienen con una resolución de 4 cm⁻¹ y un número de escaneados de 64, barriendo la zona comprendida entre 400-4000 cm⁻¹, y corrigiéndose con la línea base.

3.5.11. Valoración de los grupos OH⁻ de la resina básica Amberlita IRA-900

La determinación del número de grupos OH⁻ de la resina se realiza mediante valoración ácido-base, sumergiendo una cantidad de resina conocida en un determinado volumen de una disolución de HCl diluido, para a continuación, recoger y valorar dicha disolución con una solución estándar de NaOH (Podrebarac y col., 1997). La cantidad de grupos OH⁻ de la resina es igual a la cantidad de HCl desaparecido por neutralización con los aniones hidroxilo de la resina. El procedimiento utilizado se describe a continuación:

- En un vial se deposita 1 ml de resina (volumen en lecho húmedo), se añaden 10 ml de HCl 0.25 M (4 ml de HCl 36% en 200 ml de agua destilada), y se esperan 15 minutos hasta que se complete la neutralización de los aniones hidroxilo de la resina.
- Se recoge 1 ml de la solución de HCl que ha estado en contacto con la resina y se deposita en un vial de 20 ml junto con 1 ml de agua destilada y 0.02 ml de una disolución indicadora de fenolftaleína en metanol.
- La mezcla anterior se valora con una disolución diluida de NaOH 0.027 M (0.551 g de NaOH en 500 ml de agua destilada) hasta viraje de incoloro a morado. Las valoraciones se realizan por triplicado.

Como el hidróxido sódico no se considera un patrón primario, la concentración se determina por valoración con una disolución 0.0292 M de hidrogenoftalato de potasio (0.597 g en 100 ml de agua destilada). La valoración se realiza del mismo modo que el utilizado para la disolución de HCl.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Los titanosilicatos sintetizados en el presente trabajo (xerogeles SiO₂-TiO₂, zeotipos TS-1 y Ti-Beta) así como los materiales comerciales (alúminas, hidrotalcitas y resina básica) utilizados como catalizadores en la epoxidación de diolefinas terpénicas se han caracterizado mediante algunas de las siguientes técnicas:

- Estructura y cristalinidad: difracción de rayos X (DRX).
- Composición: fluorescencia de rayos X (FRX).
- Morfología y tamaño de partícula: microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Área BET, volumen y tamaño de poro: isothermas de adsorción de N₂ a 77 K.
- Porosidad y densidad de partícula: porosimetría de mercurio.
- Estabilidad térmica: termogravimetría (TG).

- Coordinación de los átomos de Ti superficiales en los titanosilicatos: espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DRUV).
- Identificación de grupos superficiales: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR y DRIFT).
- Acidez superficial: desorción térmica programada de NH_3 (DTP).
- Coordinación de los átomos Al superficiales de la alúmina, y naturaleza de los grupos silanoles superficiales de los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$: resonancia magnética nuclear en estado sólido (MAS-RMN ^{27}Al y ^{29}Si).
- Cuantificación de los aniones OH^- de la resina básica: valoración ácido-base.

La composición, determinada por FRX, y principales características de los catalizadores empleados en la presente investigación se recopilan en el apéndice 7.3: xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ calcinados (Tabla 7.2), xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ silanizados (Tabla 7.3), zeotipos TS-1 y Ti-Beta (Tabla 7.4), alúminas con diferente acidez superficial (Tabla 7.5), hidrotalcitas de magnesio y aluminio con diferente composición (Tabla 7.6), y por último la resina básica Amberlita IRA-900 (Tabla 7.7).

4.1.1. Xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ calcinados

En la presente investigación se han sintetizado dos xerogeles de silicio con la misma proporción de Ti en su estructura (Ti-X1 y Ti-X2), que se han deshidroxilado por calcinación a 550°C . El último de estos materiales ha sufrido un proceso de envejecimiento del gel durante 48 h antes de la etapa de secado y posteriormente también se ha calcinado a 550°C . A continuación se presentan y discuten los resultados de caracterización obtenidos.

i) Difracción de rayos X

Los difractogramas de estos materiales, Figura 4.1, son típicos de los materiales amorfos, sin la presencia de picos definidos propios de estructuras ordenadas y cristalinas.

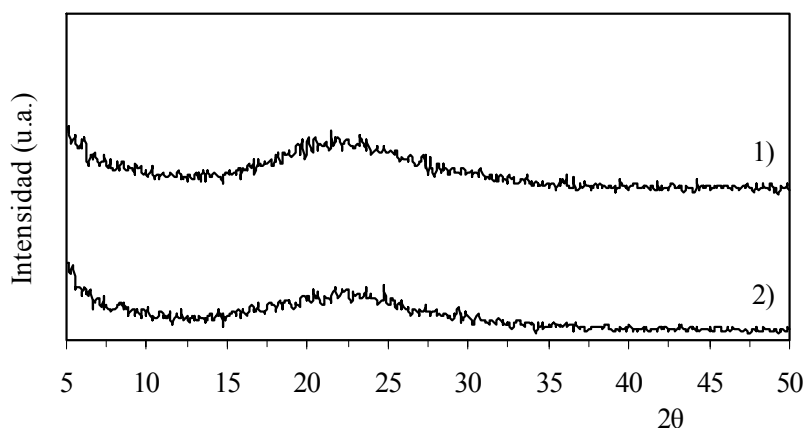


Figura 4.1. Difractogramas de los xerogels $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ calcinados. (1) Ti-X1, (2) Ti-X2.

ii) Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 4.2 se muestran, a modo de ejemplo, dos microfotografías de uno de los xerogels $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, donde se observa que este material está constituido por partículas de forma y tamaño irregular (entre 6-15 μm), debido a su carácter amorfo y al proceso de molido y tamizado al que ha sido sometido, lo que confirma los resultados obtenidos mediante DRX.

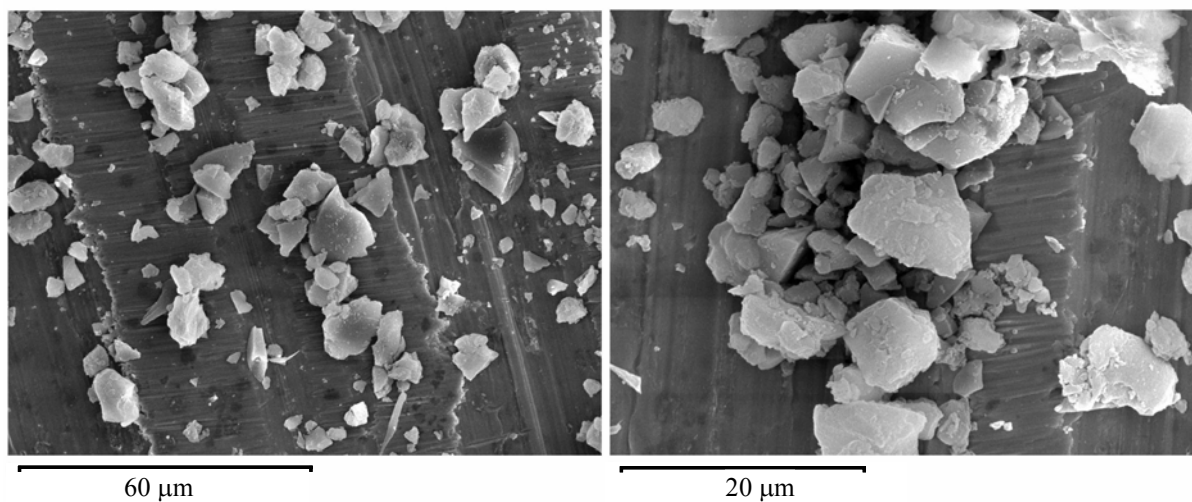


Figura 4.2. Microfotografías SEM de un xerogel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ calcinado (Ti-X1).

iii) Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K

En la Figura 4.3 se muestran las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los dos xerogels $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sintetizados, y sus propiedades texturales en la Tabla 4.1.

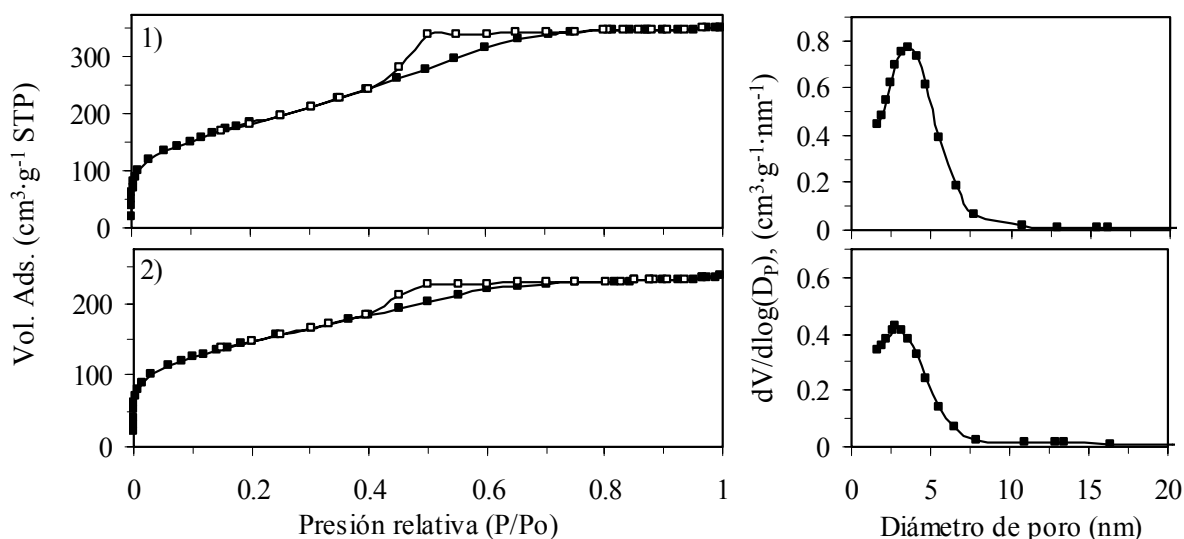


Figura 4.3. Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de los xerogeles SiO_2-TiO_2 . (1) Ti-X1, (2) Ti-X2.

Tabla 4.1. Propiedades texturales de los xerogeles SiO_2-TiO_2 .

Catalizador	Área BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volumen poro ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Diámetro poro (nm)
Ti-X1	675	0.55	3.6
Ti-X2	525	0.37	2.8

Los dos xerogeles presentan unas isothermas similares, que corresponden al grupo IV, con un ciclo de histéresis tipo H2, que se asocia con la condensación capilar en mesoporos. El proceso de envejecimiento ha producido un descenso del área superficial, así como del volumen y diámetro de poro medio, debido a que durante dicho envejecimiento continúan los procesos de hidrólisis y condensación, lo que provoca un mayor entrecruzamiento de la red del gel con la consiguiente disminución de la superficie específica.

iv) Fluorescencia de rayos X

En la Tabla 4.2 se muestra la composición que presentan los xerogeles Ti-X1 y Ti-X2, obtenida de los análisis FRX. Las dos muestras presentan una elevada incorporación del titanio de la red silíceas, ya que las relaciones molares Si/Ti del cogel y xerogel prácticamente coinciden.

Tabla 4.2. Análisis FRX de los xerogeles SiO_2-TiO_2 calcinados.

	Ti-X1	Ti-X2
Ti (% peso)	1.30	1.38
(Si/Ti) _{molar cogel}	60	60
(Si/Ti) _{molar xerogel}	59.4	56.1

v) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

En la Figura 4.4 se muestran los espectros FTIR de los dos xerogeles SiO₂-TiO₂ calcinados.

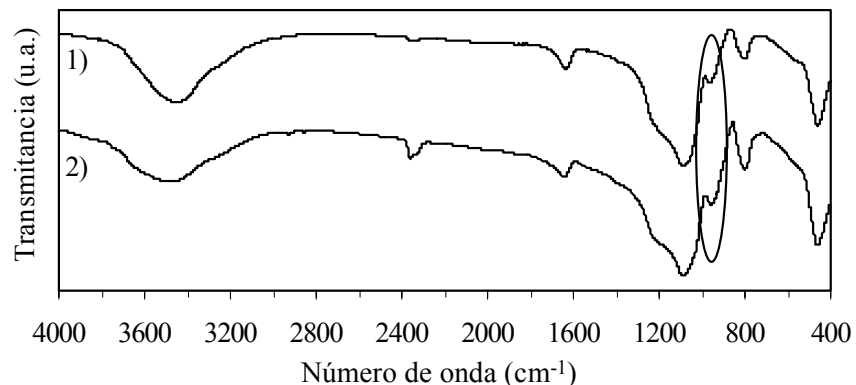


Figura 4.4. Espectros FTIR de los xerogeles SiO₂-TiO₂ calcinados. (1) Ti-X1, (2) Ti-X2.

Todos los espectros muestran varias bandas de absorción que se asignan a los enlaces Si-O-Si, y que se corresponden con los modos de vibración de tensión asimétrica (1100 y 1200 cm⁻¹), y tensión simétrica (800 y 465 cm⁻¹). También se aprecia una banda a 958 cm⁻¹, que se atribuye a la vibración de tensión del enlace Si-O-Ti, que suele admitirse como una prueba de la incorporación de Ti a la red de sílice (Dutoit y col., 1996; Rios y col., 2005).

vi) Resonancia magnética nuclear en estado sólido de ²⁹Si

Los análisis MAS-RMN ²⁹Si de los dos xerogeles SiO₂-TiO₂ calcinados se muestran en la Figura 4.5.

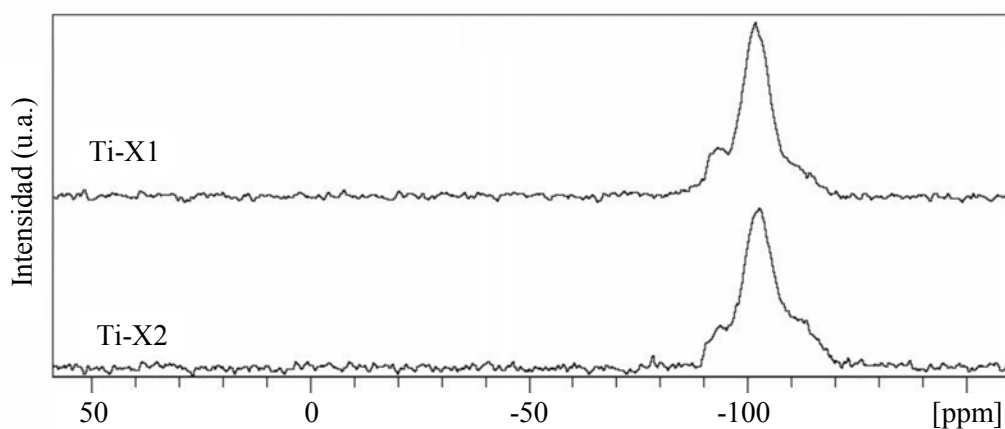


Figura 4.5. Espectros MAS-RMN ²⁹Si de los xerogeles SiO₂-TiO₂ calcinados.

Las muestras presentan un pico principal a -105 ppm que corresponde a átomos de silicio conectados con otros cuatro átomos de Si a través de enlaces de oxígeno (especie Q^4 de la Figura 4.6), junto con dos picos de menor intensidad situados a ambos lados del pico principal a -95 y -116 ppm. El primero de estos picos corresponde a un átomo de silicio conectado a un grupo hidroxilo y a otros tres átomos de Si a través de enlaces de oxígeno (tipo Q^3). El segundo se asigna a los grupos Q^4 asociados a la incorporación de átomos de Ti en la matriz silícea. No se observa la presencia de la banda correspondiente a la especie Q^2 (hidroxilos geminales) debido a su desaparición por reacciones de condensación durante la etapa de calcinación (Van Grieken y col., 2000).

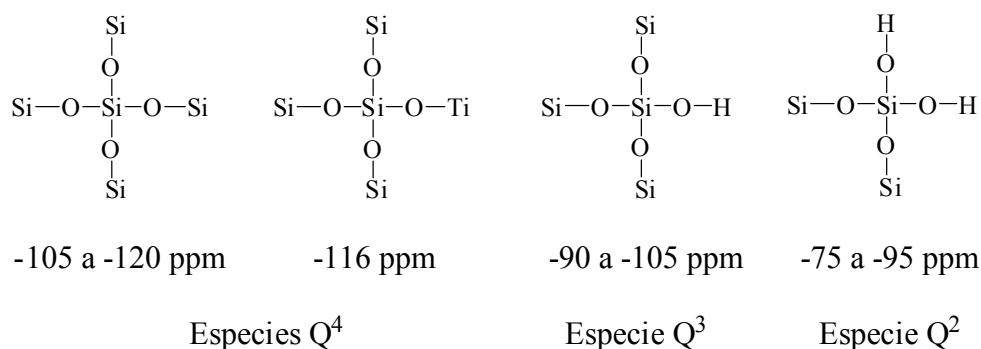


Figura 4.6. Desplazamientos químicos de diferentes especies de sílice según MAS-RMN ^{29}Si .

La ausencia de hidroxilos geminales Q^2 y la baja proporción de las especies hidroxilo aislados Q^3 en los espectros de estos materiales indican que la calcinación a 550°C ha eliminado la mayor parte de los grupos hidroxilo superficiales, dotándolos de un carácter hidrófobo.

vii) Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible

Los espectros DRUV de materiales que contienen titanio tienen dos importantes zonas. La primera, con un máximo a una longitud de onda entre 200-212 nm con la absorción comenzando entre 260-280 nm, es debido al proceso de transferencia de carga entre grupos aislados $[\text{TiO}_4]$ y $[\text{TiO}_3(\text{OH})]$ con coordinación tetraédrica, respectivamente (Vayssilov, 1997). La segunda zona es característica de especies Ti (IV) con coordinación octaédrica situada en grandes partículas de titanio extra-red como anatasa, con un máximo entre 312-328 nm y absorción comenzando entre 370-380 nm. La banda espectral para el rutilo se encuentra a 400 nm (Carati y col., 1999; Capel-Sanchez y col., 2003). Se considera que la presencia de la primera banda de absorción se debe a especies Ti (IV) aisladas en la estructura del material, mientras que la absorción sobre 330 nm se asigna a especies titanio extra-red.

En la Figura 4.7 se muestran los espectros DRUV de los dos xerogeles SiO₂-TiO₂ calcinados.

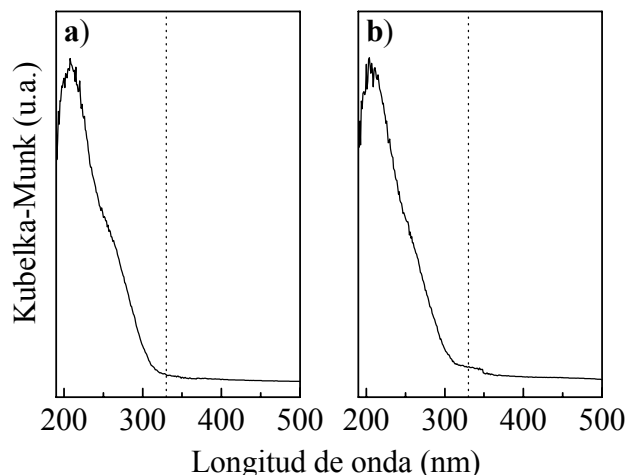


Figura 4.7. Espectros DRUV de los xerogeles SiO₂-TiO₂ calcinados. (a) Ti-X1. (b) Ti-X2.

Los dos espectros muestran una banda mayoritaria con un máximo sobre 210 nm, característica de los átomos de Ti en coordinación tetraédrica, observándose además un ligero hombro situado a 270-280 nm, correspondiente a las especies [TiO₃(OH)]. No se aprecia la aparición de microdominios de óxido de titanio extra-red, que se caracteriza por la banda de absorción a 330 nm.

4.1.2. Xerogeles SiO₂-TiO₂ silanizados

Se han sintetizado tres xerogeles con Ti en su estructura (Ti-X3 a Ti-X5), que tras la etapa de secado, se han deshidroxilado por tratamiento químico superficial de silanización con trimetilclorosilano como agente silanizante. Uno de estos materiales (Ti-X4), ha sufrido un proceso de envejecimiento del gel durante 48 horas previo a la silanización. Posteriormente, este material fue calcinado a 550°C durante 6 horas con una rampa de 2°C/min (Ti-X5). La caracterización de estos materiales con diferentes técnicas se discute a continuación.

i) Difracción de rayos X

Para comprobar el carácter amorfo de los xerogeles SiO₂-TiO₂ silanizados se han realizado análisis DRX de los tres materiales sintetizados, la ausencia de picos en los difractogramas obtenidos (Figura 4.8) confirman su carácter amorfo.

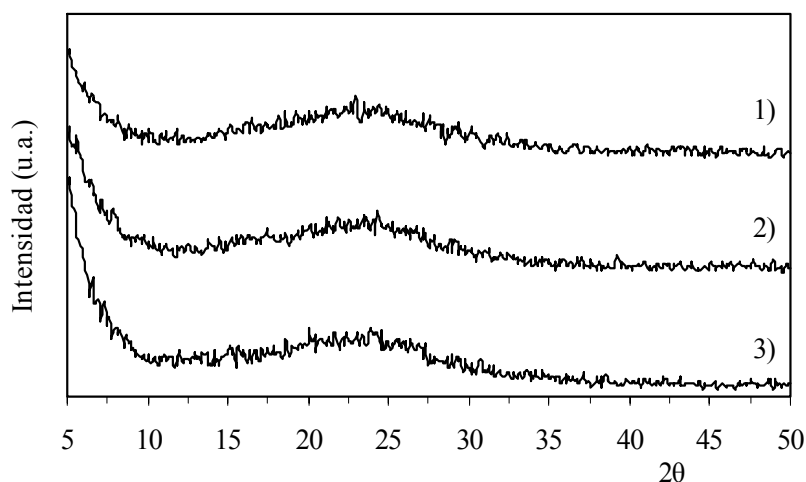


Figura 4.8. Difractogramas de los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ silanizados. (1) Ti-X3, (2) Ti-X4, (3) Ti-X5.

ii) Termogravimetría

En la Figura 4.9 se muestran los termogramas realizados en atmósfera oxidante (relación helio:Aire = 1:1) de los xerogeles Ti-X3, Ti-X4 y Ti-X5, este último calcinado a 550°C después de haber sido silanizado.

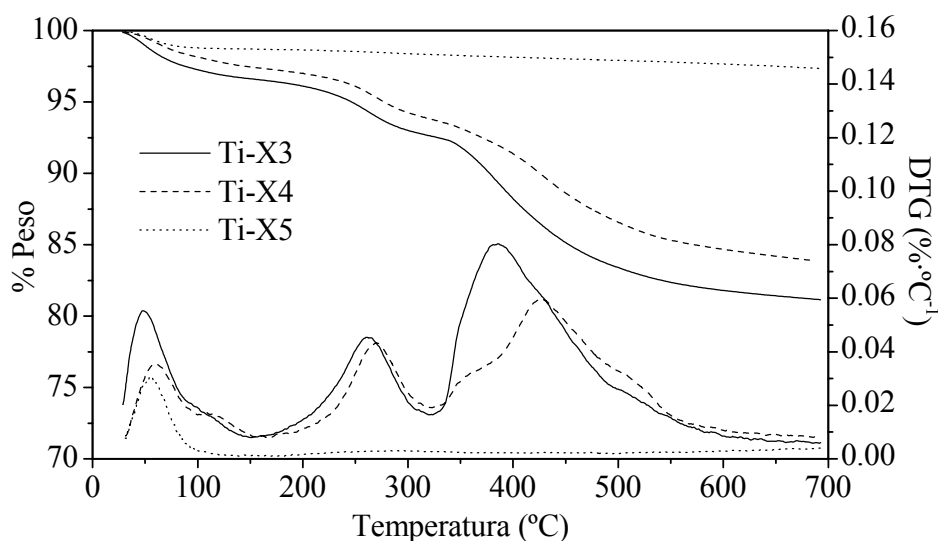


Figura 4.9. Termogramas de los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ silanizados.

Se observa que los dos xerogeles silanizados (Ti-X3 y Ti-X4), independientemente de si han sido envejecidos o no, presentan una notable pérdida de peso, en la que se distinguen tres zonas principales:

- $25\text{-}150^\circ\text{C}$, eliminación de humedad.
- $180\text{-}320^\circ\text{C}$, pérdida de los compuestos residuales del proceso de silanización retenidos en la superficie del catalizador.

- 320-600°C, en este intervalo se eliminaría los grupos metilo del agente silanzante (trimetilclorosilano) que recubren la superficie del catalizador.

Sin embargo, el xerogel silanzado que posteriormente fue calcinado a 550°C (Ti-X5) sufre únicamente una ligera pérdida de peso inicial debida a la humedad, lo que sugiere que la calcinación del material silanzado ha eliminado todos los grupos metilo superficiales.

iii) Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 4.10 se muestran dos microfotografías de un xerogel SiO₂-TiO₂ silanzado (Ti-X3), donde se observa que este material presenta una forma y un tamaño irregular (entre 6-15 µm), debido a su carácter amorfo y al proceso de molido y tamizado al que ha sido sometido. De igual forma que con los xerogeles calcinados, estos análisis corroboran los resultados obtenidos por DRX, confirmando su carácter amorfo.

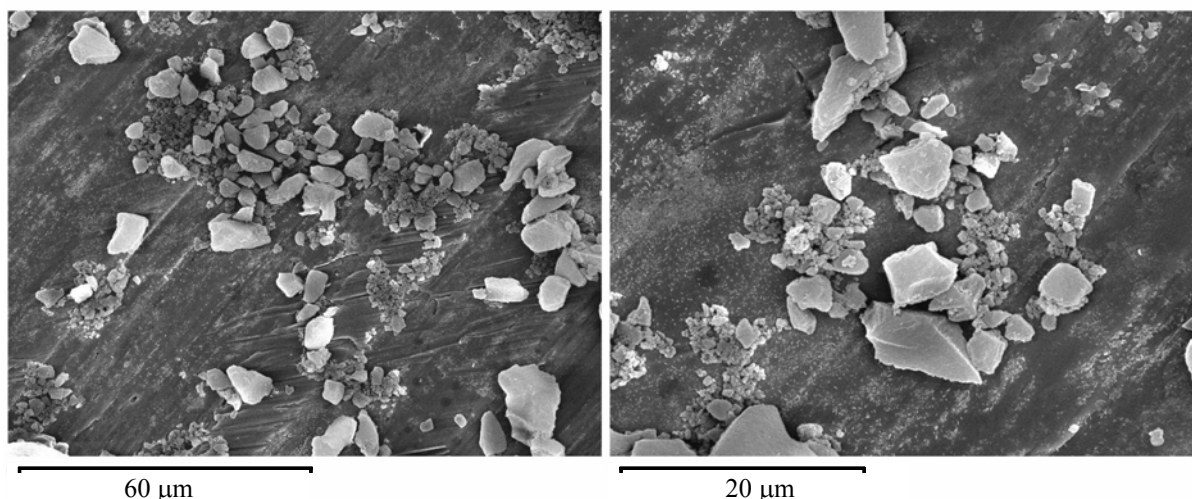


Figura 4.10. Microfotografías SEM de un xerogel SiO₂-TiO₂ silanzado (Ti-X3).

iv) Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K

En la Figura 4.11 se muestran las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K de los tres xerogeles SiO₂-TiO₂ que han sido sometidos a un proceso de silanización superficial.

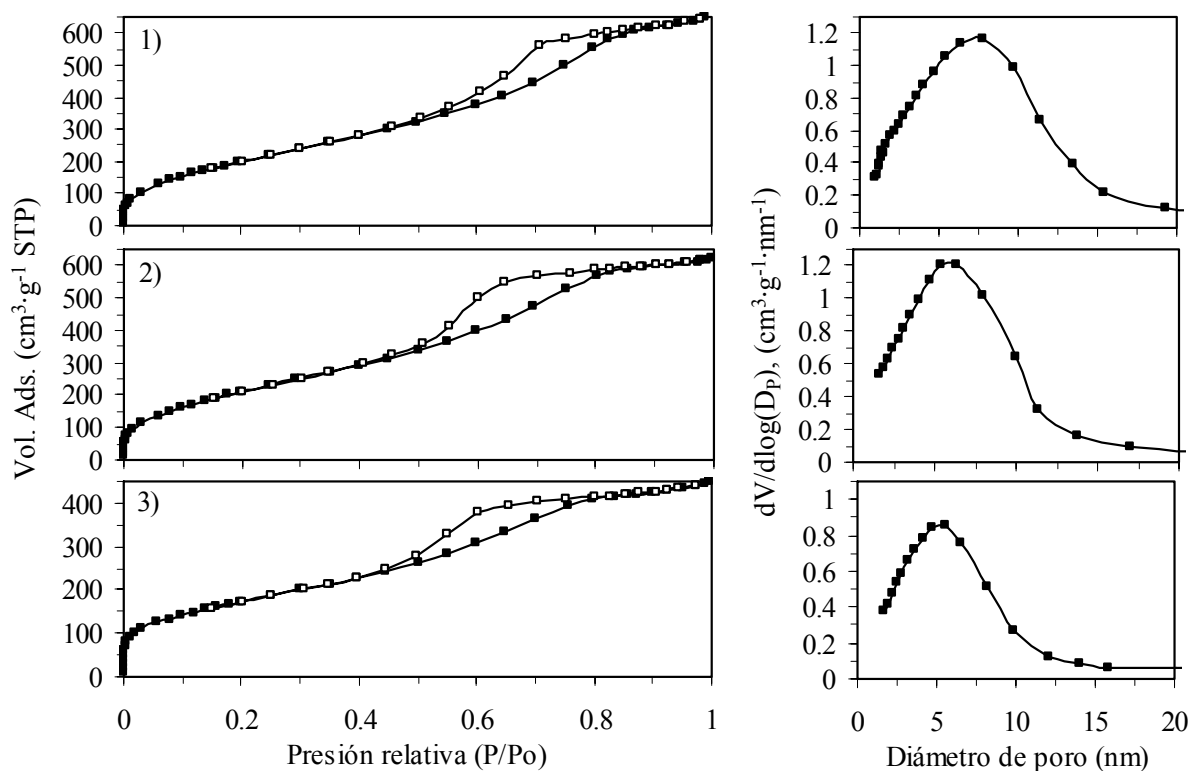


Figura 4.11. Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de los xerogeles $SiO_2 \cdot TiO_2$ silanizados. (1) Ti-X3, (2) Ti-X4, (3) Ti-X5.

Todos los xerogeles silanizados presentan unas isothermas muy parecidas, que corresponden a materiales mesoporosos (grupo IV), cuyos rasgos característicos son su ciclo de histéresis tipo H2, que se asocia con la condensación capilar en mesoporos. Las propiedades texturales de estos materiales se resumen en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Propiedades texturales de los xerogeles $SiO_2 \cdot TiO_2$ silanizados.

Catalizador	Área BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volumen poro ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Diámetro poro (nm)
Ti-X3	784	1.00	7.8
Ti-X4	820	0.96	6.4
Ti-X5	684	0.70	5.5

El área BET de estos xerogeles silanizados es similar a la reseñada en bibliografía para este tipo de materiales (Sotelo y col., 1999). El mayor área superficial de estos materiales comparada con la de los xerogeles calcinados (Tabla 4.1) demuestra que el proceso de deshidroxilación por silanización superficial hace que la estructura de estos materiales colapse en menor medida durante la etapa de secado. Sin embargo, al calcinar a $550^\circ C$ el material llamado Ti-X4 para dar lugar a Ti-X5, se observa un descenso del área superficial, así como del volumen y el diámetro medio de poro, provocado por la condensación de grupos silanoles vecinos.

v) Fluorescencia de rayos X

En la Tabla 4.4 se observa una alta incorporación de titanio en la estructura de los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ silanizados, aunque lógicamente su relación Si/Ti es inferior a los xerogeles no silanizados, debido a la posterior incorporación de silicio por este proceso, que aumenta la relación molar Si/Ti del sólido resultante.

Tabla 4.4. Análisis FRX de los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ silanizados.

	Ti-X3	Ti-X4	Ti-X5
Ti (% en peso)	1.13	1.12	1.06
$(\text{Si/Ti})_{\text{molar gel}}$	60	60	60
$(\text{Si/Ti})_{\text{molar xerogel}}$	68.2	69.3	73.3

vi) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

En la Figura 4.12 se muestran los espectros FTIR de los dos xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ deshidroxilados por silanización superficial, junto con el obtenido al calcinar uno de estos materiales.

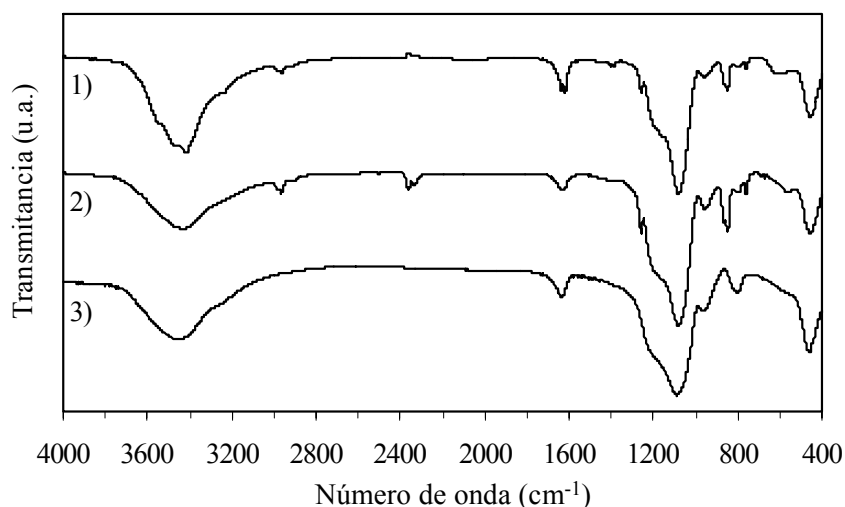


Figura 4.12. Espectros FTIR de los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ silanizados. (1) Ti-X3, (2) Ti-X4, (3) Ti-X5.

Todos los espectros, independientemente de si las muestras han sido calcinadas o silanizadas, presentan las bandas de absorción en torno a 1100 y 1200 cm^{-1} asignadas a los modos de vibración de tensión asimétrica de los enlaces Si-O-Si, las bandas a 800 y 465 cm^{-1} debidas a las vibraciones simétricas de dichos enlaces, y la situada a 960 cm^{-1} , que se atribuye a la vibración de tensión del enlace Si-O-Ti.

Sin embargo, se aprecian también diferencias significativas en los materiales que han sido sometidos al proceso de silanización superficial. Surgen nuevas bandas, de intensidad débil a 1400 y 1260 cm^{-1} , atribuidas a deformaciones asimétricas y simétricas

de los grupos metilo. También aparecen nuevas bandas de absorción a 870 y 850 cm^{-1} , que se asocian a modos de vibración de balanceo de los grupos metilo. Finalmente, se detectan bandas débiles de absorción de los modos de deformación asimétricos y simétricos del enlace Si-C, situadas en torno a 755 y 700 cm^{-1} (D'Amore y col., 1999).

Estas últimas bandas no aparecen en el material silanizado y posteriormente calcinado a 550°C (Ti-X5), lo que indica la pérdida de los grupos metilo superficiales, confirmando los resultados obtenidos por termogravimetría.

vii) Resonancia magnética nuclear en estado sólido de ^{29}Si

En la Figura 4.13 se muestran los espectros MAS-RMN ^{29}Si de los dos xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ silanizados (Ti-X3 y Ti-X4), junto al material obtenido al calcinar el sólido Ti-X4 a 550°C (Ti-X5).

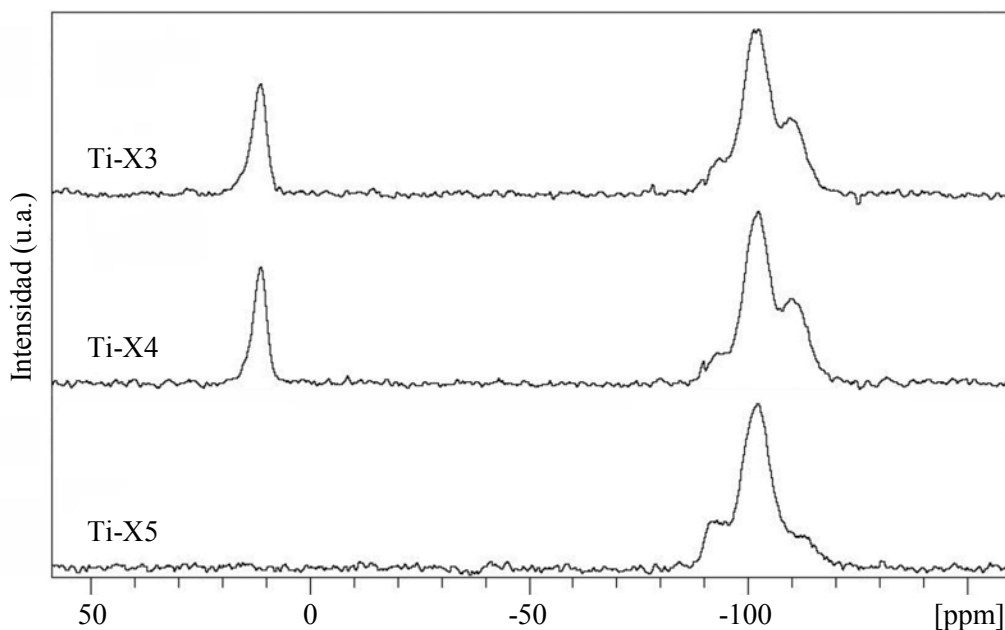


Figura 4.13. Espectros MAS-RMN ^{29}Si de los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ silanizados.

Todas las muestras presentan las mismas bandas que las observadas con un xerogel sin silanizar (Figura 4.5), que son un pico principal a -105 ppm (especie Q^4), junto con dos picos de menor intensidad situados a ambos lados del pico principal a -95 y -116 ppm (especies Q^3 y Q^4 asociado a átomos de Ti). Tampoco se observa la presencia de la banda correspondiente a la especie Q^2 , que se asocia a hidroxilos geminales, lo que indica que la silanización se ha realizado en la totalidad de la superficie del xerogel.

Este proceso de silanización ha modificado los grupos silanoles de la superficie de los xerogeles (Ti-X3 y Ti-X4 en la Figura 4.13), lo que se aprecia por la aparición de una

nueva banda a +15 ppm, que se puede asignar a los grupos trimetilsilano provenientes de la reacción del agente silanzante (trimetilclorosilano) con los silanoles de la superficie del gel (Yokogama y col., 1995; Van Grieken y col., 2000). La calcinación a 550°C de estos xerogeles produce la eliminación de los grupos trimetilsilano superficiales, lo que conduce a que esta última banda a +15 ppm desaparezca, y aumente la señal correspondiente a los grupos Q^3 (Ti-X5 de la Figura 4.13). Este aumento parece lógico, ya que la calcinación de los grupos metilo en atmósfera de oxígeno, da lugar a la regeneración de grupos silanoles.

Finalmente, se observa una menor importancia de los hidroxilos Q^3 en los xerogeles silanzados (Ti-X3 y Ti-X4) frente a los calcinados (Ti-X1 y Ti-X2 de la Figura 4.5), lo que indica que la silanización es un método mejor que la calcinación a 550°C para eliminar los grupos hidroxilo superficiales de carácter hidrófilo, dotando a estos materiales de un carácter hidrófobo ligeramente superior.

viii) Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible

En la Figura 4.14 se muestran los espectros DRUV de los xerogeles SiO_2-TiO_2 silanzados que han sido preparados en el presente estudio.

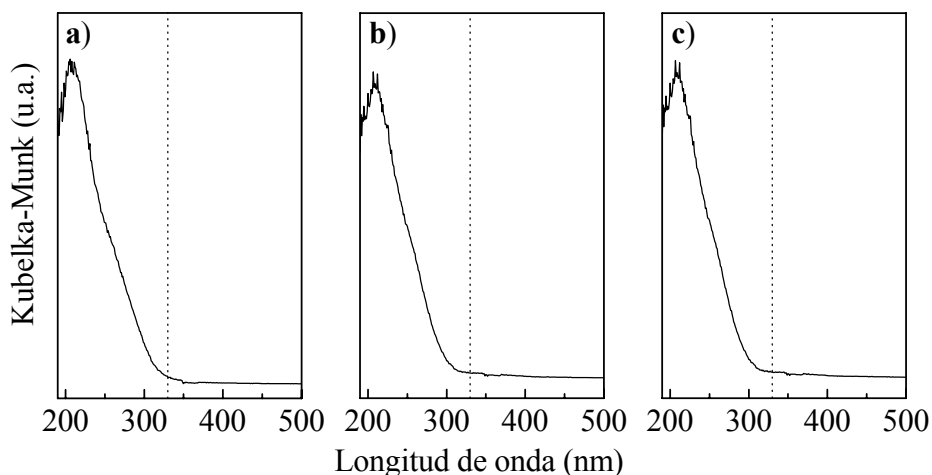


Figura 4.14. Espectros DRUV de los xerogeles SiO_2-TiO_2 silanzados. (a) Ti-X3. (b) Ti-X4. (c) Ti-X5.

Los espectros DRUV de los xerogeles muestran una banda mayoritaria a 210 nm, característica de los átomos de Ti en coordinación tetraédrica, junto con un hombro situado a 270-280 nm, asignado a las especies $[TiO_3(OH)]$. No se aprecia la aparición de titanio extra-red (absorción a 330 nm). Los diferentes tratamientos a los que han sido sometidos estos materiales (envejecimiento, silanización y calcinación) parecen no afectar a la coordinación de los átomos de titanio.

4.1.3. Zeotipo TS-1

La caracterización del material TS-1 sintetizado por el método sol-gel (apartado 3.3.1.iii), se discute a continuación:

i) Difracción de rayos X

En la Figura 4.15 se muestra el difractograma del zeotipo TS-1 sintetizado en la presente investigación, junto con el de una silicalita comercial, con fines comparativos.

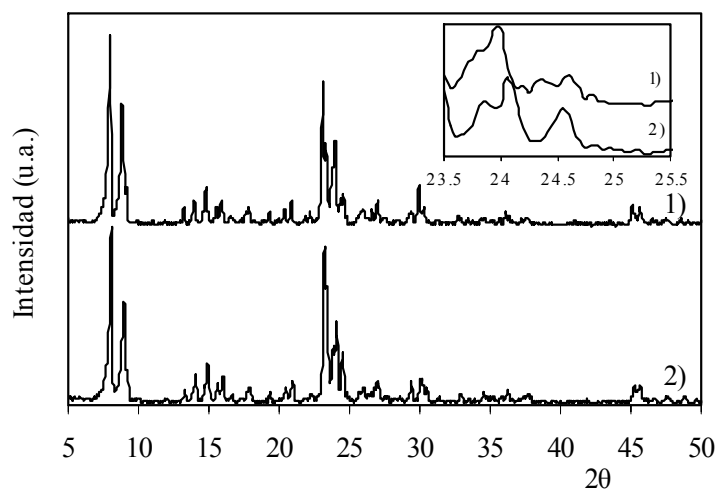


Figura 4.15. Difractograma de los zeotipos. (1) silicalita TZP-9022, (2) TS-1.

El análisis DRX del TS-1 muestra una alta cristalinidad, en torno al 94%, que se ha obtenido al comparar el área del pico a 8° con una muestra de silicalita comercial con una cristalinidad del 95% (TZP-9022 proporcionada por Tricat Zeolites).

El doblete situado a $2\theta \approx 45^\circ$ y la presencia de un único pico de reflexión a $2\theta \approx 24-25^\circ$, ponen de manifiesto que el zeotipo obtenido posee simetría ortorrómbica. Normalmente, la sustitución de átomos de Si por Ti produce una expansión en la celdilla unidad, por lo que la estructura monoclinica típica de la silicalita pasa a ser ortorrómbica en el TS-1. Por ello, la presencia de esta simetría se considera un indicio de que los átomos de Ti están totalmente incorporados en la estructura del zeotipo (Perego y col., 1986; Uguina y col., 1994).

ii) Microscopía electrónica de barrido

Las microfotografías SEM de la Figura 4.16 muestran que el zeotipo TS-1 está formado por cristales cúbicos con un tamaño regular entre 600-900 nm de diámetro, sin partes amorfas.

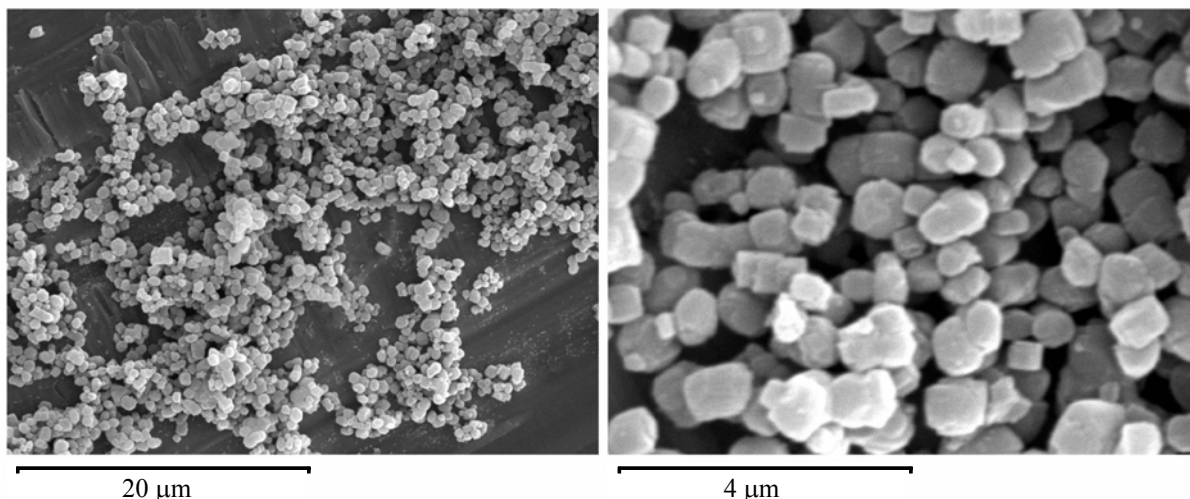


Figura 4.16. Microfotografías SEM del zeolito TS-1.

iii) Isoterma de adsorción de N₂ a 77 K

La isoterma de adsorción de N₂ a 77 K del zeolito TS-1 (Figura 4.17) es característica de los sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas sin ciclo de histéresis (grupo I). Se ha obtenido un área BET de 624 m²·g⁻¹ y un volumen de poro de 0.25 cm³·g⁻¹ (método t-plot).

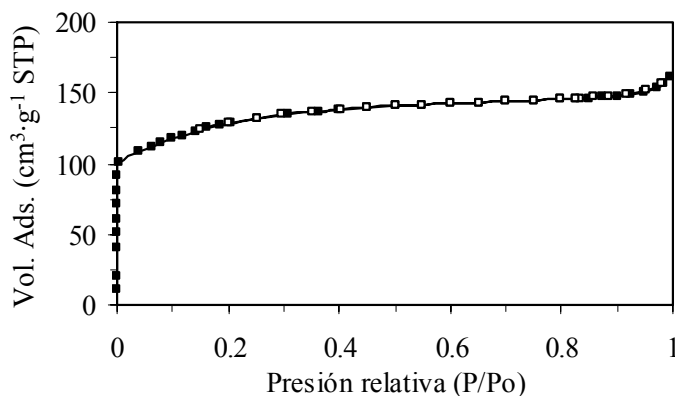


Figura 4.17. Isoterma de adsorción de N₂ a 77 K del zeolito TS-1.

iv) Fluorescencia de rayos X

Los análisis FRX del zeolito TS-1 muestran que el material sintetizado presenta una relación molar Si/Ti = 30.5. Puesto que la mezcla inicial de los precursores de Si (TEOS) y Ti (TNBT) utilizados en la preparación del gel de partida tenía una relación molar Si/Ti = 37, se ha conseguido una incorporación en la estructura del zeolito del 82% del Ti inicial.

v) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

En la Figura 4.18 se muestran los espectros FTIR de una silicalita comercial y del TS-1 sintetizado en este trabajo.

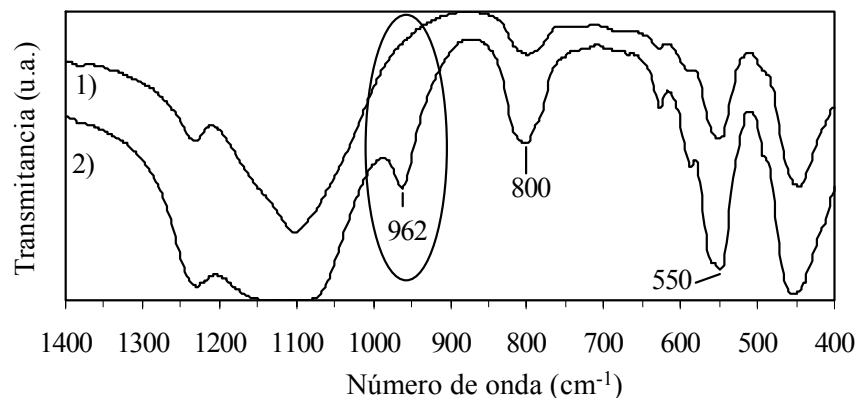


Figura 4.18. Espectros FTIR de los zeolitos. (1) silicalita TZP-9022, (2) TS-1.

Los espectros de los dos materiales muestran las bandas características de la estructura MFI (800 y 550 cm^{-1} , Vayssilov y col., 1997). También se observa la aparición de la banda de absorción a 962 cm^{-1} en el espectro del TS-1 sintetizado, lo que suele admitirse que confirma la incorporación de los átomos de titanio en la estructura del zeolito TS-1.

vi) Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible

En la Figura 4.19 se muestra el espectro DRUV del zeolito TS-1 sintetizado en el presente trabajo, donde se aprecia una banda ancha de absorción entre 205-220 nm (especies $[\text{TiO}_4]$), con un importante hombro a 270-280 nm (especies $[\text{TiO}_3(\text{OH})]$). Asimismo, se aprecia una pequeña banda de absorción a 330 nm, que sugiere la presencia de trazas de anatasa, debido a la elevada cantidad de Ti utilizada en la síntesis.

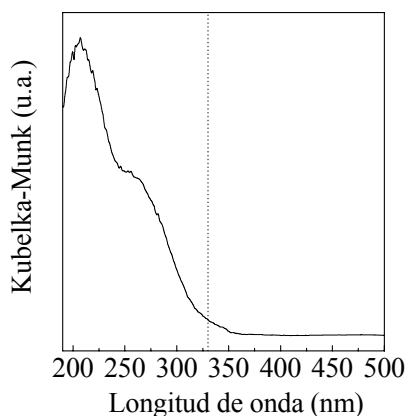


Figura 4.19. Espectro DRUV del zeolito TS-1.

4.1.4. Zeotipo Ti-Beta

La caracterización del zeotipo Ti-Beta sintetizado en el presente trabajo (apartado 3.3.1.iv) se discute a continuación.

i) Difracción de rayos X

En la Figura 4.20 se muestra el difractograma del zeotipo Ti-Beta sintetizado en la presente investigación, junto con los planos cristalinicos de Miller que se suelen utilizar para estimar los parámetros cristalográficos. El difractograma obtenido esta de acuerdo con otros publicados en la literatura (Blasco y col., 1998; Stelzer y col., 1998).

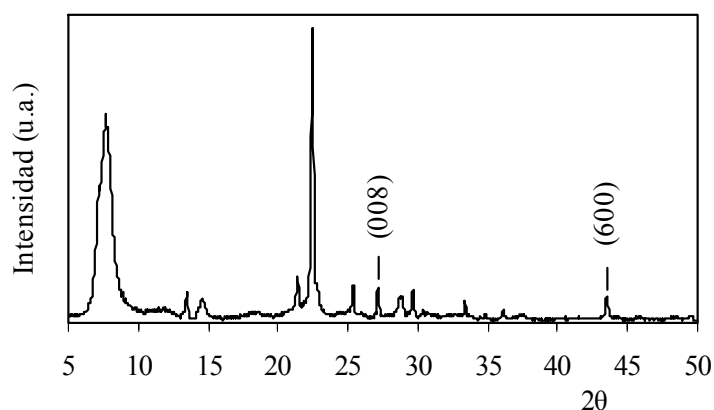


Figura 4.20. Difractograma del zeotipo Ti-Beta.

La sustitución isomórfica de Si por Ti en la estructura de este zeotipo se aprecia por un aumento del volumen de la celdilla unidad (Blasco y col., 1998), debido a la mayor distancia del enlace Ti-O (entre 1.79-1.92 Å, dependiendo del número de coordinación del titanio) comparada con la distancia del enlace Si-O (entre 1.60-1.65 Å en zeolitas). Los parámetros del zeotipo Ti-Beta se han calculado considerando sólo las reflexiones a $2\theta = 27.2^\circ$ (008) y con $2\theta = 43.5^\circ$ (600) mediante la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad [4.1]$$

donde n es un número entero ($n=1$), λ es la longitud de onda del rayo incidente (1.54060 nm), d es el la distancia entre los planos de la red cristalina, y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

El valor obtenido del volumen de la celdilla unidad del zeotipo Ti-Beta, es superior a los valores encontrados en bibliografía para el Si-Beta, lo que indica que el Ti esta incorporado de forma isomórfica en la estructura del zeotipo, Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Datos cristalográficos de los materiales Si-Beta y Ti-Beta.

	Si-Beta ^a	Ti-Beta
Parámetro a y b (Å)	12.132	12.473
Parámetro c (Å)	25.896	26.207
Vol. celdilla unidad (Å ³)	3811.5	4076.9

^a Datos obtenidos de Carati y col., 1999.

ii) Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 4.21 se muestran dos microfotografías SEM del zeotipo Ti-Beta sintetizado en la presente investigación. Los cristales presentan forma de octaedro truncado con paredes bien definidas, y un tamaño medio entre 8-10 μm . En una revisión exhaustiva de la muestra no se encontró material amorfo, aunque se observó bastante crecimiento intercrystalino.

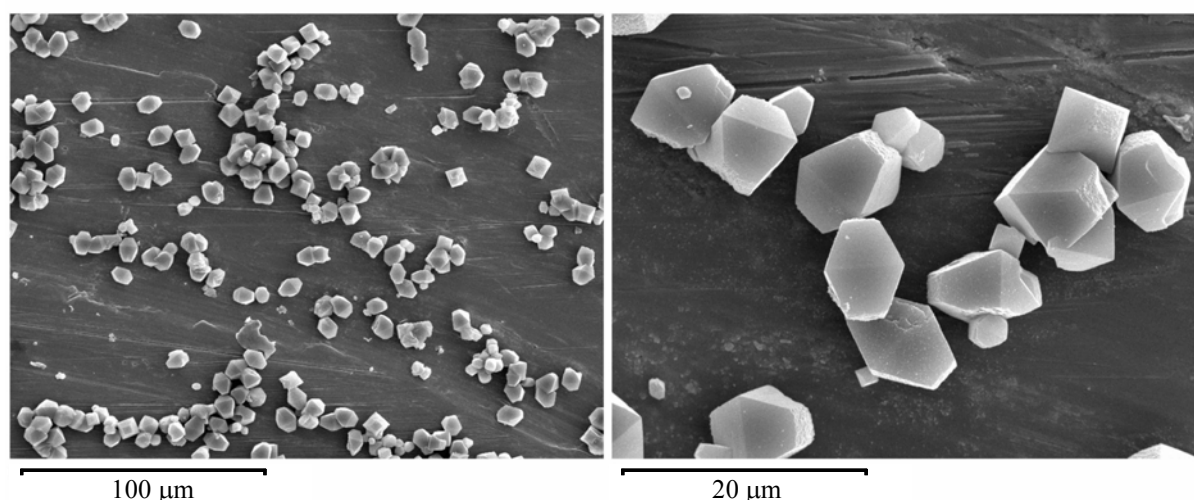


Figura 4.21. Microfotografías SEM del zeotipo Ti-Beta.

iii) Isotherma de adsorción de N₂ a 77 K

En la Figura 4.22 se muestra la isoterma de adsorción de N₂ a 77 K del zeotipo Ti-Beta que corresponde al grupo I, propia de sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas. Se ha obtenido un área BET de 630 m²·g⁻¹ y un volumen de poro de 0.24 cm³·g⁻¹ (método t-plot), siendo este último valor muy similar al reseñado en bibliografía (Stelzer y col., 1998).

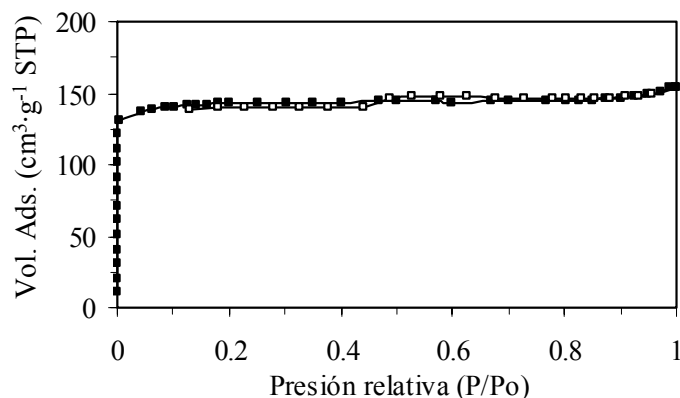


Figura 4.22. Isoterma de adsorción de N₂ a 77 K del zeotipo Ti-Beta.

iv) Fluorescencia de rayos X

Los resultados del análisis FRX del zeotipo Ti-Beta muestran que este material contiene un 1.16% en peso de Ti, lo que equivale a una relación molar Si/Ti = 66.7.

La mezcla inicial de los precursores de Si (TEOS) y Ti (TNBT) que dio origen al gel de partida tenía una relación molar Si/Ti = 50, por lo tanto, la incorporación del Ti en la estructura del zeotipo fue del 75%.

v) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La Figura 4.23 muestra que el espectro FTIR del zeotipo Ti-Beta es similar a los encontrados en bibliografía para este material (Carati y col., 1999). La banda de absorción a 957 cm⁻¹, que se asigna a los grupos Si-O-Ti o Ti=O en la estructura del zeotipo es una evidencia de la sustitución isomórfica de átomos de Ti por Si (Cambor y col., 1992; Blasco y col., 1998).

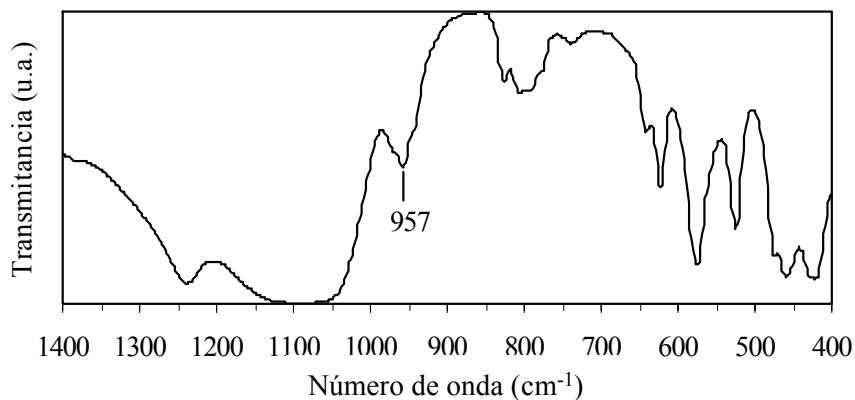


Figura 4.23. Espectro FTIR del zeotipo Ti-Beta.

vi) Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible

En la Figura 4.24 se muestra el espectro DRUV del zeotipo Ti-Beta. Se aprecia una banda ancha entre 205-220 nm, que se asigna a las especies $[\text{TiO}_4]$, con un importante hombro a 270-280 nm que corresponde a los grupos $[\text{TiO}_3(\text{OH})]$. Asimismo, se aprecia la presencia de una pequeña cantidad de anatasa, que se reconoce por una banda de absorción alrededor de 330 nm.

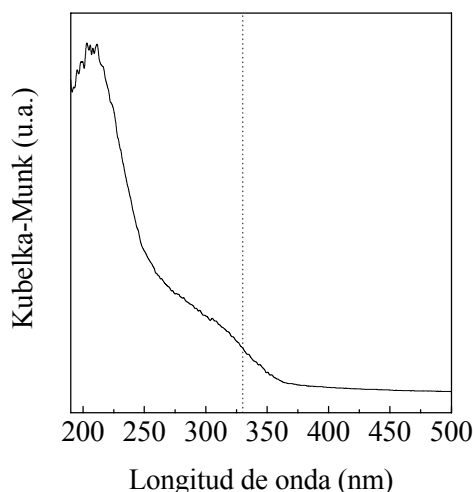


Figura 4.24. Espectro DRUV del zeotipo Ti-Beta.

4.1.5. Alúminas

La caracterización de las diferentes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comerciales estudiadas en el presente trabajo (básica, neutra y ácida) se discute a continuación.

i) Difracción de rayos X

La Figura 4.25 muestra los difractogramas de las alúminas con diferentes propiedades ácido-base, junto con los planos cristalinos de Miller característicos. Se observa que todas las alúminas presentan un patrón DRX idéntico, característico de una γ -alúmina (Vargas y col., 2004; Zhang y col., 2004).

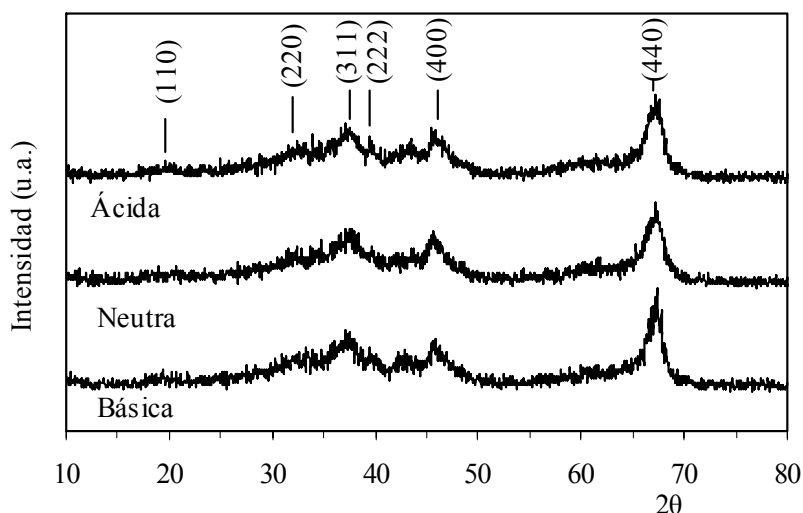


Figura 4.25. Difractogramas de las alúminas.

ii) Termogravimetría

En la Figura 4.26 se muestran los termogramas realizados en atmósfera oxidante (relación helio:aire = 1:1) de las diferentes γ -alúminas (básica, neutra y ácida) empleadas en la presente investigación.

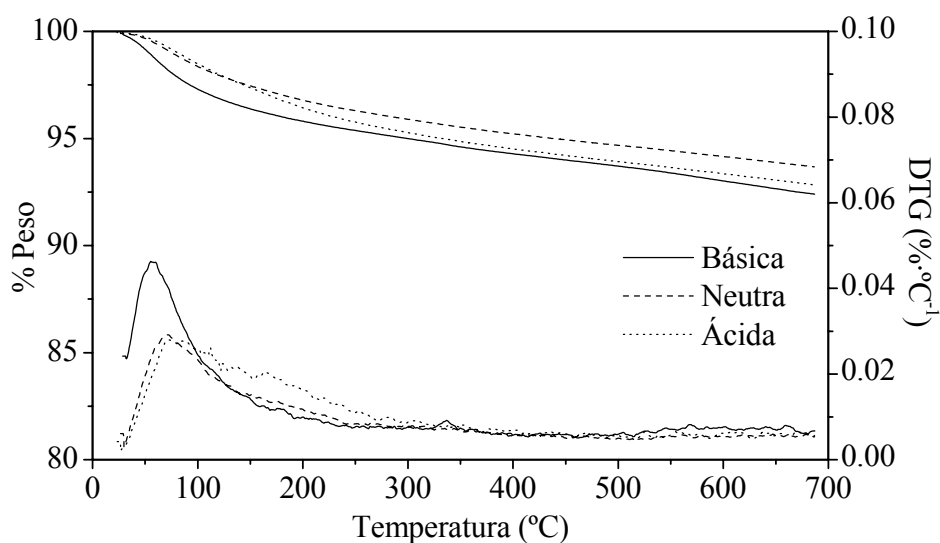


Figura 4.26. Termogramas de las alúminas.

Se observa que las curvas de pérdida de peso con la temperatura de las diferentes alúminas son similares, apreciándose dos zonas principales:

- 25-250°C, se produce la pérdida de humedad del material. Las curvas DTG de estas alúminas indican que según aumenta su carácter ácido, la eliminación de esta humedad se completa a una mayor temperatura, siendo de 150, 200 y 250°C para la básica, neutra y ácida, respectivamente. Por lo tanto, un mayor carácter

ácido en la alúmina parece conducir a la adsorción de agua con mayor fortaleza (mayor temperatura de desorción).

- 250-700°C, en este intervalo se produce la eliminación de agua por condensación de los grupos hidroxilos vecinos situados en la superficie externa del material.

iii) Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K

Las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K de las diferentes alúminas se muestran en la Figura 4.27. Todas ellas son del tipo IV, características de sólidos mesoporosos. Asimismo, el ciclo de histéresis que se observa en todas las muestras es del tipo H2, típico de materiales mesoporosos que exhiben condensación capilar. Este tipo de isoterma coincide con la descrita en bibliografía para las alúminas tipo- γ (Zhang y col., 2004).

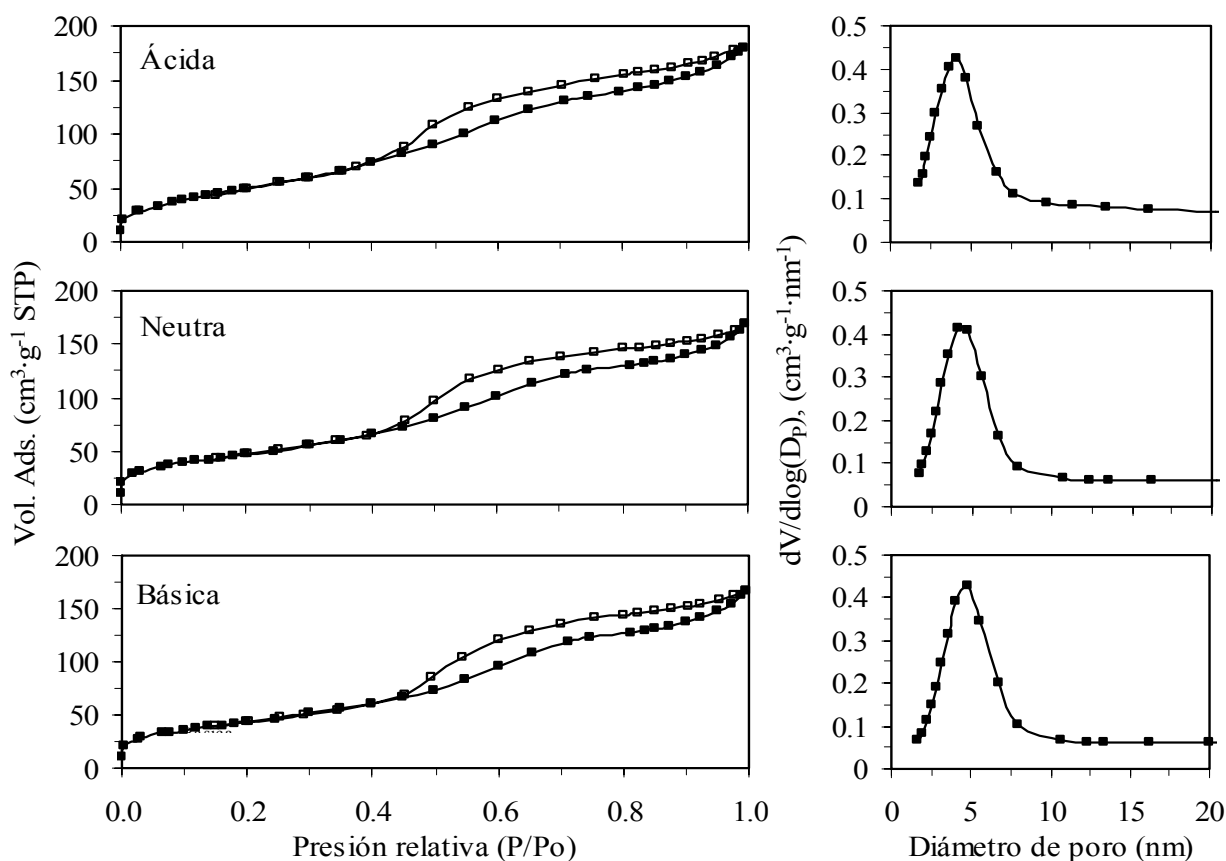


Figura 4.27. Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K de las alúminas.

En la Tabla 4.6 se resumen los valores del área BET, el volumen y diámetro de poro medio para las alúminas comerciales estudiadas en este trabajo. Todas las alúminas poseen valores similares de sus propiedades texturales, aunque se observa un pequeño

aumento del área BET y del volumen de poro con la acidez superficial, mientras que el diámetro de poro desciende ligeramente.

Tabla 4.6. Propiedades texturales de las alúminas.

Alúmina	Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volumen poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diámetro poro (nm)
Básica	161	0.26	4.8
Neutra	172	0.26	4.5
Acida	190	0.28	4.1

iv) Porosimetría de mercurio

La porosidad y la densidad de partícula de la alúmina básica, determinada por esta técnica son 0.58 y $1043 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, respectivamente.

v) Resonancia magnética nuclear en estado sólido de ^{27}Al

Los espectros MAS-RMN ^{27}Al de las diferentes alúminas empleadas en la presente investigación se muestran en la Figura 4.28.

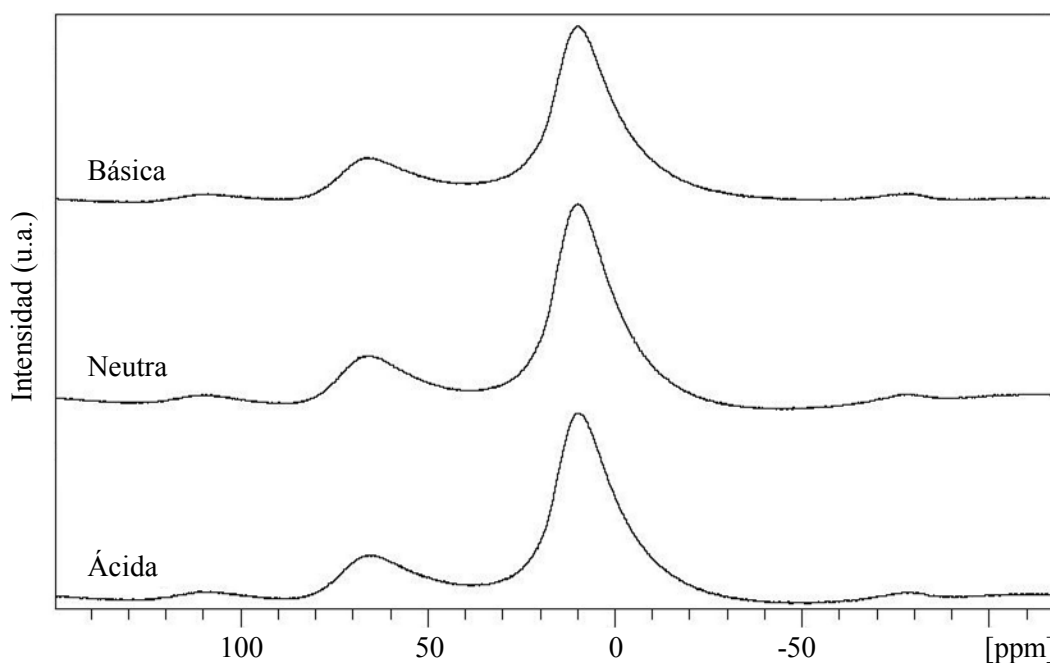


Figura 4.28. Espectros MAS-RMN ^{27}Al de las alúminas.

Todas las muestras presentan dos únicos picos situados entre 65-67 y 9-10 ppm. El primero de ellos se asigna al aluminio en coordinación tetraédrica (Al^{IV}), mientras que el segundo a aluminio coordinado octaédricamente (Al^{VI}). No se aprecia la banda centrada a 33-34 ppm, que se atribuye a Al pentacoordinado en dominios amorfos (Lee y col., 2005; Góra-Marek y col., 2005; Liu y col., 2006).

La abundancia relativa entre las dos especies Al, que se expresa mediante la relación de áreas de los picos Al^{IV}/Al^{VI} , se muestran en la Tabla 4.7. La relación entre Al tetraédricos y Al octaédricos es parecido en todas las alúminas, independientemente de su carácter ácido o básico. El valor se encuentra sobre 1/4.5 y 1/4.7, valor observado previamente en γ -alúminas (Del Angel y col., 2005).

Tabla 4.7. Relación Al^{IV}/Al^{VI} de las alúminas según los análisis MAS-RMN ^{27}Al .

Alúmina	Al^{IV} (ppm)	Al^{VI} (ppm)	Relación Al^{IV}/Al^{VI}
Básica	65.78	9.95	1/4.68
Neutra	65.61	9.94	1/4.54
Ácida	65.61	9.94	1/4.51

Estos resultados son tan similares ya que los distintos tipos de acidez se consiguen al añadir HCl a la alúmina básica original.

vi) Desorción térmica programada de NH_3

Diferentes estudios basados en la técnica de desorción térmica programada de NH_3 describen tres tipos de centros ácidos en las alúminas: los centros ácidos débiles que aparecerían aproximadamente entre 100-200°C, los medios entre 200-350°C y los fuertes entre 350-550°C (Rodríguez y col., 1999; Usman y col., 2005).

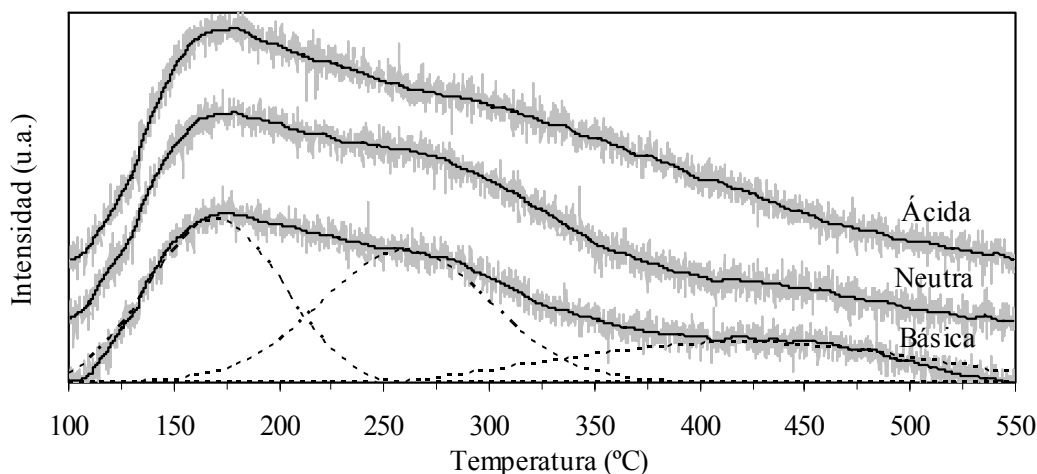


Figura 4.29. Análisis DTP de NH_3 de las alúminas.

Las curvas de desorción de las alúminas utilizadas en este trabajo, Figura 4.29, sugieren la presencia de estos tres tipos de centros ácidos ya que a 170, 280 y 420°C se observan zonas de pendiente mínima, predominando los grupos ácidos débiles e intermedios. Lógicamente, la acidez total de cada alúmina se corresponde con su denominación (Tabla 4.8).

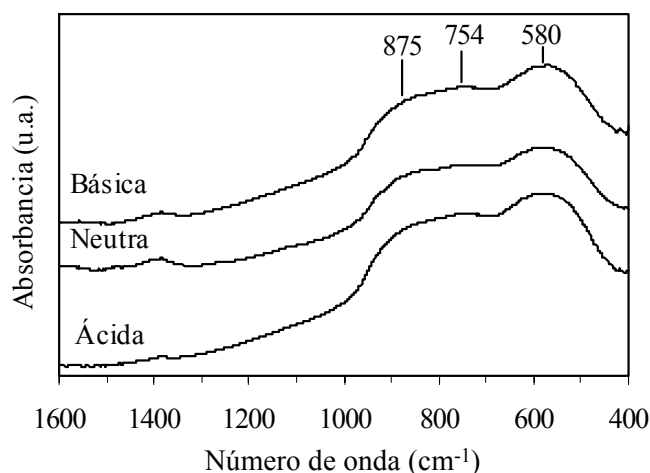
Tabla 4.8. Acidez superficial de las alúminas expresada como $\mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Alúmina	Acidez total
Básica	338
Neutra	414
Ácida	481

vii) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

En algunos casos no es fácil la identificación de la fase cristalina de las alúminas, sobre todo cuando existen mezclas, debido a la anchura de las bandas de los patrones DRX. Sin embargo, se ha demostrado que la región entre $1600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ del espectro FTIR puede ser muy útil para mostrar posibles cambios de fase (Priya y col., 1997; Rinaldi y col., 2005).

Los espectros FTIR de las diferentes alúminas empleadas en este estudio (ácida, básica y neutra) se muestran en la Figura 4.30.

**Figura 4.30.** Espectros FTIR de las alúminas.

Se observa que los espectros de las diferentes alúminas son prácticamente idénticos, siendo similares a los descritos en bibliografía para las γ -alúminas (Rinaldi y col., 2005). Las dos bandas que aparecen a 580 y 754 cm^{-1} se asignan al modo de vibración de tensión del Al coordinado octaédricamente (AlO_6), mientras que el hombro situado a 875 cm^{-1} pertenece al modo de vibración de tensión del Al en coordinación octaédrica (AlO_4), (Priya y col., 1997). La ausencia de una banda a 1070 cm^{-1} y un hombro a 1166 cm^{-1} en las tres muestras analizadas, indica que las γ -alúminas utilizadas son puras y no contienen bohemita. Esta variedad de alúmina podría estar presente al ser el precursor más importante de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cuál se obtiene por tratamiento térmico de la bohemita a una temperatura que oscila entre 400 y 500°C . Estos resultados corroboran los obtenidos

mediante DRX, por lo que se considera que estas alúminas contienen únicamente la fase gamma.

La espectroscopía DRIFT se ha empleado para analizar la naturaleza de los diferentes grupos hidroxilo superficiales. Las bandas correspondientes aparecen a una región diferente del espectro IR, concretamente en la zona de las vibraciones de tensión situada entre $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$. Las numerosas bandas que aparecen en esa región se pueden asignar a los grupos hidroxilo a los que corresponden según el modelo propuesto por Busca (Busca y col., 1991 y 1993). Este modelo considera el papel de los cationes vacantes presentes en la estructura espinela, teniendo en cuenta que los grupos hidroxilos pueden estar unidos a aluminio en coordinación tetraédrica u octaédrica. Los tipos de grupos hidroxilo superficiales de las alúminas se presentan en la Figura 4.31.

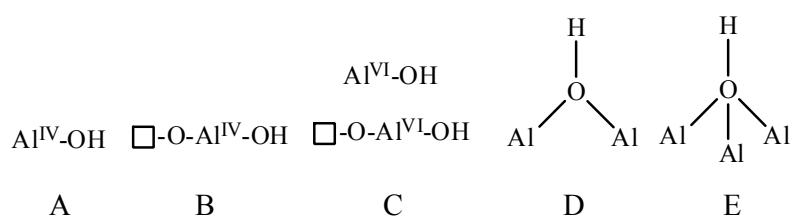


Figura 4.31. Posibles grupos hidroxilo superficiales de las alúminas de transición tipo espinela con defectos según el modelo de Busca (\square -cación vacante).

La situación de los diferentes grupos hidroxilo en el espectro, está relacionada con las características ácido-base de estos grupos, cuya acidez aumenta según disminuye el número de onda en el que aparecen.

En la Figura 4.32 se muestran los espectros DRIFT de las alúminas estudiadas en la zona de vibraciones de tensión de los grupos hidroxilo.

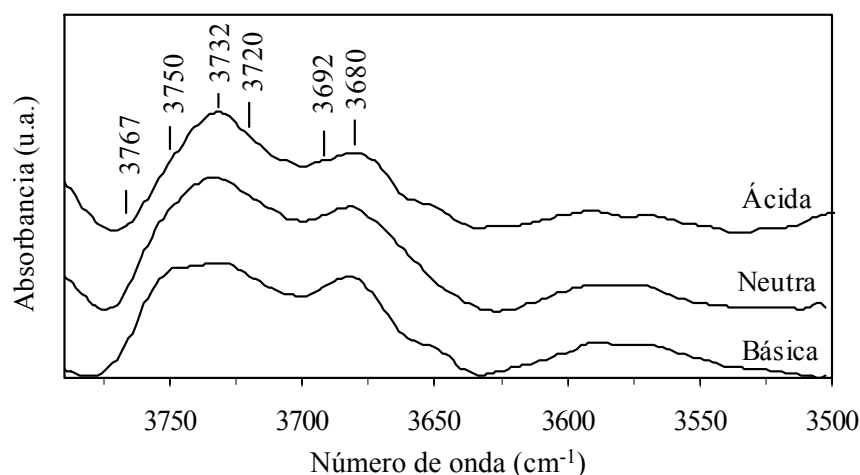


Figura 4.32. Espectros DRIFT de las alúminas en la zona de vibraciones de tensión de los grupos hidroxilo.

Las bandas a 3767 y 3750 cm^{-1} se pueden asignar a los grupos A y B, que presentan un cierto carácter básico (Kasprzyk-Hordern, 2004). Las bandas a 3732 y 3720 cm^{-1} se atribuyen a los grupos C, mientras que las bandas a 3680 y 3692 cm^{-1} se asigna a los grupos hidroxilo puente tipo D. La banda ancha en el intervalo entre 3525 - 3625 cm^{-1} correspondería a los hidroxilos tripunte tipo E.

Se observa un descenso de la banda asignada a los grupos OH más básicos (3767 y 3750 cm^{-1}) al aumentar el carácter ácido de la alúmina. También se observa un ligero descenso en la banda correspondiente a los hidroxilos tripunte (banda ancha entre 3550 y 3650 cm^{-1}) según aumenta la acidez de la misma.

Por otro lado, la adsorción de un compuesto básico como la piridina en la alúmina, y su posterior análisis DRIFT puede dar información de los diferentes grupos ácidos presentes en su superficie.

En la Figura 4.33 se muestran los espectros DRIFT con la adsorción de piridina en las diferentes γ -alúminas con distinta acidez-basicidad superficial.

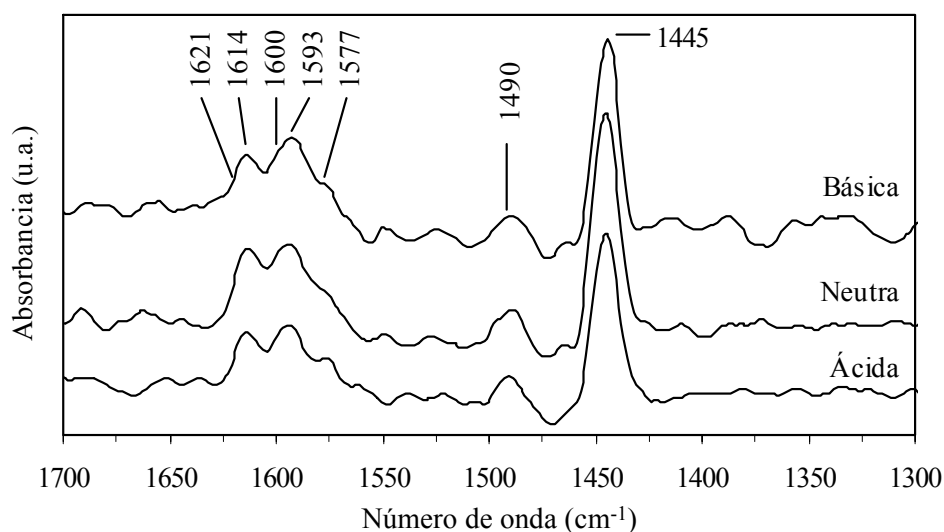


Figura 4.33. Espectros DRIFT de las alúminas tras la adsorción de piridina.

Se observa que todas las alúminas muestran las bandas de absorción características de la piridina adsorbida sobre centros ácidos de Lewis, que aparecen a 1445 , 1490 , 1593 , 1614 y 1621 cm^{-1} . En la zona del espectro comprendido entre 1640 - 1550 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de tensión 8a-8b del anillo de la piridina (Morterra y col., 1979 y 1993), que corresponden a las vibraciones de modo 8b (1577 cm^{-1}), y los cuatro tipos de vibración 8a situadas a 1593 , 1600 , 1614 y 1621 cm^{-1} . Las dos últimas de estas bandas son las más importantes para elucidar la cantidad y fortaleza de los centros ácidos Lewis, pudiéndose evaluar el número relativo de centros Lewis débiles (1614 cm^{-1}) y

fuerzas (1621 cm^{-1}) a partir de la intensidad de las bandas correspondientes (Berteau y col., 1991).

Los espectros sugieren la escasez de centros ácidos de Lewis fuertes, ya que la intensidad de la banda a 1621 cm^{-1} es considerablemente inferior a la observada a 1615 cm^{-1} . Por lo tanto, estas alúminas poseen mayoritariamente centros ácidos de Lewis de carácter débil. No se observan ácidos de tipo Brönsted lo suficientemente fuertes como para formar iones piridínio, ya que las bandas características de este tipo de acidez, situadas cerca de 1540 y 1640 cm^{-1} no han sido detectadas (Rodríguez y col., 1999; Vargas y col., 2004).

4.1.6. Hidrotalcitas

En el presente estudio se han utilizado una serie de hidrotalcitas comerciales de magnesio y aluminio con distinta composición, que actúan como catalizadores básicos una vez han sido calcinadas. Estas hidrotalcitas poseen la fórmula química $\text{Mg}_{2X}\text{Al}_2(\text{OH})_{4X+4}\text{CO}_3\text{nH}_2\text{O}$, cuya composición proporcionada por la empresa suministradora aparece en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Características de las hidrotalcitas comerciales de la marca Sason PURAL.

Hidrotalcita	MG30 ^a	MG50	MG70
MgO:Al ₂ O ₃ (%)	30:70	50:50	70:30
Carbon (%)	0.5-3	0.5-3	0.5-3
SiO ₂ (ppm)	350 max.	350 max.	350 max.
Fe ₂ O ₃ (ppm)	200 max.	200 max.	200 max.
Na, Ca, Ti (ppm)	50 max.	50 max.	50 max.

^a Debido al alto contenido en aluminio, esta muestra contiene una significativa cantidad de bohemita (alúmina monohidrato).

La caracterización de estas hidrotalcitas comerciales (MG30, MG50 y MG70) junto con la de los óxidos mixtos de Mg y Al obtenidos tras su calcinación a 500°C (denominadas a partir de ahora MG30C, MG50C y MG70C, respectivamente) se ha completado mediante las siguientes técnicas.

i) Difracción de rayos X

En la Figura 4.34 se muestran los difractogramas de las hidrotalcitas comerciales, junto con los obtenidos tras calcinar a 500°C estos materiales. Asimismo, se han señalado los picos que corresponden a los planos cristalinos de Miller más importantes de estos materiales.

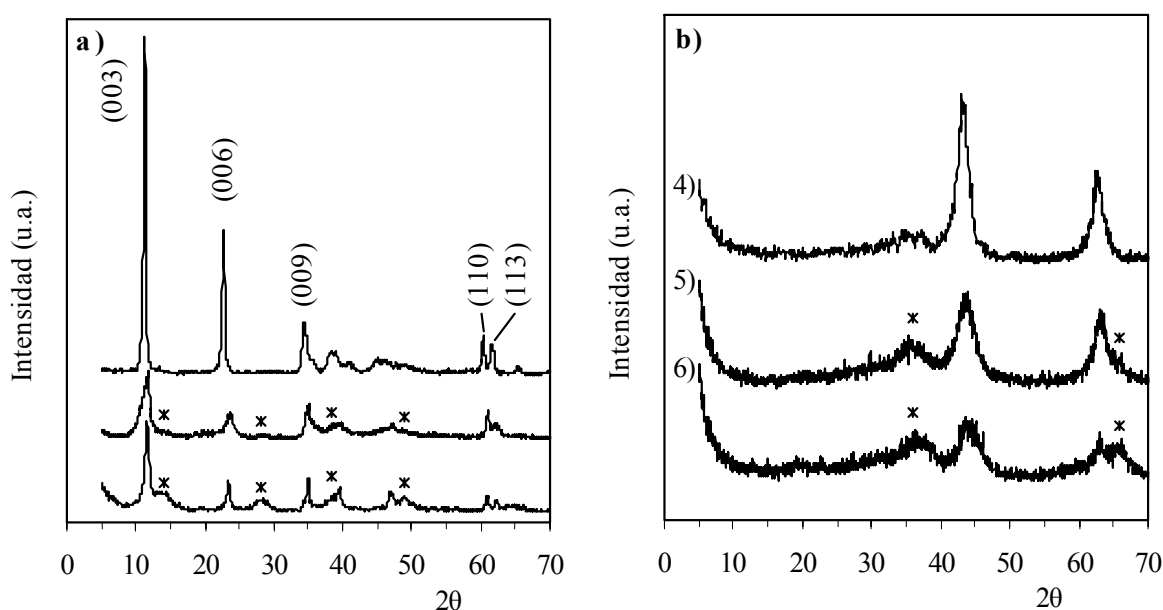


Figura 4.34. Difractogramas. (a) Hidrotalcitas comerciales de Mg y Al. (b) Óxidos mixtos. (1) MG70, (2) MG50, (3) MG30, (4) MG70C, (5) MG50C, (6) MG30C.

Los planos de simetría más importantes de la hidrotalcita son el (003), que define el espacio interlamilar, y el (110), que determina la distancia entre los cationes dentro de una lámina. Se han obtenido distancias interlaminares de 7.6, 7.5 y 7.8 Å para las hidrotalcitas MG30, MG50 y MG70, respectivamente. Estos valores son similares a los de las hidrotalcitas con carbonatos como aniones interlaminares 7.7 Å, (Rives, 2001).

Los difractogramas de todas las muestras se asemejan a los descritos en bibliografía (Kustrowski y col., 2004), aunque se aprecia que en la muestra con menor contenido de aluminio (MG70) los picos están mejor definidos, lo que indica una alta cristalinidad. Asimismo, en las hidrotalcitas con mayor contenido de aluminio (MG50 y MG30) se aprecian varios picos nuevos en torno a 14, 28, 38 y 49° (señalados con un asterisco en la Figura 4.34(a)), que corresponden a las impurezas de bohemita (Yao y col., 2001). La cristalinidad relativa de las muestras, calculada según el área del pico situado a 8°, respecto de la muestra MG70, se muestran en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Cristalinidad de las hidrotalcitas.

Material	Composición		Pureza
	MgO:Al ₂ O ₃	Cristalinidad ^a (%)	
MG30	30:70	71	Media
MG50	50:50	95	Alta
MG70	70:30	100	Muy alta

^a Cristalinidad relativa respecto de la muestra MG70.

Por último, en la Figura 4.34(b) se observa como el tratamiento térmico a 500°C al que han sido sometido las muestras destruye la estructura laminar de las hidrotalcitas,

obteniéndose una fase periclusa de MgO junto a óxido de aluminio amorfo (Aramendía y col., 2001). La aparición de dos nuevos picos anchos y poco definidos a 36 y 66° en las hidrotalcitas calcinadas con mayor contenido de aluminio MG50C y MG30C (señalados con un asterisco), confirma la presencia de γ -alúmina, proveniente del cambio de fase de las impurezas de bohemita producido por la calcinación (Rinaldi y col., 2005).

ii) Termogravimetría

En la Figura 4.35 se muestra, a modo de ejemplo, el termograma de la hidrotalcita comercial MG70, que es la que presenta una mayor pureza al no estar mezclada con impurezas de bohemita.

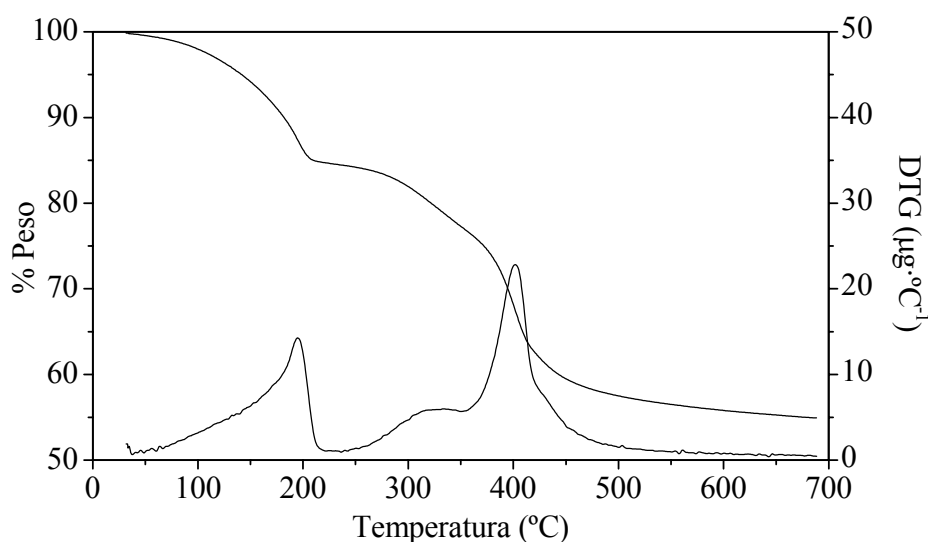


Figura 4.35. Termograma de la hidrotalcita MG70.

Se observan dos pérdidas de peso principales, similares a las encontradas en bibliografía para hidrotalcitas similares (Béres y col., 1999).

- 25-220°C, se produce la pérdida del agua de cristalización y posteriormente del agua confinada entre las láminas de la estructura de la hidrotalcita.
- 220-500°C, en este intervalo se produce la eliminación de los aniones interlaminares de la hidrotalcita, fundamentalmente carbonato, mediante su descomposición en CO_2 y una deshidroxilación más profunda. Estas pérdidas producen el colapso de la estructura laminar de la hidrotalcita.

iii) Microscopía electrónica de barrido

A modo de ejemplo, en la Figura 4.36 se muestran dos microfotografías SEM de la hidrotalcita MG70. Este material presenta partículas con forma de concha, y un tamaño entre 8 y 35 μm .

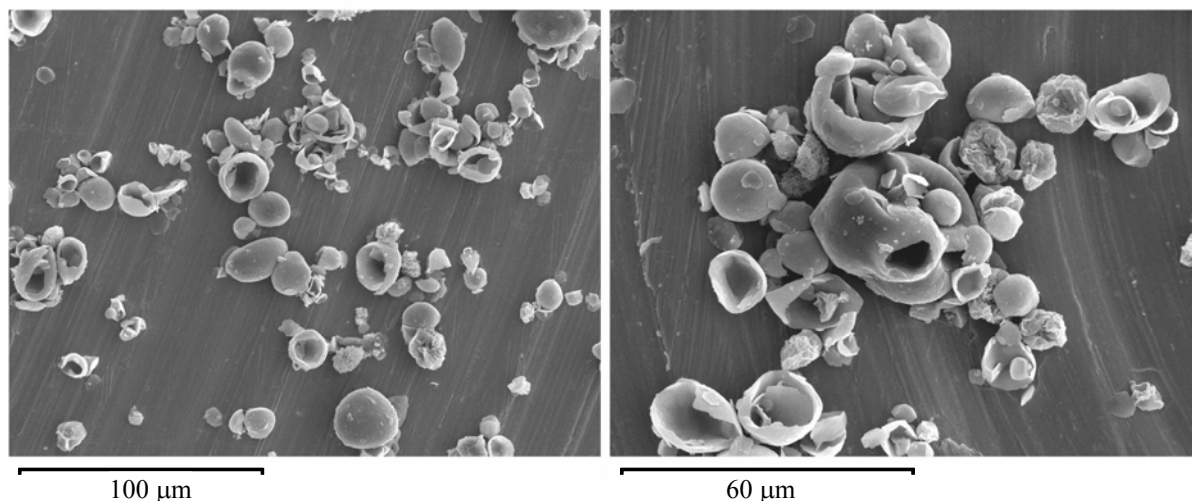


Figura 4.36. Microfotografías SEM de la hidrotalcita MG70.

iv) Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K

En la Figura 4.37 se muestran las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los materiales obtenidos al calcinar las hidrotalcitas de magnesio y aluminio (óxidos mixtos de MgO y Al_2O_3).

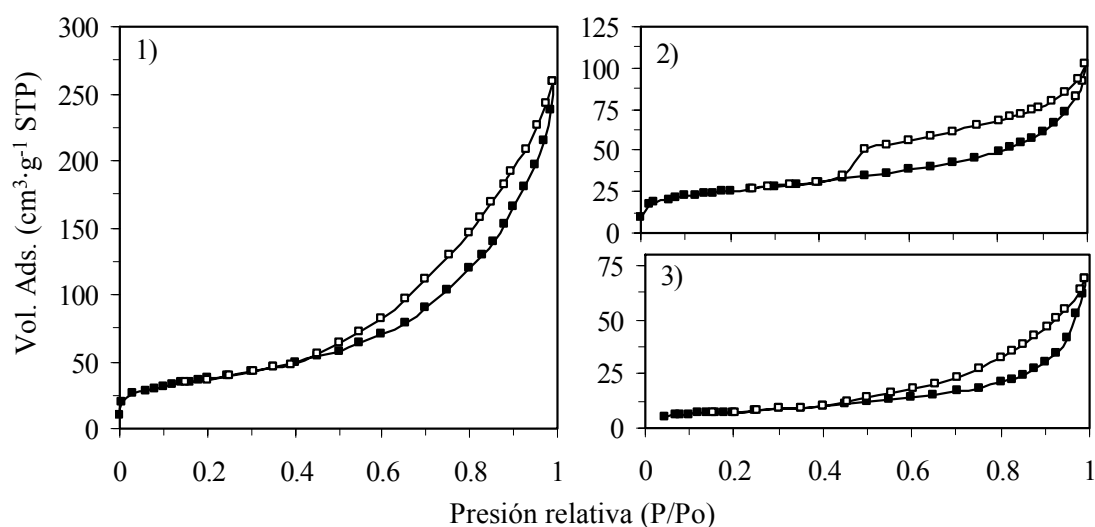


Figura 4.37. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de las hidrotalcitas una vez calcinadas. (1) MG30C, (2) MG50C, (3) MG70C.

Las isothermas de todas las hidrotalcitas calcinadas corresponden al grupo II, característica de sólidos macroporosos con un ciclo de histéresis de tipo H3. Las propiedades texturales de estos óxidos mixtos calculados a partir de estas isothermas se muestran en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Propiedades texturales de las hidrotalcitas.

Material	Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volumen poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
MG30C	132	0.40
MG50C	96	0.16
MG70C	27	0.11

Se observa que un mayor grado de pureza de las hidrotalcitas precursoras proporciona unos óxidos mixtos de menor área BET y volumen de poro.

v) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

En la Figura 4.38 se muestran los espectros FTIR de las hidrotalcitas comerciales.

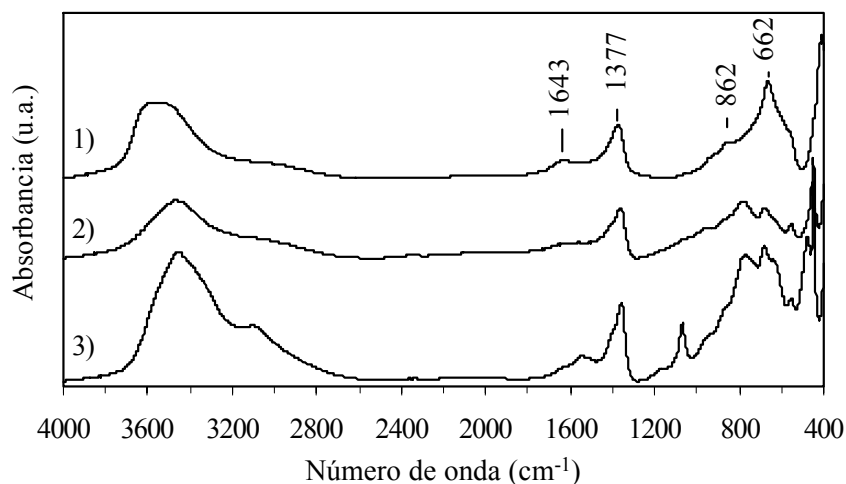


Figura 4.38. Espectros FTIR de las hidrotalcitas. (1) MG70, (2) MG50, (3) MG30.

El espectro FTIR de todas las hidrotalcitas muestra una fuerte banda entre 3800 y 2700 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de deformación del agua quimisorbida, las vibraciones estructurales de los grupos OH^- , las vibraciones características de puentes de hidrógeno y las vibraciones de tensión para los grupos $\text{Mg}^{2+}\text{-OH}^-$ en hidroxicarbonatos. La banda correspondiente al modo de vibración de deformación del agua en el espacio interlamilar aparece a 1643 cm^{-1} . Los picos a 662, 862 y 1415 cm^{-1} se asignan a las vibraciones del ión carbonato en entorno simétrico, si bien el último pico se superpone a la banda a 1377 cm^{-1} , la cuál podría asignarse a la vibración del ión nitrato, del cuál

pueden quedar restos tras el intercambio con carbonato (Aramendía y col., 2001; Kustrowski y col., 2004).

Al aumentar el contenido de aluminio en la hidrotalcita aparecen nuevas bandas (espectros 2 y 3 de la Figura 4.38), que pueden ser atribuidos a la presencia de impurezas de bohemita (AlOOH o Al_2O_3 monohidrato), siendo muy intensas en la hidrotalcita MG30 con mayor contenido de aluminio ($\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ másico = 30:70). La banda a 478 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de deformación de aluminio octaédrico (AlO_6), mientras que las bandas a 616 y 735 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de tensión de estos grupos. La banda intensa a 1070 cm^{-1} y un hombro a 1166 cm^{-1} , se asignan a las vibraciones simétricas y antisimétricas de deformación de los grupos Al-OH , respectivamente. La banda a 785 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de deformación de los grupos OH (Rinaldi y col., 2005).

En la Figura 4.39 se muestran los espectros FTIR de las hidrotalcitas calcinadas.

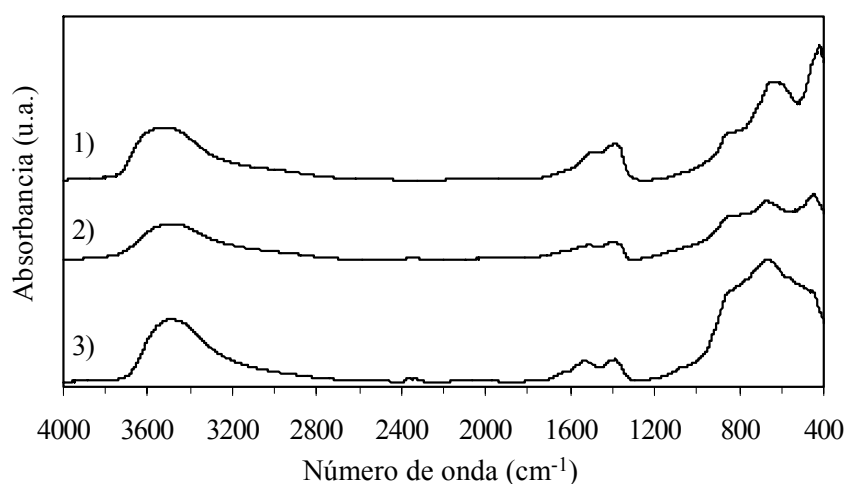


Figura 4.39. Espectros FTIR de las hidrotalcitas calcinadas. (1) MG70C, (2) MG50C, (3) MG30C.

La calcinación de la hidrotalcitas proporciona un espectro marcadamente distinto con bandas entre $450\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a las vibraciones características de los óxidos (MgO y Al_2O_3). La banda ancha a 1400 cm^{-1} es típica de las vibraciones O-C-O de los carbonatos adsorbidos en la superficie de los óxidos formados durante la calcinación. Finalmente, la banda observada en la región entre 3800 y 3100 cm^{-1} se debe a las vibraciones de grupos puente de hidrógeno (Aramendía y col., 2001).

La zona del espectro entre $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ de la muestra MG30C (espectro 3 de la Figura 4.39), difiere de lo obtenido de los correspondientes a las otras hidrotalcitas calcinadas. Esta diferencia se debe a que la calcinación de esta muestra ha provocado el cambio de fase de las impurezas de bohemita, obteniéndose γ - Al_2O_3 que presenta

diversas bandas en esta zona del espectro a 580 y 754 cm^{-1} , que se asignan al modo de vibración de tensión de aluminio octaédrico, mientras que el hombro situado en torno a 875 cm^{-1} correspondería al modo de vibración de tensión de aluminio tetraédrico (Rinaldi y col., 2005).

4.1.7. Amberlita IRA-900

La caracterización de la resina básica, una vez realizados los procesos de lavado e intercambio con NaOH, se ha realizado con las siguientes técnicas de caracterización.

i) Difracción de rayos X

Para realizar el análisis DRX de la Amberlita IRA-900, el sólido fue molido hasta obtener un polvo fino, tal y como se necesita para este tipo de análisis, mostrándose su difractograma en la Figura 4.40.

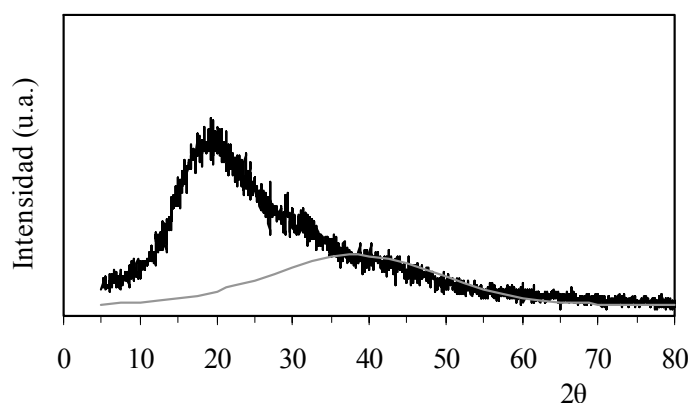


Figura 4.40. Difractograma de la Amberlita IRA-900.

El difractograma de la Amberlita IRA-900 muestra que este polímero es parcialmente cristalino, presentando un pico ancho sobre 20° , que se superpone al halo amorfo de este tipo de materiales (dibujado con línea gris sobre el difractograma, Katime, 1994).

ii) Termogravimetría

En la Figura 4.41 se muestra el análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (helio:aire = 1:1) de la resina Amberlita IRA-900 en su forma OH, después de haber sido sometida al proceso de intercambio con iones hidroxilo.

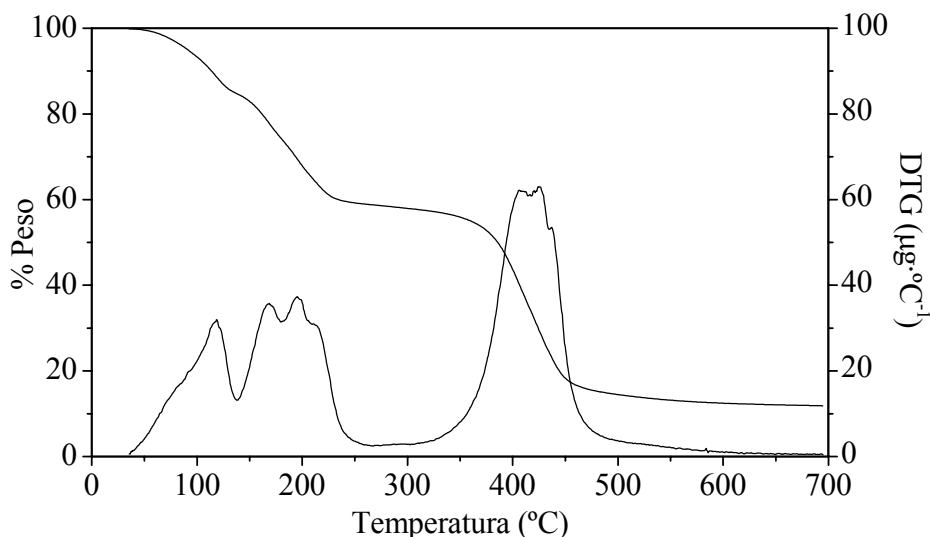


Figura 4.41. Termograma de la Amberlita IRA-900.

En la curva de pérdida de peso con la temperatura se observa como la resina aniónica sufre varios cambios, en los que se distinguen tres zonas principales:

- 25-140°C, la muestra pierde la humedad adsorbida más débilmente.
- 140-300°C, continúa la pérdida de humedad y se eliminan los grupos amino cuaternarios.
- 300-600°C, en este intervalo se produce la degradación del copolímero poliestireno-divinilbenceno.

iii) Isoterma de adsorción de N_2 a 77 K

En la Figura 4.42 se muestra la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K de la Amberlita IRA-900, después de haber sido sometido al proceso de intercambio aniónico con NaOH.

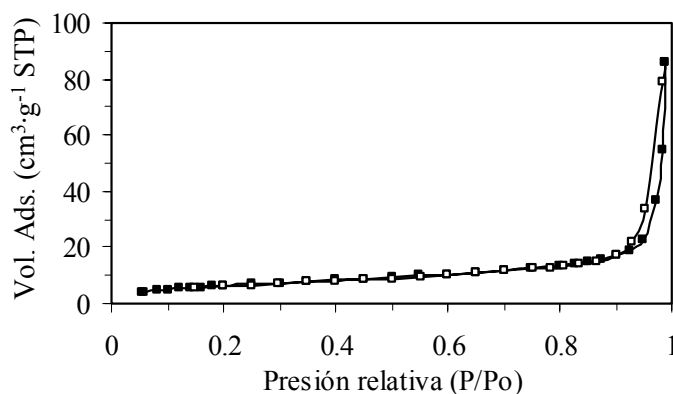


Figura 4.42. Isoterma de adsorción de N_2 de la Amberlita IRA-900.

La isoterma de la resina aniónica corresponde al grupo II, característica de sólidos macroporosos con un ligero ciclo de histéresis de tipo H3. El método BET proporciona un área de $23.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y un volumen de poro de $0.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

iv) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

En la Figura 4.43 se muestra el espectro FTIR de la resina aniónica Amberlita IRA-900 después del intercambio con aniones hidroxilo. La resina está formada por un copolímero PS-DVB (poliestireno-divinilbenceno con grupos funcionales tipo hidróxido de trimetilamonio), cuya estructura se incluye también en dicha figura.

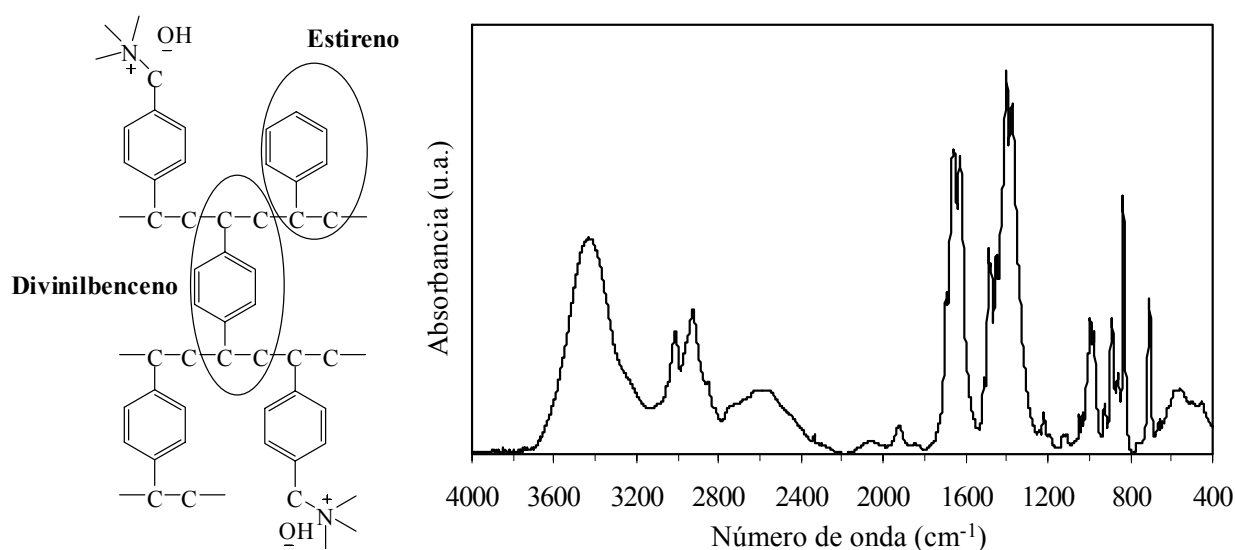


Figura 4.43. Estructura y espectro FTIR de la Amberlita IRA-900 en forma OH.

El anillo bencénico presenta dos bandas a 3018 y 1657 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones de tensión de los enlaces arC-H y arC-C , respectivamente. El grupo metileno $-\text{CH}_2-$ presenta dos bandas a 2933 y 1452 cm^{-1} , que se asignan a las vibraciones de tensión del enlace C-H y de esqueleto, respectivamente. Los grupos metilo unidos a la amina cuaternaria presentan varias bandas: una ancha a 2767 cm^{-1} que se asigna a la vibración de tensión del enlace C-H y otras tres bandas a 1489 , 1404 y 1396 cm^{-1} , atribuidas a las vibraciones de esqueleto, simétricas la primera de ellas, y asimétricas las dos últimas. La amina cuaternaria presenta una banda ancha entre 2650 - 2580 cm^{-1} y otra a 1664 cm^{-1} , que se asignan a vibraciones de tensión y esqueleto, respectivamente. Por último, se observa una banda ancha entre 3600 - 3200 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de tensión del enlace O-H de las moléculas de agua (Pretsch y col., 1998).

v) Valoración de aniones hidroxilo

Para conocer la cantidad de centros activos que posee la Amberlita IRA-900 en forma OH, una vez realizado el intercambio aniónico, se valoró la cantidad de grupos hidroxilo según el método descrito en el apartado 3.5.11 de la presente memoria.

La valoración de la resina fue realizada por triplicado, mostrando un contenido de aniones hidroxilo de $0.54 \text{ meq}\cdot\text{ml}^{-1}$ de lecho húmedo.

4.2. ENSAYOS CATALÍTICOS SOBRE TITANOSILICATOS

La interpretación y discusión de la actividad de los distintos catalizadores empleados en la presente investigación, se ha llevado a cabo en función de los siguientes parámetros:

$$\text{Conversión (\%)} = 100 \left(1 - \frac{\text{mmol de sustrato restante}}{\text{mmol de sustrato inicial}} \right) \quad [4.2]$$

$$\text{Selectividad (\%)} = 100 \frac{\text{mmol de producto}}{\sum \text{mmol de producto}} \quad [4.3]$$

$$\text{Rendimiento (\%)} = 100 \frac{\text{mmol de monoepóxido}}{\text{mmol de sustrato inicial}} \quad [4.4]$$

$$\text{Consumo de H}_2\text{O}_2 \text{ (\%)} = 100 \left(1 - \frac{\text{mmol de H}_2\text{O}_2 \text{ restante}}{\text{mmol de H}_2\text{O}_2 \text{ inicial}} \right) \quad [4.5]$$

$$\text{Eficacia del H}_2\text{O}_2 \text{ (\%)} = 100 \frac{\text{mmol de epóxidos}}{\text{mmol de H}_2\text{O}_2 \text{ consumido}} \quad [4.6]$$

Para facilitar la interpretación de los resultados, los diferentes mono- y diepóxidos de los sustratos elegidos en este estudio, se nombran como se muestra en la Figura 4.44.

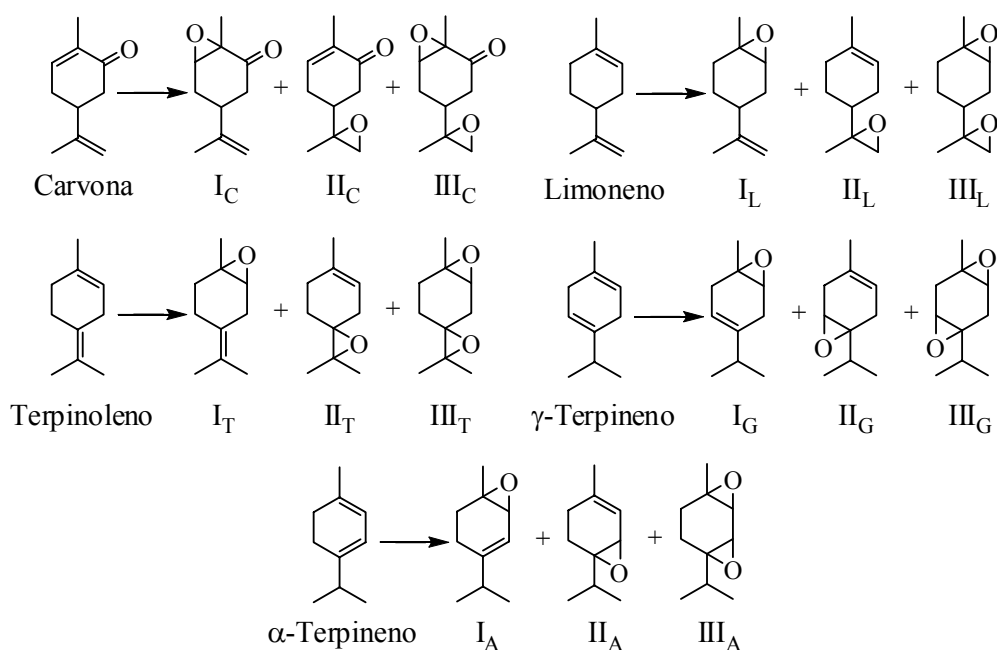


Figura 4.44. Nomenclatura utilizada en este trabajo para los mono- y diepóxidos de los sustratos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los nombres científicos de los epóxidos sintetizados en este trabajo, así como su nombre común, se indican en la Tabla 4.12, junto con la nomenclatura utilizada en la presente investigación.

Tabla 4.12. Nombre común y científico de los epóxidos sintetizados en este trabajo.

	Nombre común	Nombre científico
I _C	5,6-Epóxido carvona	1-metil-4-(prop-1-en-2-il)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-ona
II _C	8,9-Epóxido carvona	2-metil-5-(2-metiloxiran-2-il)ciclohex-2-enona
III _C	Diepóxido carvona	1-metil-4-(2-metiloxiran-2-il)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-ona
I _L	1,2-Epóxido limoneno	1-metil-4-(prop-1-en-2-il)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano
II _L	8,9-Epóxido limoneno	2-metil-2-(4-metilciclohex-3-enil)oxirano
III _L	Diepóxido limoneno	1-metil-4-(2-metiloxiran-2-il)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano
I _T	1,2-Epóxido terpinoleno	1-metil-4-(propan-2-ilideno)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano
II _T	4,8-Epóxido terpinoleno	2,2,6-trimetil-1-oxaespиро[2.5]oct-5-eno
III _T	Diepóxido terpinoleno	3',3',6-trimetil-7-oxaespиро[bicyclo[4.1.0]heptano-3,2'-oxirano]
I _G	1,2-Epóxido γ -terpineno	4-isopropil-1-metil-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-eno
II _G	4,5-Epóxido γ -terpineno	1-isopropil-4-metil-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-eno
III _G	Diepóxido γ -terpineno	4-isopropil-1-metil-3,4-epoxi-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-eno
I _A	1,2-Epóxido α -terpineno	4-isopropil-1-metil-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-4-eno
II _A	3,4-Epóxido α -terpineno	1-isopropil-4-metil-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-4-eno
III _A	Diepóxido α -terpineno	4-isopropil-1-metil-4,5-epoxi-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-4-eno

En esta parte de la presente investigación, se estudió el comportamiento catalítico de una serie de titanosilicatos cristalinos como los zeotipos TS-1 y Ti-Beta, y amorfos como los xerogeles mesoporosos preparados por el método sol-gel, en los que se varió el tiempo de envejecimiento (0 – 48 h) y la forma de eliminación de los grupos hidroxilo superficiales (calcinación y/o silanización).

Las condiciones típicas de los ensayos catalíticos (condiciones estándar) en la epoxidación de los diferentes terpenos estudiados (carvona, limoneno, terpinoleno, γ -terpineno y α -terpineno) fueron las siguientes:

- Composición del medio de reacción: 10 mmol de sustrato, 10 mmol de H₂O₂ acuoso al 33%, 36.7 ml de acetonitrilo y la masa necesaria de catalizador para mantener una relación molar sustrato/Ti = 100.
- Condiciones de reacción: temperatura de 50°C, agitación vigorosa, y un tiempo de 72 horas.

Los resultados experimentales y las condiciones empleadas se recopilan en forma de tablas en el apéndice 7.3: reproducibilidad de los ensayos catalíticos con varios titanosilicatos (Tabla 7.8), así como la actividad de estos materiales en la epoxidación de carvona (Tabla 7.9). Asimismo, se ha estudiado la reactividad de los diferentes sustratos terpénicos en la epoxidación con peróxido de hidrógeno sobre un xerogel SiO₂-TiO₂

(Tabla 7.10), la influencia del proceso de silanización superficial y el envejecimiento del gel de partida en los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (Tabla 7.11), así como la influencia de la calcinación de xerogeles silanizados a diferentes temperaturas en la epoxidación de carvona (Tabla 7.12). Por último, y una vez seleccionado los dos xerogeles de mayor actividad, se ha estudiado su carácter heterogéneo como catalizador (Tabla 7.13), y su reutilización (Tablas 7.14 y 7.15).

4.2.1. Reproducibilidad de los ensayos catalíticos

Inicialmente, se estudió la reproducibilidad de los ensayos a fin de determinar el error experimental, repitiéndose tres experimentos realizados en las condiciones estándar con diferentes catalizadores de titanio. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.45.

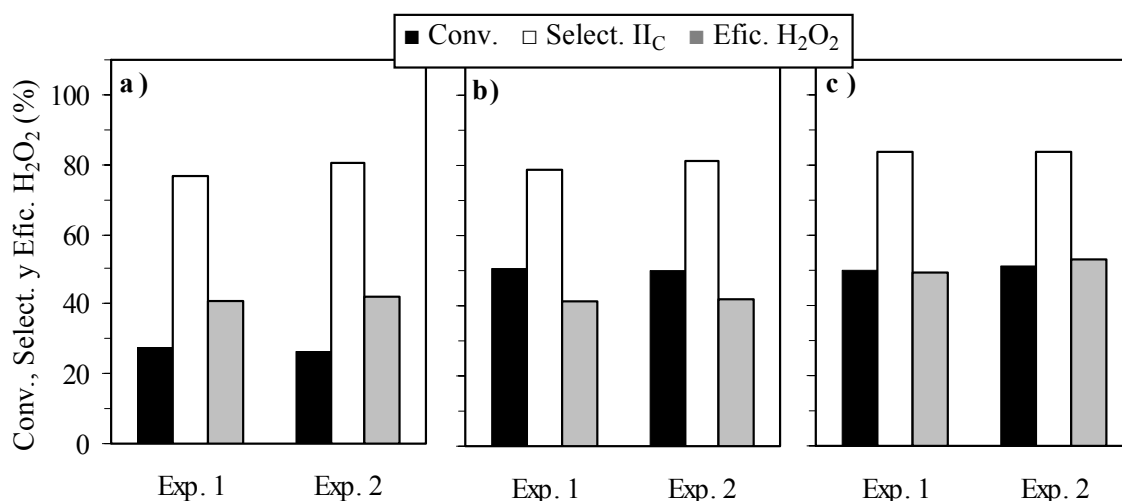


Figura 4.45. Reproducibilidad de los experimentos de epoxidación de carvona sobre diferentes titanosilicatos. (a) Zeotipo Ti-Beta. (b) Xerogel Ti-X1. (c) Xerogel Ti-X5.

Se ha determinado un error experimental por debajo del 3% para la conversión, del 4% para la selectividad, y en torno al 5% para la eficacia del peróxido, lo que indica una buena reproducibilidad de los resultados experimentales.

4.2.2. Actividad de los diferentes titanosilicatos

Con el objetivo de seleccionar el soporte silíceo más adecuado para los centros activos de titanio, se han probado una serie de catalizadores: dos zeotipos microporosos, TS-1 y Ti-Beta, y un xerogel amorfo y mesoporoso (Ti-X1).

El elección de acetonitrilo como disolvente se debe a que este compuesto es una base débil de Brönsted, que envenena los centros ácidos de Brönsted del zeotipo Ti-Beta proporcionando una elevada selectividad hacia los epóxidos (Corma y col., 1996; Van der Waal y col., 1997). Este disolvente se ha utilizado con los otros dos catalizadores con fines comparativos, a pesar de que con el zeotipo TS-1 se han descrito mayores actividades en la epoxidación de alquenos con metanol, debido a su interacción con los centros activos de titanio (Notari, 1993; Hulea y col., 1998).

Los resultados obtenidos en la epoxidación de carvona con estos materiales en las condiciones estándar se muestran en la Figura 4.46 y en la Tabla 4.13.

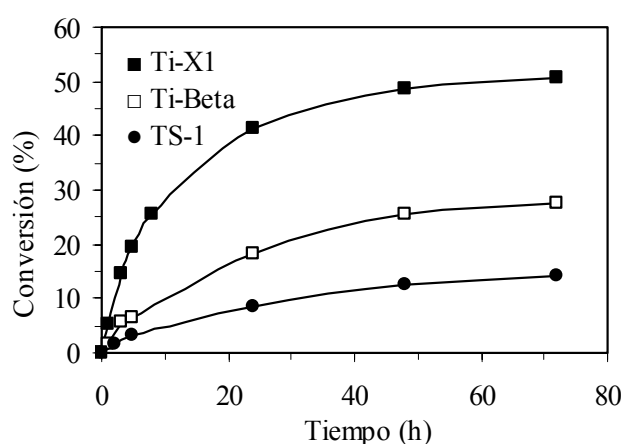


Figura 4.46. Cinética de reacción de distintos titanosilicatos en la epoxidación de carvona.

Tabla 4.13. Actividad catalítica de diferentes titanosilicatos en la epoxidación de carvona (72 h).

Catalizador	Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Conv. (%)	Rend. ^a (%)	Selectividad (%)				H ₂ O ₂ (%)	
				I _C trans	I _C cis	II _C	Otros	Cons.	Efic.
Zeotipo TS-1	624	14.2	9.0	2.1	18.1	63.4	16.4	95	12
Zeotipo Ti-Beta	630	27.7	21.2	0.4	1.6	76.7	21.3	53	41
Xerogel Ti-X1	675	50.5	39.8	0.5	3.1	78.8	17.6	94	44

^a Rendimiento hacia II_C.

Se observa que el xerogel SiO₂-TiO₂ es más activo que los zeotipos, mostrando tanto una mayor velocidad inicial de reacción como una mayor conversión. La diferente actividad observada con estos materiales está relacionada con sus propiedades texturales, pero no con su área superficial, que es similar en todos ellos, sino con su estructura porosa, es decir, con el tamaño de sus poros. La menor conversión observada con el zeotipo TS-1 se debe a factores estéricos, como resultado de su pequeño tamaño de poro ($\approx 5.5 \text{ \AA}$). Estos poros dificultan la entrada de alquenos voluminosos, así como la formación de los complejos de transición. El mayor tamaño de poro del zeotipo Ti-Beta ($7.6 \times 6.4 \text{ \AA}$) permite epoxidar alquenos más grandes, con lo que se obtiene una

conversión superior a la observada con el TS-1. La mayor conversión obtenida con el xerogel, se debe a su naturaleza mesoporosa, ya que posee un diámetro medio de poro de 36 Å, lo que facilita el acceso de la carvona a los centros activos de la superficie del catalizador.

El xerogel SiO₂-TiO₂ presenta una elevada selectividad hacia el monoepóxido exocíclico de la carvona (II_C), con una selectividad muy baja hacia el otro monoepóxido (I_C), por lo que se considera regioespecífico para la obtención de dicho monoepóxido. Con el zeotipo Ti-Beta se observa una selectividad hacia el monoepóxido II_C parecida a la obtenida con el xerogel. Sin embargo, con el zeotipo TS-1 se observa una importante pérdida de la regioselectividad al aumentar en gran medida la epoxidación del otro doble enlace de la carvona.

La eficacia del peróxido obtenida con el xerogel y el zeotipo Ti-Beta es relativamente parecida, mientras que es muy inferior con el TS-1. Este comportamiento podría deberse al pequeño tamaño de poro de este zeotipo, que conduce a una menor difusión interna de la carvona en sus poros, favoreciendo la descomposición improductiva del H₂O₂ en agua y oxígeno.

Por último, y para comprobar que los centros activos de titanio superficiales son los responsables de la epoxidación de la carvona, se han realizado dos experimentos adicionales en las condiciones estándar. En el primero, se ha realizado un blanco de reacción (sin catalizador), mientras que en el segundo se ha empleado como catalizador un xerogel de silicio sin titanio (área BET = 539 m²·g⁻¹). En ninguno de los dos ensayos se ha observado conversión ni consumo de peróxido de hidrógeno.

4.2.3. Reactividad de los sustratos

Para estudiar la reactividad de los diferentes terpenos estudiados, se han realizado una serie de experimentos con un xerogel SiO₂-TiO₂ calcinado (Ti-X1) en las condiciones estándar, pero con un tiempo inferior (24 horas) para evitar que el completo consumo del peróxido de hidrógeno fuese un factor limitante de la reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.14.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.14. Actividad catalítica del xerogel SiO₂-TiO₂ en la epoxidación de terpenos.

Sustrato	Conv. (%)	Rend. ^a (%)	Selectividad (%)					H ₂ O ₂ (%)	
			I	II	III	p-cimeno	Otros	Cons.	Efic.
Carvona	41.5	33.1	3.9	79.7	---	---	16.4	90	38
Limoneno	44.2	11.1	25.0	19.4	1.7	---	53.9	79	27
γ-Terpineno	97.0	1.0	0.7	0.3	---	98.2	0.8	---	---
Terpinoleno	76.6	6.1	8.0	1.9	---	12.7	77.4	---	---
α-Terpineno	92.5	0.2	0.1	0.1	---	36.9	62.9	---	---

^a Rendimiento hacia II_C, I_L, I_G + II_G, II_T o I_A + II_A.

Se observa que con los sustratos carvona y limoneno se obtienen conversiones similares, pero con los demás sustratos (terpinoleno, α- y γ-terpineno) la conversión es mayor, alcanzándose valores superiores al 90% con ambos terpinenos.

Los resultados obtenidos muestran que este sistema catalítico sólo es válido para la epoxidación del alqueno terminal de la carvona, ya que sólo se obtienen selectividades elevadas hacia los epóxidos con este sustrato, mostrándose poco activo en la epoxidación del otro doble enlace (grupo cetónico α,β-insaturado, Figura 4.44). Por ello, se puede deducir que este sistema catalítico reacciona de forma regioselectiva hacia la obtención del monoepóxido exocíclico de la carvona (II_C). La baja reactividad del doble enlace del grupo cetónico α,β-insaturado de la carvona, ya ha sido observada previamente en bibliografía con otro catalizador silíceo con titanio en su estructura como un gel de sílice tratado con isopropóxido de titanio, aunque utilizando t-butilhidroperóxido como oxidante (Fraile y col., 1995; Cativiera y col., 1996).

La epoxidación tiene lugar en los centros activos Ti-peroxo según el mecanismo esquematizado en la Figura 4.47 (Notari, 1993).

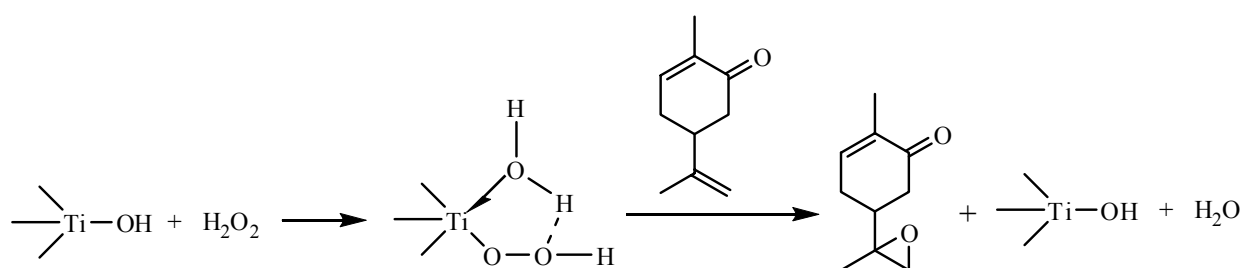


Figura 4.47. Mecanismo de epoxidación de carvona a partir de especies Ti-peroxo.

Con limoneno, se obtiene una selectividad intermedia (aprox. 20%) hacia los dos monoepóxidos sin apreciarse regioselectividad, generándose además una importante cantidad de subproductos. Con terpinoleno, α- y γ-terpineno, las selectividades obtenidas hacia los diferentes monoepóxidos son insignificantes, debido a una gran formación de subproductos, entre los que destaca el p-cimeno.

La eficacia del peróxido de hidrógeno obtenida con limoneno es inferior a la obtenida con carvona, a pesar de que el consumo de oxidante es inferior, lo que se atribuye a una mayor formación de subproductos. Sin embargo, con los demás sustratos (terpinoleno, α - y γ -terpineno), las eficacias estimadas superaban el 100%, por lo que no se han incluido en la Tabla 4.14. Este hecho se atribuye a la mayor reactividad de estos sustratos, por lo que pueden reaccionar con el oxígeno atmosférico mediante reacciones de oxidación alílica, dando como resultado numerosos productos de oxidación, incluidos derivados bencénicos como el p-cimeno (Van der Waal y col., 1998; Cagnoli y col., 2005). Estas reacciones secundarias se producen a través de reacciones en cadena mediante radicales hidroxilo formados a partir de los centros activos de titanio de la superficie del xerogel (Ti-OH), que forman hidroperóxidos que se descomponen en diversos productos (Figura 4.48).

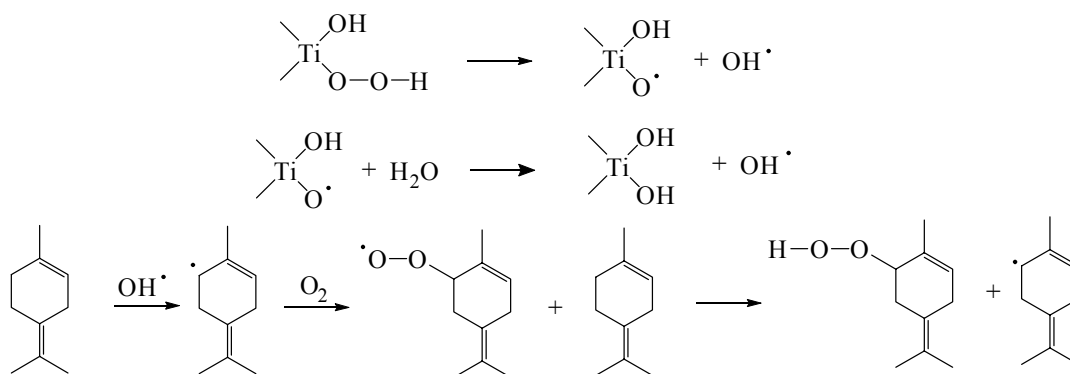


Figura 4.48. Mecanismo de reacción en cadena mediante radicales hidroxilo en la oxidación de terpenos con oxígeno atmosférico.

Los resultados indican que este sistema catalítico sólo es eficaz para obtener epóxidos a partir de alquenos terminales, tales como el monoepóxido II_C de la carvona. Por ello, se ha tomado la carvona como sustrato modelo para los siguientes estudios.

4.2.4. Efecto de la silanización superficial y el envejecimiento del gel de partida en xerogeles SiO₂-TiO₂

Una de las variables que puede afectar a las propiedades texturales de los xerogeles es el envejecimiento del gel de partida ya que, durante esta etapa, continúan las reacciones de condensación, produciendo un mayor entrecruzamiento de la red con lo que se endurecen las paredes del gel formado, disminuyendo su área superficial (Brinker y col., 1990).

Otra variable importante de los xerogeles es su carácter hidrófilo-hidrófobo superficial, siendo deseable una hidrofobia elevada para impedir que el agua se adsorba taponando los centros activos de titanio (se utiliza H_2O_2 acuoso al 33% como oxidante). Por ello, el carácter hidrófilo de los grupos silanoles superficiales ($-\text{Si}-\text{OH}$) debe modificarse para dotar al sólido de propiedades hidrófobas. Se han seleccionado dos métodos para la deshidroxilación superficial: (i) calcinación, con lo que se formarían puentes oxígeno entre átomos de silicios ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) por condensación de grupos hidroxilo vecinales, y (ii) silanización superficial, que elimina los grupos hidroxilo superficiales al sustituirlos por grupos trimetilsilano ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$), (Van Grieken y col., 2000).

Así, una vez seleccionado el xerogel amorfo y mesoporoso como el soporte silíceo más adecuado para los centros activos de titanio, se ha estudiado el efecto que tiene el envejecimiento del gel de partida durante 48 h (E), y el efecto del tipo de deshidroxilación superficial: calcinación a 550°C (C), o silanización con trimetilclorosilano como agente silanizante (S). Los resultados obtenidos con estos materiales en la epoxidación de carvona en las condiciones estándar se muestran en la Figura 4.49 y en la Tabla 4.15, donde estos materiales se comparan con el xerogel sin envejecer y calcinado a 550°C (Ti-X1).

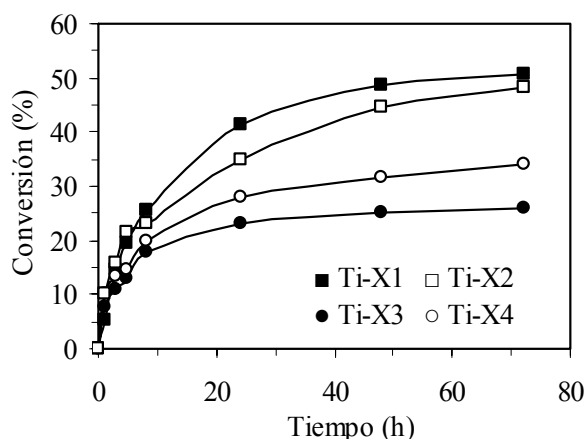


Figura 4.49. Cinética de reacción de distintos xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ en la epoxidación de carvona.

Tabla 4.15. Efecto de la síntesis de los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ en la epoxidación de carvona (72 h).

Catalizador ^a	Área BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Conv. (%)	Rend. ^b (%)	Selectividad (%)				H_2O_2 (%)	
				I_C trans	I_C cis	II_C	Otros	Cons.	Efic.
Ti-X1 (C)	675	50.5	39.8	0.5	3.1	78.8	17.6	94	44
Ti-X2 (E-C)	525	48.3	41.9	0.5	3.3	86.9	9.3	99	44
Ti-X3 (S)	784	25.9	21.4	1.1	7.6	82.6	8.7	96	24
Ti-X4 (E-S)	820	33.9	28.8	1.1	6.6	84.9	7.4	98	30

^a C = calcinado a 550°C , E = envejecido 48 horas, S = silanizado. ^b Rendimiento hacia II_C .

Se observa que los xerogeles deshidroxilados por calcinación (Ti-X1 y Ti-X2) son más activos que los xerogeles silanizados (Ti-X3 y Ti-X4), obteniéndose una mayor conversión a pesar de que el área BET de los xerogeles calcinados es inferior a la de los xerogeles silanizados. Esto se atribuye a la menor eficacia del peróxido de hidrógeno observada en los xerogeles silanizados, causada probablemente por la interacción del H_2O_2 con restos del agente silanizante (CTMS) que aumentaría su descomposición en oxígeno y agua. Por tanto, esta menor concentración de oxidante disponible en el medio produce la disminución de la velocidad de reacción y la menor conversión final alcanzada con los xerogeles silanizados.

El proceso de envejecimiento parece no afectar de forma significativa a la actividad de los xerogeles calcinados (Ti-X1 y Ti-X2), ya que se han obtenido conversiones y rendimientos similares hacia el monoepóxido mayoritario (II_C). Sin embargo, con los xerogeles silanizados (Ti-X3 y Ti-X4), la menor actividad encontrada en el material Ti-X3 parece estar más relacionada con la menor eficacia del peróxido de hidrógeno, ya que se descompone con los restos de CTMS presentes en el catalizador, que con el proceso de envejecimiento sufrido por el mismo.

El proceso de envejecimiento del gel de partida y los diferentes métodos de deshidroxilación superficial utilizados (calcinación y silanización) no han afectado en la selectividad obtenida hacia el epóxido exocíclico de la carvona (II_C), siendo muy elevada en todos los casos.

- Efecto de la calcinación de los xerogeles SiO_2 - TiO_2 silanizados

Debido a que los restos del agente silanizante son probablemente los responsables de la inferior eficacia del oxidante, y por tanto, de la menor conversión de sustrato obtenida, se ha procedido a eliminar los restos del agente silanizante mediante tratamiento térmico. Este ha consistido en calcinar los xerogeles silanizados Ti-X3 y Ti-X4 a $350^\circ C$ durante 6 horas, obteniéndose los materiales denominados Ti-X3C y Ti-X4C, respectivamente. La elección de esta temperatura se fundamenta en los análisis termogravimétricos realizados a estos materiales (apartado 4.1.2.ii), donde se comprobó que los restos del agente silanizante (CTMS) se eliminan por desorción térmica entre 150 y $320^\circ C$, eligiéndose una temperatura ligeramente superior para asegurar la completa eliminación del CTMS. Los resultados obtenidos en la epoxidación de carvona en las condiciones estándar con estos materiales se muestran en la Figura 4.50 y en la Tabla 4.16.

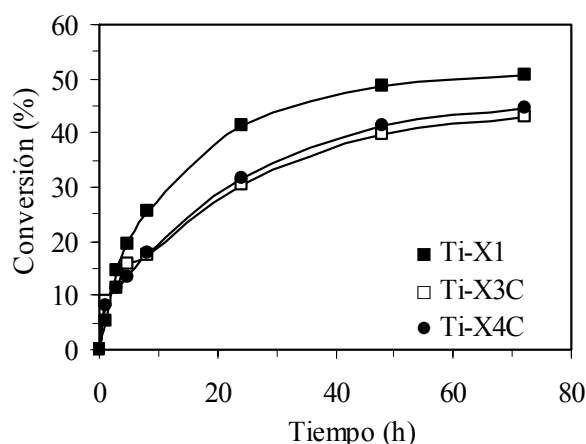


Figura 4.50. Cinética de reacción de distintos xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ en la epoxidación de carvona.

Tabla 4.16. Efecto de la síntesis de los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ en la epoxidación de carvona (72 h).

Catalizador	Conv. (%)	Rend. ^a (%)	Selectividad (%)				H_2O_2 (%)	
			I_C trans	I_C cis	II_C	Otros	Cons.	Efic.
Ti-X1	50.5	39.8	0.5	3.1	78.8	17.6	94	44
Ti-X3C	42.9	31.9	1.3	8.9	74.3	15.5	90	40
Ti-X4C	44.7	34.5	1.1	8.0	77.2	13.7	91	42

^a Rendimiento hacia II_C .

Se observa que la calcinación a 350°C ha mejorado la conversión y el rendimiento hacia el monoepóxido exocíclico de la carvona (II_C) de los xerogeles silanizados, aunque sigue siendo inferior a la del xerogel calcinado sin silanizar (Ti-X1). Esta mejora en la actividad de estos xerogeles se debe al notable aumento en la eficacia del H_2O_2 , producida por su menor descomposición en oxígeno y agua. Una mejora del 27 y 73% en la eficacia del peróxido ha conducido a un aumento del 33 y 75% en la conversión del sustrato con los xerogeles Ti-X3C y Ti-X4C, respectivamente. La selectividad hacia los epóxidos ha variado ligeramente con la calcinación a 350°C , obteniéndose un ligero descenso por mayor formación de subproductos. Se mantiene la alta selectividad hacia el epóxido mayoritario II_C , aunque con una menor regioselectividad comparada con la del xerogel calcinado.

Para comprender mejor las causas de la mejora de actividad de ambos xerogeles silanizados después de su calcinación a 350°C , estos materiales se han caracterizado mediante diversas técnicas: espectroscopia FTIR, termogravimetría, y resonancia magnética nuclear de ^{29}Si .

En la Figura 4.51 se muestran los análisis FTIR de los xerogeles silanizados antes y después de su calcinación a 350°C .

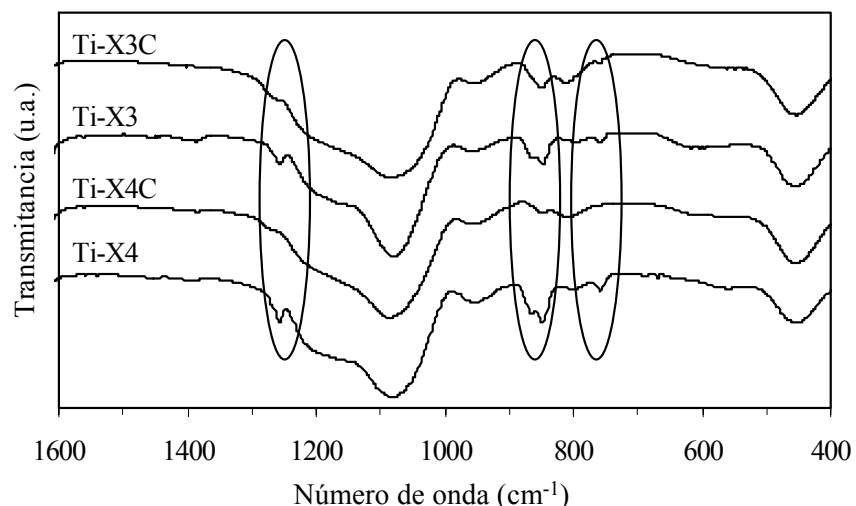


Figura 4.51. Espectros FTIR de xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ silanizados antes y después de ser calcinados a 350°C .

Se observa que en los xerogeles silanizados que han sido calcinados a 350°C (Ti-X3C y Ti-X4C), disminuye notablemente la intensidad de varias bandas que se asocian a la presencia de grupos metilo en la superficie del xerogel: (i) la banda atribuida a la deformación asimétrica de los grupos metilo situada a 1400 cm^{-1} , (ii) las bandas asignadas a modos de vibración de balanceo de los grupos metilo a 870 y 850 cm^{-1} , y (iii) la banda de absorción del modo de deformación asimétrico del enlace a 755 cm^{-1} .

Para confirmar la pérdida de grupos metilo superficiales durante la calcinación a 350°C observada mediante espectroscopia FTIR, se han realizado análisis termogravimétricos de estos materiales. En la Figura 4.52 se muestran las curvas TG correspondientes a dichas muestras.

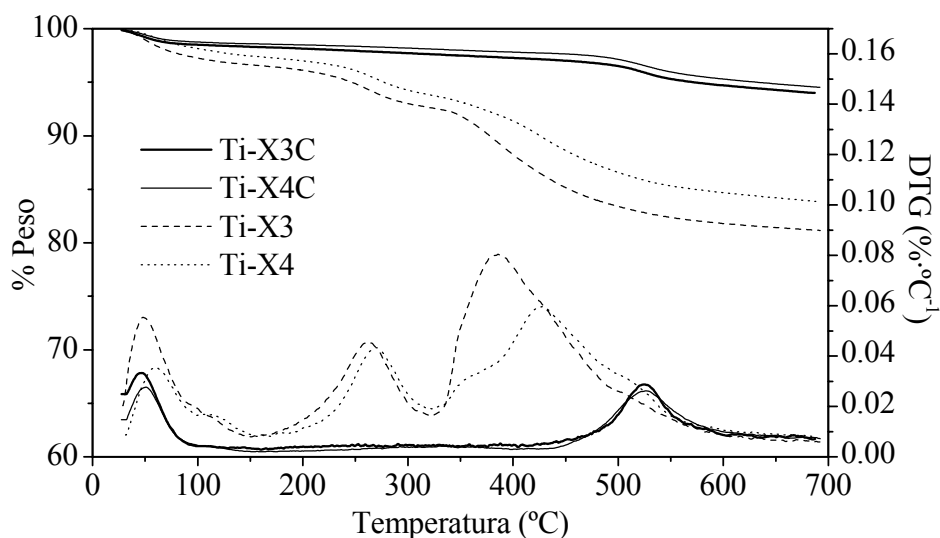


Figura 4.52. Termogramas de xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ silanizados antes y después de ser calcinados a 350°C .

Se observa que después de calcinar los xerogeles silanizados (Ti-X3C y Ti-X4C) a 350°C, estos materiales muestran una escasa pérdida de peso entre 150-450°C. Este hecho indica que han perdido la mayor parte de los grupos metilo superficiales (que se eliminan térmicamente entre 320-600°C como se observa en los materiales no calcinados Ti-X3 y Ti-X4), corroborando los resultados obtenidos con los análisis FTIR. Únicamente se mantienen en la superficie del xerogel restos no degradados de los grupos trimetilsilano (desorción térmica por encima de 500°C).

Por último, se han analizado por resonancia magnética nuclear de ^{29}Si los xerogeles silanizados antes y después de su calcinación a 350°C (Figura 4.53).

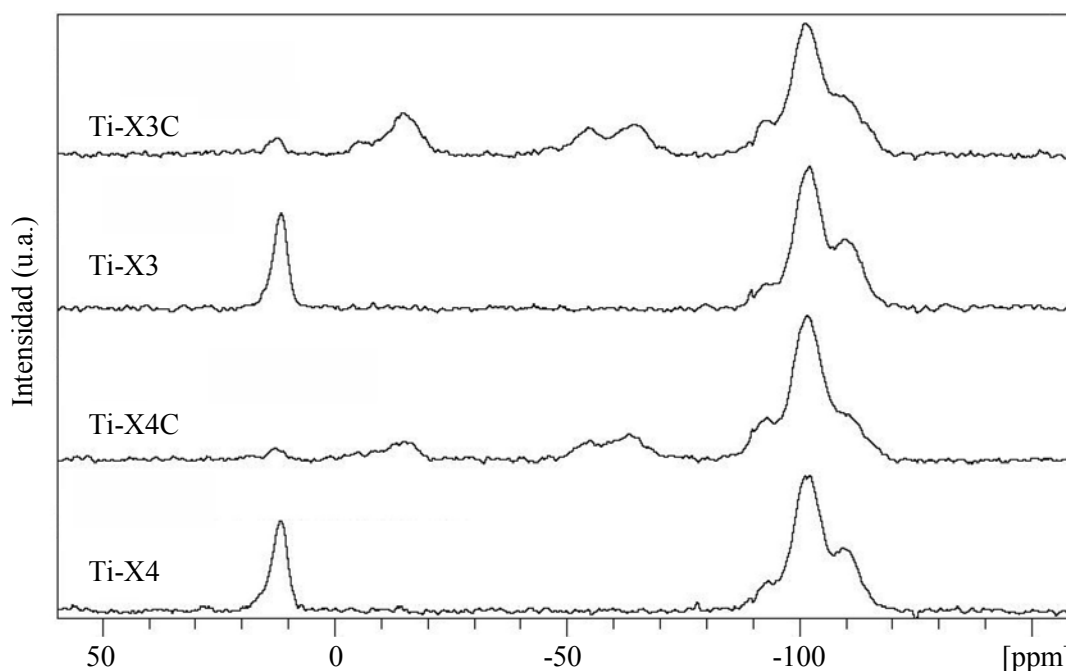


Figura 4.53. Espectros MAS-RMN ^{29}Si de xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ silanizados antes y después de ser calcinados a 350°C.

Se observa que en los espectros de los xerogeles calcinados (Ti-X3C y Ti-X4C), disminuye notablemente la banda a +15 ppm, asignada a los grupos trimetilsilano provenientes de la reacción del agente silanizante (trimetilclorosilano) con los silanoles de la superficie del gel (Yokogawa y col., 1995; Van Grieken y col., 2000), apareciendo nuevas bandas situadas en torno a +5, +15, +55 y +65 ppm, que deben pertenecer a nuevos entornos de los átomos de silicio.

Estas diferentes pruebas confirman que la calcinación a 350°C de los xerogeles silanizados, no sólo ha eliminado los restos del agente silanizante de la superficie del xerogel, sino también la mayor parte del silanizado superficial. Por ello, los xerogeles silanizados y calcinados son peores catalizadores que los xerogeles simplemente calcinados.

Una vez descartada la calcinación a 350°C del xerogel silanizado, se ha procedido a calcinar uno de estos xerogeles silanizados (Ti-X4 para dar el material denominado Ti-X5) en las mismas condiciones que los no silanizados (550°C durante 6 horas) para eliminar los restos observados a temperaturas superiores a 500°C, Figura 4.52. Los resultados obtenidos con este material comparados con los del xerogel calcinado sin silanizar (Ti-X1) en la epoxidación de carvona en las condiciones estándar se muestran en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17. Efecto de la síntesis de los xerogeles SiO₂-TiO₂ en la epoxidación de carvona (72 h).

Catalizador	Área BET (m ² ·g ⁻¹)	Conv. (%)	Rend. ^a (%)	Selectividad (%)				H ₂ O ₂ (%)	
				I _C trans	I _C cis	II _C	Otros	Cons.	Efic.
Ti-X1	675	50.5	39.8	0.5	3.1	78.8	17.6	94	44
Ti-X5	684	50.2	42.0	1.3	8.6	83.6	6.5	97	48

^a Rendimiento hacia II_C.

Se observa que la calcinación del xerogel silanizado (Ti-X5) aumenta la actividad catalítica de este material (para el xerogel sin calcinar Ti-X4 la conversión fue de un 25.9%, Tabla 4.15), obteniéndose una conversión similar a la del xerogel calcinado sin silanizar (Ti-X1), a pesar de que el área superficial ha disminuido después de la calcinación (684 frente a 820 m²·g⁻¹ del catalizador Ti-X4). De la misma manera que con la calcinación a 350°C, el significativo aumento de la conversión, se debe a la importante mejora en la eficacia del peróxido. La selectividad hacia los monoepóxidos se mantiene alta, con una menor regioselectividad hacia el monoepóxido mayoritario que el xerogel sin silanizar, aunque con menos subproductos.

Finalmente, el estudio de los diferentes métodos de deshidroxilación superficial al que han sido sometidos los xerogeles SiO₂-TiO₂ ha determinado el siguiente orden de actividad en la epoxidación de carvona: C 550°C > S-C 550°C > S-C 350°C > S. No obstante, este orden parece estar más relacionado con la mayor descomposición improductiva del peróxido de hidrógeno que con la hidrofobicidad proporcionada.

4.2.5. Estudio del carácter heterogéneo de los xerogeles de Si O₂-TiO₂ como catalizadores

Para comprobar si realmente la epoxidación de la carvona se produce de forma heterogénea sobre la superficie del xerogel SiO₂-TiO₂, sin lixiviado de los centros activos de titanio a la disolución, se han llevado a cabo dos experimentos adicionales en las condiciones estándar con los xerogeles calcinados de mayor actividad (materiales Ti-

X1 y Ti-X5). Estos ensayos han consistido en parar la reacción a un tiempo intermedio (8 horas), eliminando el catalizador por centrifugación, continuando la reacción con la mezcla libre de catalizador. El efecto de la retirada del catalizador sobre la conversión y la selectividad hacia el monoepóxido mayoritario (II_C) se muestra en la Figura 4.54, donde la evolución de la conversión de sustrato y peróxido de hidrógeno en este experimento se comparan con los obtenidos en un ensayo estándar.

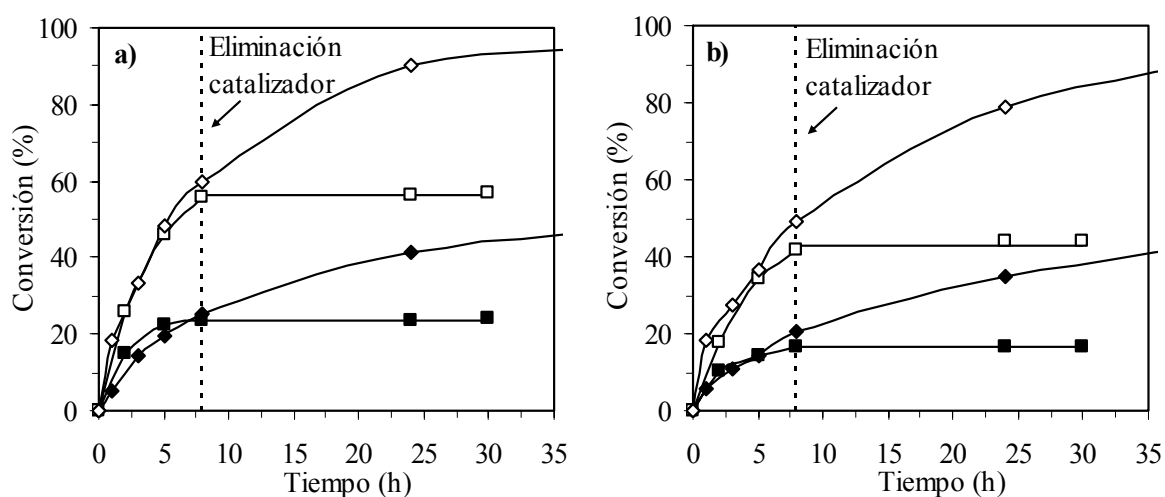


Figura 4.54. Efecto de la retirada del catalizador del medio de reacción en la epoxidación de carvona. (a) Xerogel Ti-X1. (b) Xerogel Ti-X5. Conversión en el ensayo estándar: (◆) carvona, (◇) H₂O₂. Conversión en el ensayo con retirada del catalizador: (■) carvona, (□) H₂O₂.

Los resultados muestran que en ambos ensayos al eliminar el catalizador de la mezcla de reacción (tiempo 8 horas), tanto la conversión de carvona como el consumo del peróxido de hidrógeno se mantienen constantes, lo que indica que la reacción no avanza. Por tanto, parece que la epoxidación sobre los xerogeles amorfos de SiO₂-TiO₂, independientemente de si han sido silanizados o no, se produce de forma completamente heterogénea.

4.2.6. Estudio de la reutilización de los xerogeles SiO₂-TiO₂

Se ha estudiado la reutilización de los xerogeles SiO₂-TiO₂ empleando para ello los que presentan mayor actividad catalítica: el xerogel calcinado (Ti-X1), y el sometido a envejecimiento, silanizado y calcinación a 550°C (Ti-X5).

Después de cada uso, el catalizador se recupera mediante filtración a vacío y lavado con etanol absoluto (20 ml/g sólido aprox.). Después se seca a 110°C durante una noche y por último se calcina a 550°C durante 5 horas, con una rampa de 2°C/min. En la Figura 4.55 se muestra la evolución de la conversión de sustrato con el tiempo, así como la

selectividad del xerogel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ calcinado (Ti-X1) durante tres usos consecutivos en las condiciones estándar.

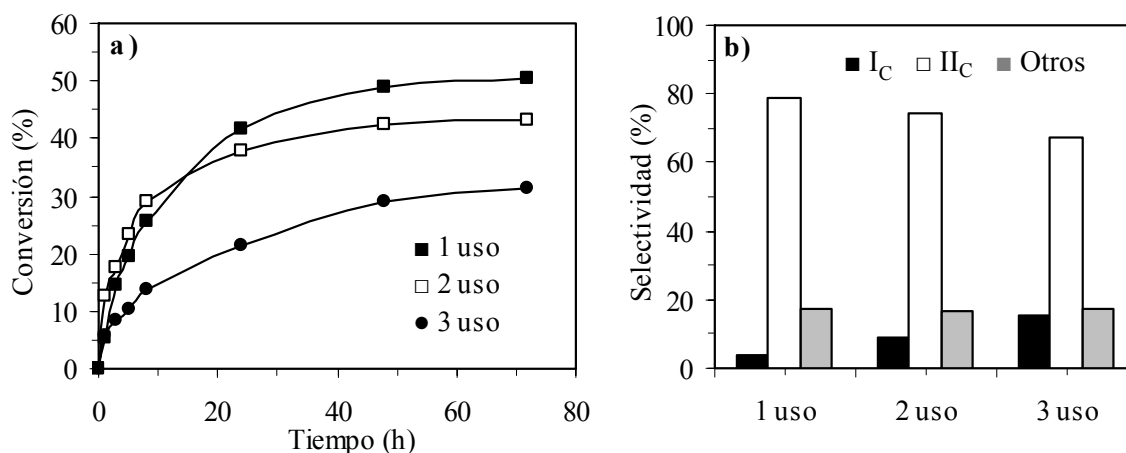


Figura 4.55. Reutilización del xerogel Ti-X1 en la epoxidación de carvona. (a) Efecto en la conversión. (b) Efecto en la selectividad.

Se observa un importante descenso de la actividad del catalizador después de cada uso, obteniéndose una conversión en el tercer uso un 38% inferior respecto del primero, Figura 4.55(a). La selectividad hacia el monoepóxido exocíclico de carvona (II_C) también disminuye con las sucesivas reutilizaciones por pérdida de regioselectividad, ya que aumenta de forma notable la presencia del monoepóxido minoritario (I_C), sin variación apreciable de la cantidad de subproductos, Figura 4.55(b). La menor conversión y la pérdida de selectividad conduce a que el rendimiento hacia el monoepóxido II_C descienda del 39.8% inicial al 21.2% en el tercer uso. No obstante, la eficacia del peróxido de hidrógeno ha aumentado del 45% inicial hasta el 58% en el tercer uso, producido por un importante descenso en el consumo de H_2O_2 en el tercer uso respecto del primero.

La evolución de la conversión con el tiempo, así como la selectividad del xerogel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ envejecido, silanizado y posteriormente calcinado (Ti-X5) obtenida durante tres usos consecutivos en las condiciones estándar se muestran en la Figura 4.56.

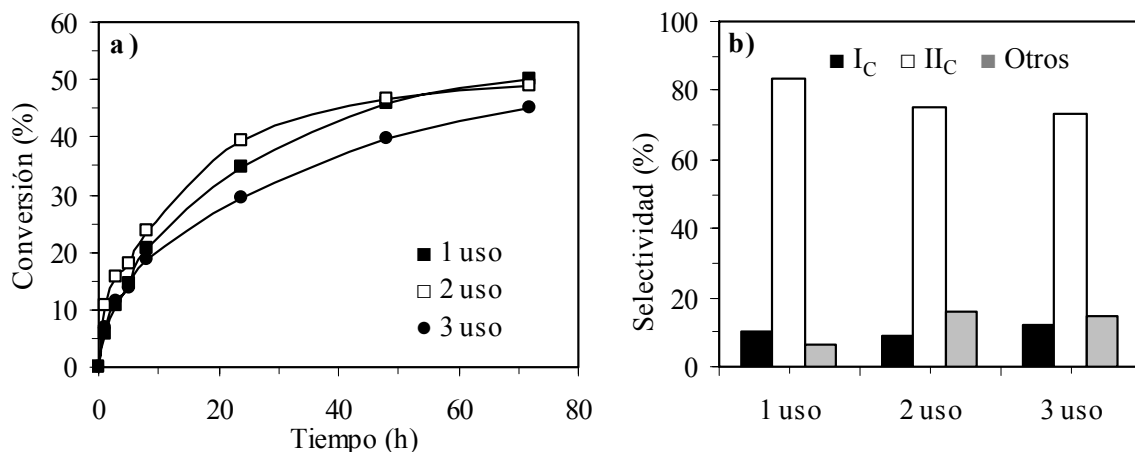


Figura 4.56. Reutilización del xerogel Ti-X5 en la epoxidación de carvona. (a) Efecto en la conversión. (b) Efecto en la selectividad.

Se observa que la reutilización del catalizador produce un importante descenso de la actividad del catalizador después de cada uso, obteniéndose una conversión al tercer uso un 10% inferior al conseguido en el primero, Figura 4.56(a). La selectividad hacia el monoepóxido exocíclico de la carvona (II_C) también desciende con las reutilizaciones, debido a la pérdida de regioselectividad, ya que aumenta ligeramente la presencia del monoepóxido I_C , y a un significativo aumento de los subproductos, Figura 4.56(b). La menor conversión y la pérdida de selectividad hacia el monoepóxido exocíclico de la carvona (II_C) conduce a que el rendimiento hacia dicho monoepóxido descienda del 41.9% inicial al 33.1% en el tercer uso. La eficacia del peróxido de hidrógeno se mantiene constante durante los tres usos.

Los dos materiales sufren pérdida de actividad durante los sucesivos usos. Sin embargo, esta pérdida de actividad es inferior en el material Ti-X5 (descenso de conversión del 10% frente al 38% obtenido con el material Ti-X1).

Para comprender el motivo de la desactivación de estos catalizadores, se ha procedido a caracterizar los diferentes xerogeles SiO_2-TiO_2 reutilizados mediante diversas técnicas: fluorescencia de Rayos X, resonancia magnética nuclear de ^{29}Si , espectroscopía DRUV y las isotermas de adsorción a 77 K de N_2 (método BET).

Aunque el estudio del carácter heterogéneo de estos materiales (apartado 4.2.5), parece 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. Para comprobar esta posibilidad, se han realizado análisis FRX, para medir la cantidad de Ti presente en los xerogeles después de su utilización. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 4.18.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.18. Análisis FRX de los xerogeles SiO₂-TiO₂ reutilizados.

Catalizador	Ti (% peso)	(Si/Ti) molar
(Ti-X1) Virgen	1.30	59.4
(Ti-X1) 1 uso	1.28	60.5
(Ti-X5) Virgen	1.06	73.3
(Ti-X5) 1 uso	1.05	74.2

Los análisis muestran que prácticamente no hay pérdida de titanio después del primer uso ya que las diferencias del contenido de Ti en las muestras (inferiores al 2%), se encuentran dentro del error experimental de esta técnica.

En los análisis MAS-RMN ²⁹Si del xerogel SiO₂-TiO₂ calcinado, Figura 4.57, no se aprecian cambios significativos en el entorno de los átomos de Si. En todas las muestras, se observa una banda principal centrada en -105 ppm, asociada a centros de silicio Q⁴, junto con unos hombros a -95 y -116 ppm, que se asignan a las especies Q³ y Q⁴ (asociados a la incorporación de átomos de Ti).

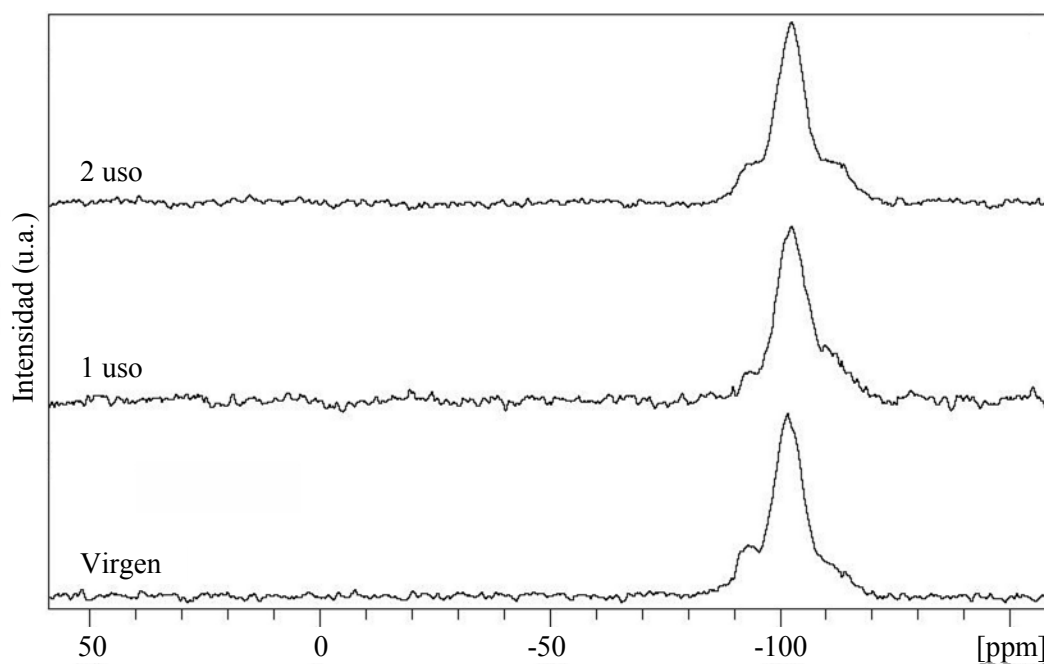


Figura 4.57. Espectros MAS-RMN ²⁹Si del xerogel Ti-X1 reutilizado.

Las mismas conclusiones obtenidas anteriormente para el xerogel Ti-X1, se pueden aplicar a la reutilización del catalizador Ti-X5, Figura 4.58.

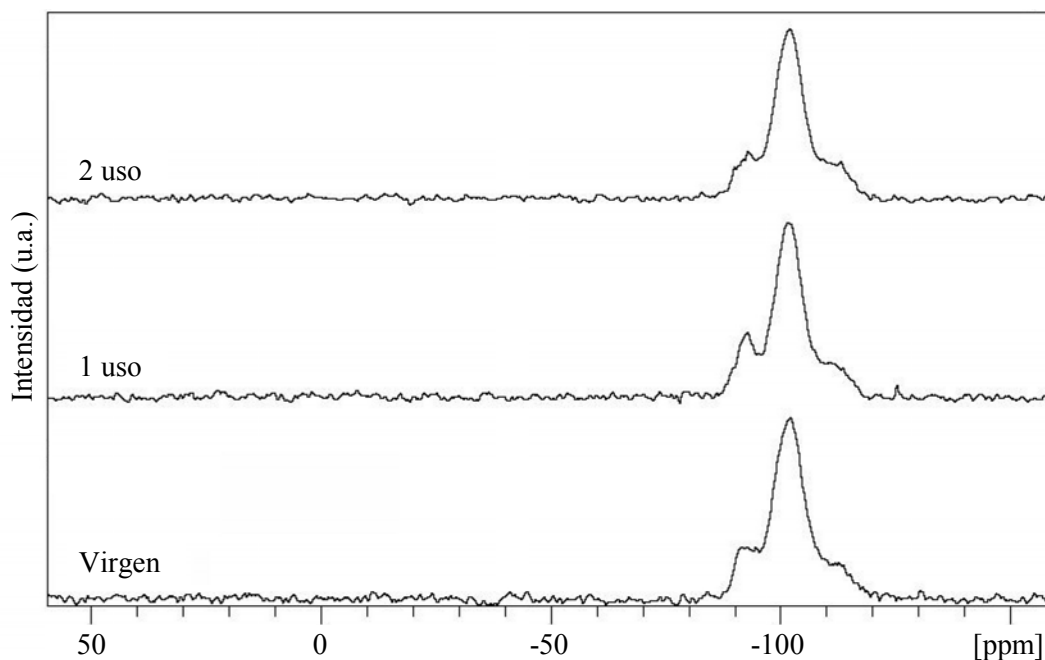


Figura 4.58. Espectros MAS-RMN ^{29}Si del xerogel Ti-X5 reutilizado.

En cuanto a la coordinación de los átomos de titanio, los espectros DRUV, Figura 4.59, muestran como la naturaleza del titanio superficial cambia a partir del primer uso. Así, en los espectros DRUV se aprecia una disminución de la intensidad de la banda a 210 nm, que corresponde a los centros TiO_4 tetraédricos, y la formación de anatasa que se aprecia por la aparición de absorción en torno a 330 nm. La formación de estos microdominios de anatasa extra-red podría deberse a la migración del titanio superficial durante la reacción y/o posterior regeneración térmica por calcinación.

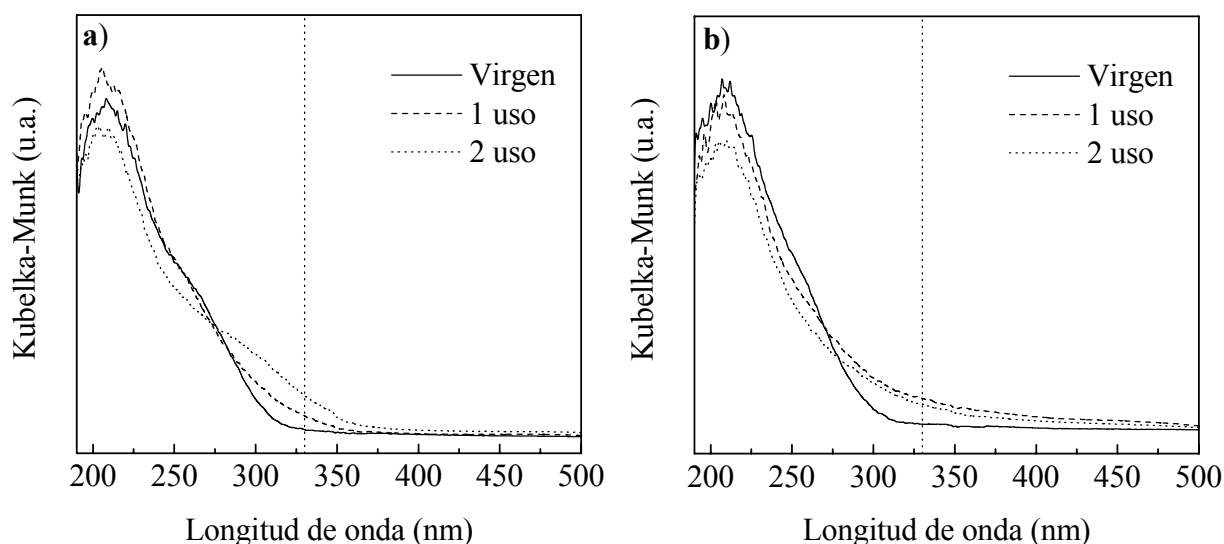


Figura 4.59. Espectros DRUV de los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ reutilizados. (a) Ti-X1. (b) Ti-X5.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por último, se realizaron análisis BET para comprobar posibles modificaciones texturales de los xerogeles de titanio durante su utilización y posterior regeneración por calcinación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.19.

Tabla 4.19. Propiedades texturales de los xerogeles SiO₂-TiO₂ reutilizados.

Catalizador	Área BET (m ² ·g ⁻¹)	Volumen poro (cm ³ ·g ⁻¹)	Diámetro poro (nm)
(Ti-X1) Virgen	675	0.55	3.6
(Ti-X1) 1 uso	561	0.52	3.6
(Ti-X1) 2 uso	534	0.50	4.1
(Ti-X5) Virgen	684	0.70	5.5
(Ti-X5) 1 uso	634	0.70	5.5
(Ti-X5) 2 uso	572	0.63	5.4

Se observa como la superficie específica de ambos xerogeles disminuye tras cada utilización (21% y 16% después del segundo uso para Ti-X1 y Ti-X5, respectivamente). La pérdida de área BET también provoca una disminución del volumen de poro, a pesar de que la distribución del diámetro de poros no se modifica de forma significativa, Figura 4.60.

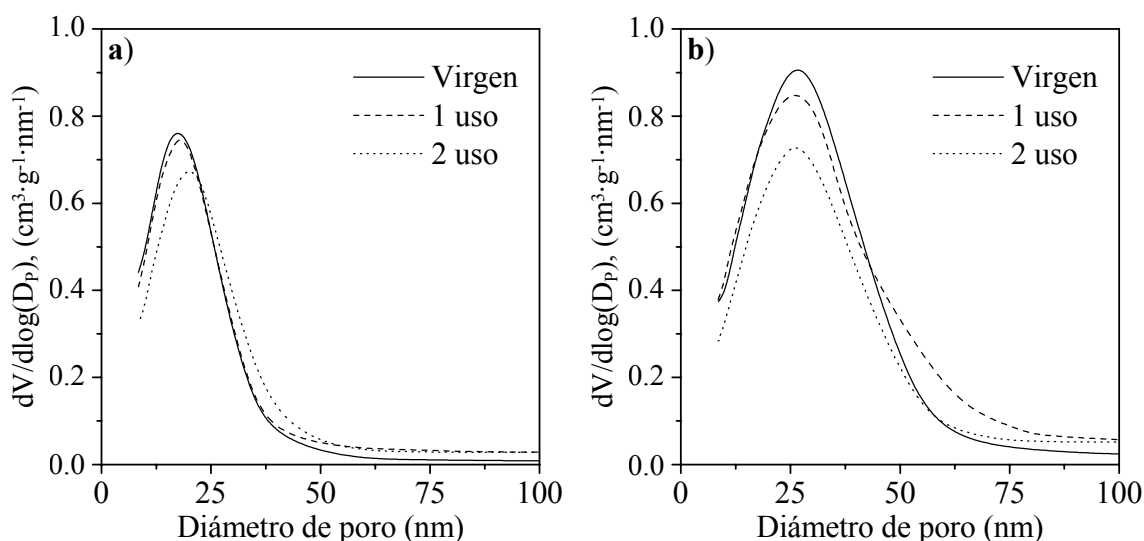


Figura 4.60. Distribución del tamaño de poro de los xerogeles reutilizados obtenida de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 k mediante el modelo BJH. (a) Ti-X1. (b) Ti-X5.

Por tanto, la pérdida de actividad observada tras la reutilización de ambos materiales (Ti-X1 y Ti-X5), puede explicarse por dos fenómenos que modifican sus propiedades: (i) la pérdida de área superficial provocada por las sucesivas calcinaciones, y (ii) la modificación parcial de la naturaleza de los centros activos de titanio de la superficie del xerogel, producida por la aparición de microdominios de óxido de titanio extra-red.

Sin embargo, la pérdida de actividad observada durante tres usos consecutivos es inferior en el material Ti-X5 (descenso de conversión del 10% frente al 38% obtenido con Ti-X1), lo que parece indicar que el diferente método de síntesis de este material (envejecimiento durante 48 h y silanización previa a la calcinación) mejora la estabilidad del Ti en la red mesoporosa de los xerogeles durante las sucesivas reutilizaciones.

4.3. ENSAYOS CATALÍTICOS SOBRE ALÚMINA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

En esta parte de la presente investigación, se procedió a estudiar el comportamiento catalítico de varias alúminas comerciales con diferentes características superficiales (ácida, neutra y básica).

Las condiciones típicas de los ensayos catalíticos (condiciones estándar) en la epoxidación de los diferentes terpenos estudiados (carvona, limoneno, terpinoleno, γ -terpineno y α -terpineno) fueron las siguientes:

- Composición del medio de reacción: 10 mmol de sustrato, 20 mmol de H_2O_2 anhidro (10% en acetato de etilo seco), 25 ml de acetato de etilo seco y 0.254 g de alúmina (relación molar sustrato: H_2O_2 : Al_2O_3 de 4:8:1)
- Condiciones de reacción: temperatura de 60°C, agitación vigorosa, y un tiempo de 72 horas.

Los resultados experimentales se recopilan en forma de tablas en el apéndice 7.3: reproducibilidad de los ensayos catalíticos (Tabla 7.16), influencia de la acidez-basicidad superficial de la alúmina en la epoxidación de carvona (Tabla 7.17) y limoneno (Tabla 7.18), efecto de la presencia de agua en la epoxidación de limoneno sobre las alúminas básica y ácida (Tabla 7.19), así como la influencia del disolvente en la epoxidación de limoneno sobre la alúmina básica (Tabla 7.20).

Los resultados en la epoxidación de los diferentes sustratos estudiados junto con sus blancos de reacción (en ausencia de catalizador) se resumen en la Tabla 7.21 para la carvona, Tabla 7.22 para el limoneno, Tabla 7.23 para el terpinoleno, Tabla 7.24 para el γ -terpineno, y por último en la Tabla 7.25 para el α -terpineno.

Se ha determinado la influencia de las siguientes condiciones de reacción con la alúmina básica: presencia de oxígeno molecular (Tabla 7.26), presencia de desecantes en el medio de reacción (Tablas 7.27 y 7.28), carga del catalizador (Tabla 7.29 y 7.31 para la carvona, Tablas 7.30 y 7.31 para el limoneno, y Tabla 7.32 para el terpinoleno), así como la descomposición del H_2O_2 con la carga de alúmina en ausencia de sustrato (Tabla 7.33). Por otro lado, se ha estudiado el efecto de la dosificación del H_2O_2 (Tabla 7.34), y el carácter heterogéneo de la alúmina como catalizador (Tabla 7.35).

Por último, se ha estudiado la reutilización de la alúmina, en las siguientes condiciones de regeneración: lavado con el disolvente de reacción y secado a 110°C,

calcinación a 500°C, y lavado con NaOH (Tablas 7.36, 7.37 y 7.38). Este estudio se ha completado mediante el estudio de la influencia de diferentes tratamientos realizados sobre la alúmina virgen como la calcinación y el lavado con NaOH (Tablas 7.39 y 7.40).

4.3.1. Reproducibilidad de los ensayos catalíticos

Con el objetivo de comprobar la reproducibilidad de los resultados y por tanto determinar el error experimental, se realizó una serie de cuatro repeticiones del experimento estándar, con limoneno como sustrato. En la Figura 4.61 se representan la conversión, la selectividad hacia el monoepóxido endocíclico (I_L) y la eficacia del peróxido de hidrógeno obtenidos en estos experimentos.

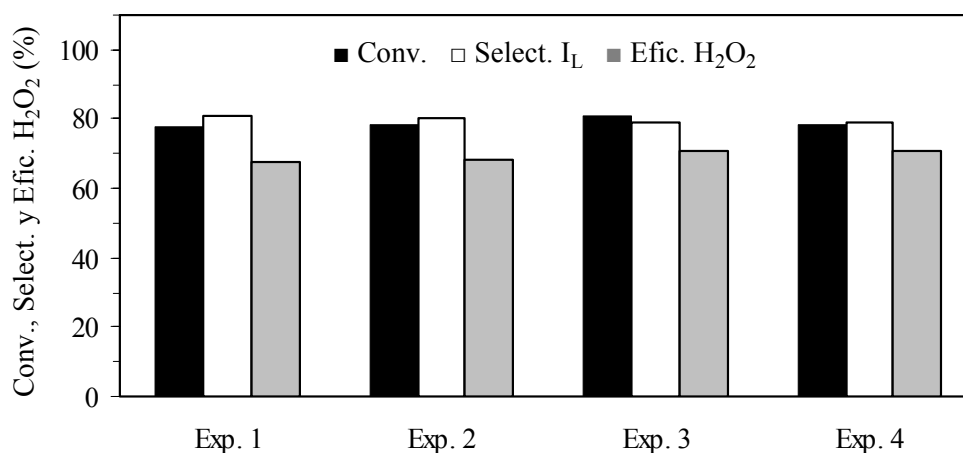


Figura 4.61. Reproducibilidad de los ensayos catalíticos en la epoxidación de limoneno sobre alúmina.

De los resultados obtenidos, se ha determinado un error experimental inferior al 3% para todos los parámetros, lo que indica una buena reproducibilidad de los resultados.

4.3.2. Estudio de la acidez-basicidad superficial de las alúminas

El efecto de la acidez superficial de la alúmina en su actividad catalítica se ha estudiado en la epoxidación de carvona y limoneno, en las condiciones del ensayo estándar, mostrándose los resultados en la Figura 4.62(a) y en la Tabla 4.20. Asimismo, para el limoneno se ha estudiado la influencia de añadir agua al medio de reacción ya que, el agua es un producto de reacción y es muy probable que interaccione con la alúmina dado su carácter polar (Figura 4.62(b)). Las eficacias del H_2O_2 obtenidas en estos ensayos se presentan en la Tabla 4.20.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

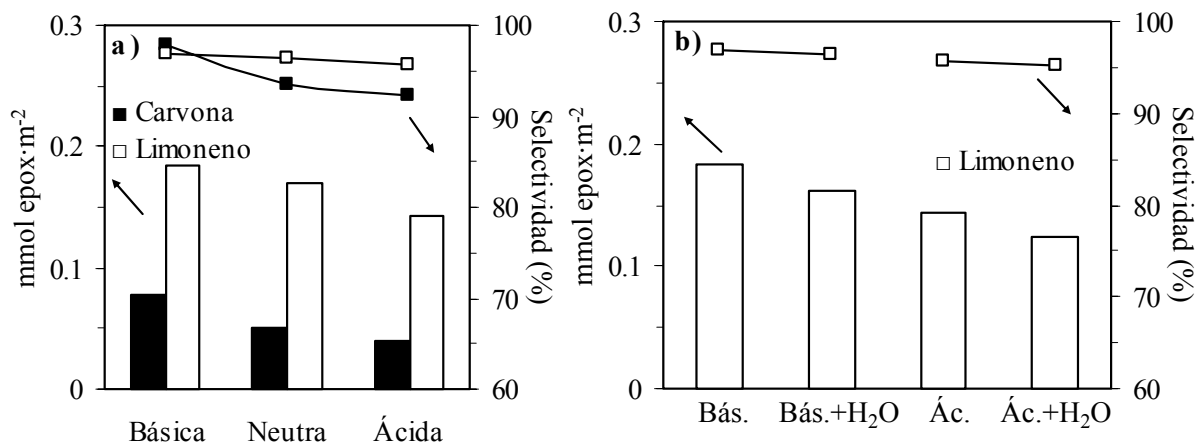


Figura 4.62. Influencia de la acidez-basicidad de la alúmina. (a) Epoxidación de limoneno y carvona. (b) Epoxidación de limoneno con 30 mmol de agua añadida.

Tabla 4.20. Influencia de la acidez superficial de la alúmina en la eficacia del H₂O₂.

Alúmina	Eficacia del H ₂ O ₂ (%)		
	Carvona	Limoneno	
Básica	52	68	68 ^a
Neutra	40	67	---
Ácida	30	60	59 ^a

^a Con 30 mmol de agua añadida.

Para poder comparar la actividad catalítica de las diferentes alúminas, se ha tenido en cuenta la posible influencia del área superficial de los sólidos expresándose dicha actividad como mmoles de epóxido totales formados por m² de área superficial. Para la selectividad hacia los epóxidos, se tiene en cuenta la formación total de epóxidos, tanto mono- como di-epóxidos, con el objetivo de expresar adecuadamente el efecto que presentan estas variables, acidez superficial y presencia de agua, en la formación de subproductos. Con carvona, sólo se forman monoepóxidos (I_C y II_C), por lo que sólo se considera la selectividad hacia estos productos.

En la Figura 4.62(a) se observa que la acidez superficial afecta negativamente a la actividad y a la selectividad de la alúmina como catalizador. Este comportamiento puede atribuirse a los grupos Al³⁺, ácidos fuertes de Lewis, presentes en mayor proporción en la alúmina ácida, que tienen tendencia a formar enlaces con bases fuertes de Lewis como las moléculas de agua (Aricó y col., 2004; Kasprzyk-Hordern, 2004). Esto le concede a la alúmina ácida un mayor carácter hidrófilo y conduce a un mayor bloqueo de sus centros activos superficiales por la adsorción del agua producida durante el consumo del peróxido de hidrógeno.

La menor actividad de la alúmina para la epoxidación de carvona comparada con limoneno es debido a la menor reactividad del alqueno terminal de dicho terpeno, cuestión que será discutida más adelante.

Se observa que según aumenta la acidez superficial de la alúmina, disminuye la eficacia del peróxido (Tabla 4.20), lo que se atribuye al descenso en la selectividad hacia los epóxidos y a un aumento de su descomposición en agua y oxígeno.

La Figura 4.62(b) muestra el efecto de la adición de agua (30 mmol) en la actividad y selectividad obtenida con la alúmina básica (Bás.) y ácida (Ac.) en la epoxidación de limoneno. Se observa que la actividad de ambos tipos de alúmina disminuye (11% y 13% para la básica y ácida, respectivamente), con ligeras pérdidas de selectividad hacia los epóxidos. La adición de agua no afectó a la eficacia del H_2O_2 (Tabla 4.20). Este efecto negativo del agua, ya ha sido observado anteriormente en la epoxidación de alquenos con alúmina, donde la utilización de H_2O_2 anhidro daba conversiones superiores a las obtenidas con H_2O_2 acuoso al 50% (Choudhary y col., 2004).

El efecto de la acidez de la alúmina sobre su actividad catalítica también ha sido estudiado en la bibliografía en la epoxidación de α -pineno (Van Vliet y col., 2001b). Estos autores concluyeron que la acidez no afectaba a la actividad catalítica, lo cuál les sorprendió, a la vez que contradice los resultados obtenidos en este trabajo. Esta aparente contradicción se puede explicar teniendo en cuenta que dichos autores trabajan con un sustrato muy reactivo y un tiempo de reacción muy corto (4 horas), por lo que las pequeñas diferencias encontradas en la actividad entre las alúminas básica y ácida (2% en conversión y 8% en selectividad) fueron consideradas por los autores como no relevantes. Sin embargo, con los sustratos y en las condiciones de reacción empleadas en este trabajo (carvona, limoneno, 60°C y 72 horas), la disminución de actividad de la alúmina ácida respecto de la básica es mucho más importante, siendo mayor con el sustrato menos reactivo (48% para la carvona y 22% para el limoneno).

Posteriormente, estos investigadores (Rinaldi y col., 2004) propusieron que el resultado obtenido por Van Vliet y col., se debía a que al ser alúminas comerciales activadas con grado Brockmann I, el carácter hidrófilo de estos materiales debía de ser muy parecido. Estos autores establecieron, estudiando la epoxidación del cicloocteno con diversas γ -alúminas no comerciales, que la hidrofília (medida como el número de moléculas de agua por área retenidas en la superficie de alúminas rehidratadas) es el factor responsable de la diferente actividad catalítica observada, siendo más activas cuanto menor es su carácter hidrofílico. Los resultados de este trabajo están de acuerdo con esta afirmación, puesto que se ha observado como una mayor presencia de agua en

el medio de reacción, favorece su adsorción sobre la superficie de la alúmina, y conduce a una menor actividad del catalizador.

A la vista de estos resultados, el resto de experimentos discutidos en las siguientes secciones, se llevaron a cabo con la alúmina básica de mayor actividad.

4.3.3. Influencia del disolvente

En los estudios sobre epoxidación de olefinas con alúminas realizados en bibliografía, se ha utilizado únicamente acetato de etilo como disolvente, debido a que es inmisible con el agua y así se evita la desactivación del catalizador (Mandelli y col., 2001b; Van Vliet y col., 2001b). Para estudiar la influencia de otros disolventes miscibles con el agua, se han realizado una serie de experimentos de epoxidación de limoneno con diferentes disolventes. En estos ensayos, excepto para el realizado con acetato de etilo, se ha usado peróxido de hidrógeno acuoso al 33%. En la Tabla 4.21 se muestran los resultados obtenidos con los distintos disolventes ensayados en las condiciones estándar.

Tabla 4.21. Influencia del disolvente en la epoxidación de limoneno.

Disolvente	Conv. Rend. ^a		Selectividad (%)				H ₂ O ₂ (%)	
	(%)	(%)	I _L	II _L	III _L	Otros	Cons.	Efic.
Acetato de etilo	77.6	62.9	81.0	6.5	9.4	3.1	61	68
Metanol	17.2	5.4	31.1	7.7	---	61.2	42	8
Propanol	31.6	14.5	46.0	8.7	---	45.3	49	18
Acetonitrilo	34.1	19.7	57.9	9.4	1.7	31.0	56	22
Tetrahidrofurano	26.1	8.2	31.4	6.1	---	62.5	41	12

^a Rendimiento hacia I_L.

Se observa que la presencia de agua, junto con la utilización de disolventes distintos al acetato de etilo, influye negativamente en la reacción produciendo un importante descenso en la conversión, la selectividad hacia el monoepóxido endocíclico de limoneno (I_L) y su rendimiento, así como en la eficacia del peróxido de hidrógeno. Estos resultados indican que el medio anhidro, conseguido con acetato de etilo seco, es necesario para obtener buenos resultados con este sistema catalítico.

4.3.4. Reactividad de los sustratos

Para estudiar la actividad catalítica de la alúmina en la epoxidación de las diferentes diolefinas terpénicas empleadas en este trabajo, se han realizado una serie de experimentos en las condiciones estándar, con un tiempo de reacción inferior (8 horas) para que los resultados sean comparables. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.22.

Tabla 4.22. Actividad catalítica de la alúmina en la epoxidación de diferentes diolefinas terpénicas.

Sustrato	Conv. (%)	Selectividad (%)					H ₂ O ₂ (%)	
		I	II	III	p-cimeno	Otros	Cons.	Efic.
Carvona	8.7	3.6	93.8	---	---	2.6	9	48
Limoneno	32.7	82.2	10.4	3.2	---	4.2	20	80
γ -Terpineno	37.1	33.5	33.5	1.8	27.5	3.7	19	61
Terpinoleno	48.1	4.6	75.4	2.1	4.3	13.6	25	83
α -Terpineno	56.4	8.2	11.6	---	39.3	40.9	28	20

Los valores de conversión indican que la velocidad de reacción aumenta con el carácter nucleófilo de los grupos alqueno de la molécula. Dicho carácter nucleófilo aumenta tanto con el número de sustituyentes dadores de electrones de la molécula, tal y como se aprecia en la Figura 4.63, como con la conjugación entre dos dobles enlaces, caso del α -terpineno.

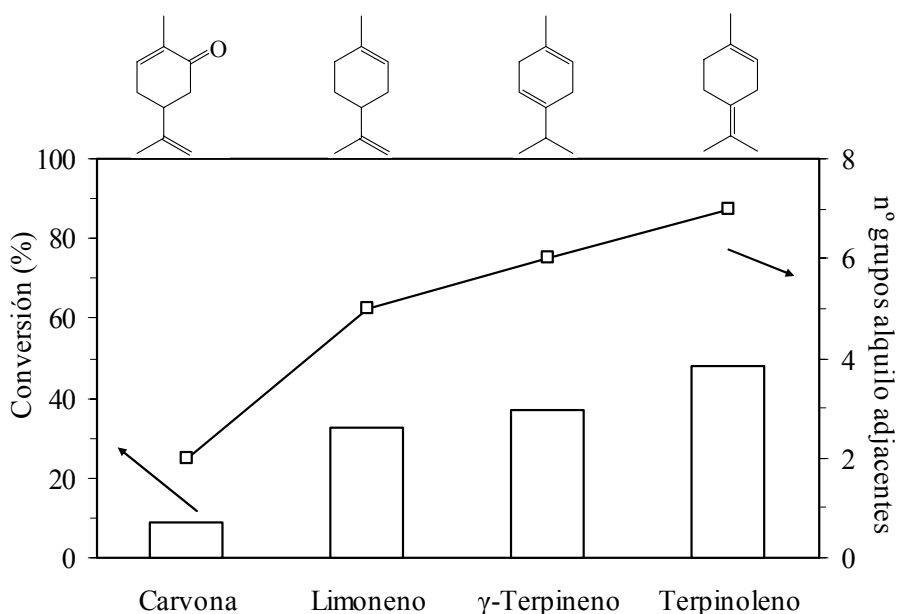


Figura 4.63. Conversión frente al número de sustituyentes alquilo de los dos dobles enlaces del terpeno.

Con la carvona, la reactividad del doble enlace endocíclico es bastante baja debido al efecto atrayente de electrones del grupo cetónico conjugado con dicho doble enlace,

dando el monoepóxido exocíclico (II_C) como producto principal de esta epoxidación regioespecífica. La regioselectividad observada en la epoxidación de limoneno y terpinoleno, puede ser atribuida al efecto del número de sustituyentes en cada doble enlace presente en cada molécula. Con limoneno y terpinoleno, el producto mayoritario procede de la epoxidación del doble enlace más sustituido: el monoepóxido endocíclico del limoneno (I_L) y el exocíclico del terpinoleno (II_T). Los dos dobles enlaces de α - y γ -terpineno tienen el mismo número de sustituyentes, por lo que la epoxidación de estos sustratos no muestra ninguna regioselectividad, presentando similar valor de selectividad hacia los monoepóxidos. La mayor reactividad del α -terpineno justifica la gran cantidad de subproductos obtenida con este sustrato. Asimismo, en la epoxidación de α - y γ -terpineno, se obtienen cantidades significativas de p-cimeno como subproducto que, probablemente, se produce por reacciones de deshidrogenación oxidativa donde intervienen los dos dobles enlaces internos del anillo de seis miembros (Roberge y col., 2001). Este compuesto se obtiene industrialmente mediante la alquilación de tolueno con alcohol isopropílico y catalizadores de Friedel-Crafts (Barman y col., 2005), ya que posee interés comercial como precursor del p-cresol (Fiege, 2002), lo que incrementa el valor económico de los subproductos de la epoxidación de α - y γ -terpineno.

Finalmente, en la Tabla 4.22 también se observa que la eficacia del H_2O_2 aumenta con la reactividad del sustrato. Sin embargo, para el α - y γ -terpineno, la eficacia es menor de la esperada, lo que se ha atribuido a la mayor formación de subproductos, principalmente p-cimeno, debido a la elevada reactividad de estos sustratos. Para ellos, y para el terpinoleno, se ha observado que casi todo el H_2O_2 consumido se usa para la formación de productos, con una despreciable producción de oxígeno.

Para completar este estudio, se han realizado los blancos de reacción (sin catalizador) con todos los sustratos en las condiciones estándar y un tiempo de reacción inferior (8 horas). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.23.

Tabla 4.23. Epoxidación de diferentes terpenos en ausencia de alúmina.

Sustrato	Conv. (%)	Selectividad (%)				
		I	II	III	p-cimeno	Otros
Carvona	0.8	14.4	39.5	---	---	46.1
Limoneno	1.2	31.7	6.8	2.7	---	58.8
γ -Terpineno	22.5	---	---	---	100	---
Terpinoleno	25.0	3.3	30.1	1.1	29.3	36.2
α -Terpineno	21.8	30.2	7.8	---	34.8	27.2

Se observa que los experimentos sin catalizador conducen a una conversión muy baja para la carvona y el limoneno. Sin embargo, se obtiene una conversión relativamente alta con terpinoleno, α - y γ -terpineno. Este comportamiento se atribuye a la alta reactividad del doble enlace exocíclico de terpinoleno y a la alta estabilidad de los derivados bencénicos resultantes de ambos terpinenos, lo que conduce a que el oxígeno atmosférico actúe como agente oxidante compitiendo con el peróxido de hidrógeno. Por este motivo, en la Tabla 4.23 no se han incluido los resultados relativos al peróxido de hidrógeno, ya que se estiman eficacias superiores al 100%. La selectividad hacia los monoepóxidos es muy baja con todos los sustratos, lo que indica que la presencia de alúmina no sólo mejora la conversión sino también la selectividad hacia los epóxidos. La influencia del oxígeno en este tipo de reacciones se discutirá de forma detallada en el siguiente apartado.

4.3.5. Efecto del oxígeno atmosférico

Para estudiar el papel del oxígeno molecular como agente oxidante, que explicaría la gran conversión obtenida con terpinoleno, α - y γ -terpineno en ausencia de catalizador, se realizó una serie de ensayos catalíticos modificando la atmósfera sobre el medio de reacción (aire o N_2) en presencia o ausencia de alúmina y oxidante. Los resultados obtenidos en la epoxidación de terpinoleno en las condiciones estándar se resumen en la Tabla 4.24.

Tabla 4.24. Estudio de la influencia del oxígeno atmosférico en la epoxidación de terpinoleno.

Exp.	Atm.	Al ₂ O ₃	H ₂ O ₂	Conv. (%)	Rend. ^a (%)	Selectividad (%)				
						I _T	II _T	III _T	p-cimeno	Otros
1	Aire	SI	---	79.4	21.0	2.4	26.4	0.6	19.2	51.4
2	Aire	---	SI	62.1	19.9	2.3	32.0	1.0	16.9	47.8
3	Aire	---	---	47.8	8.9	2.9	18.7	---	36.2	42.2
4	N ₂	---	SI	9.3	6.0	3.8	64.5	2.1	12.8	16.8

^a Rendimiento hacia II_T.

Los resultados muestran que la presencia de oxígeno atmosférico produce una gran conversión y una baja selectividad hacia el monoepóxido exocíclico de terpinoleno (II_T). Asimismo, se observa que el O₂ es más activo con Al₂O₃ (exp. 1) que el H₂O₂ homogéneo (exp. 2), y que el O₂ (exp. 3) es capaz de reaccionar en ausencia de catalizador dando buenas conversiones, pero bajas selectividades. Sin embargo, en ausencia de O₂ (exp. 4) se produce una baja conversión y una buena selectividad. Comparando los resultados obtenidos en los experimentos 3 y 4, se deduce que en

ausencia de catalizador, el oxígeno es cinco veces más activo que el peróxido de hidrógeno en las condiciones estándar de operación, lo que justifica la mayor conversión obtenida en los experimentos sin catalizador en atmósfera de aire con terpinoleno, α - y γ -terpineno, Tabla 4.23.

4.3.6. Estudio de la presencia de desecantes en el medio de reacción

En apartados anteriores, se ha observado que un exceso de agua en el medio de reacción afecta negativamente a la conversión y a la selectividad hacia los epóxidos. Por ello, se ha estudiado el efecto que tendría la presencia de desecantes en el medio de reacción (MgSO_4 , Na_2SO_4 , Cl_2Ca y gel de sílice), con el objetivo de eliminar el agua según se va generando en reacción por la descomposición del peróxido de hidrógeno. En la Figura 4.64 se muestran los resultados obtenidos en la epoxidación de carvona en presencia de desecantes (añadiendo la misma masa de desecante que de alúmina) en las condiciones del ensayo estándar, junto a los de un ensayo sin desecante con fines comparativos.

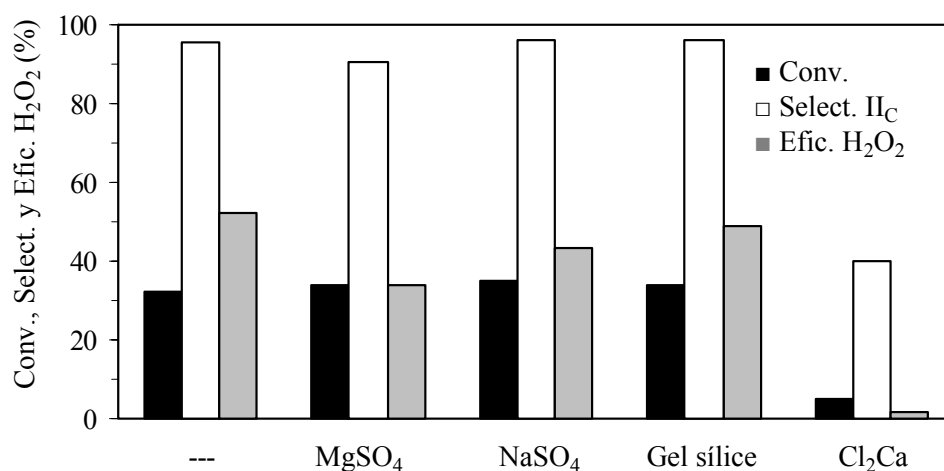


Figura 4.64. Efecto de la presencia de desecantes en la epoxidación de carvona sobre alúmina.

Excepto en el caso de utilizar cloruro cálcico, se observa que la presencia de estos desecantes no influye de forma significativa, obteniéndose ligeras mejoras en cuanto a la conversión y una parecida selectividad hacia el monoepóxido II_C de la carvona, aunque se aprecia un descenso en la eficacia del peróxido de hidrógeno. Cuando se utiliza Cl_2Ca como desecante, la conversión es muy baja, debido a que este compuesto descompone rápidamente el peróxido de hidrógeno, obteniéndose asimismo una baja selectividad.

En la Figura 4.65 se muestran los resultados de los ensayos catalíticos con desecantes (en ausencia de catalizador) para la epoxidación de carvona en las condiciones estándar de reacción, junto a los de un ensayo sin desecante ni catalizador con fines comparativos.

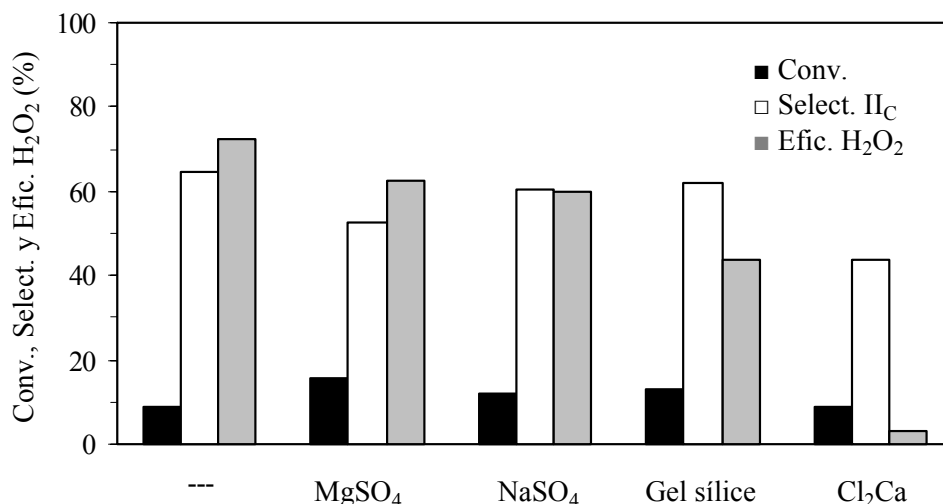


Figura 4.65. Efecto de la presencia de desecantes en la epoxidación de carvona sin alúmina.

Se observa que, en ausencia de catalizador, la conversión del sustrato es similar o ligeramente superior en presencia de los desecantes. La selectividad hacia el epóxido exocíclico de carvona (II_C) disminuye con la presencia de desecantes, siendo este descenso superior con el cloruro cálcico. La eficacia del peróxido también desciende de forma apreciable en presencia de los desecantes estudiados, siendo muy baja con el cloruro cálcico, por su alta capacidad para descomponer el peróxido de hidrógeno.

Estos resultados sugieren que la presencia de desecantes en el medio de reacción, no contribuye de forma importante a la mejora de la actividad catalítica de la alúmina, siendo descartada su posible utilización para aumentar la eficacia de este sistema catalítico.

4.3.7. Estudio del efecto de la carga de alúmina

Se ha estudiado el efecto de la carga de alúmina en la epoxidación de carvona, limoneno y terpinoleno en las condiciones del ensayo estándar, mostrándose los resultados obtenidos en la Figura 4.66.

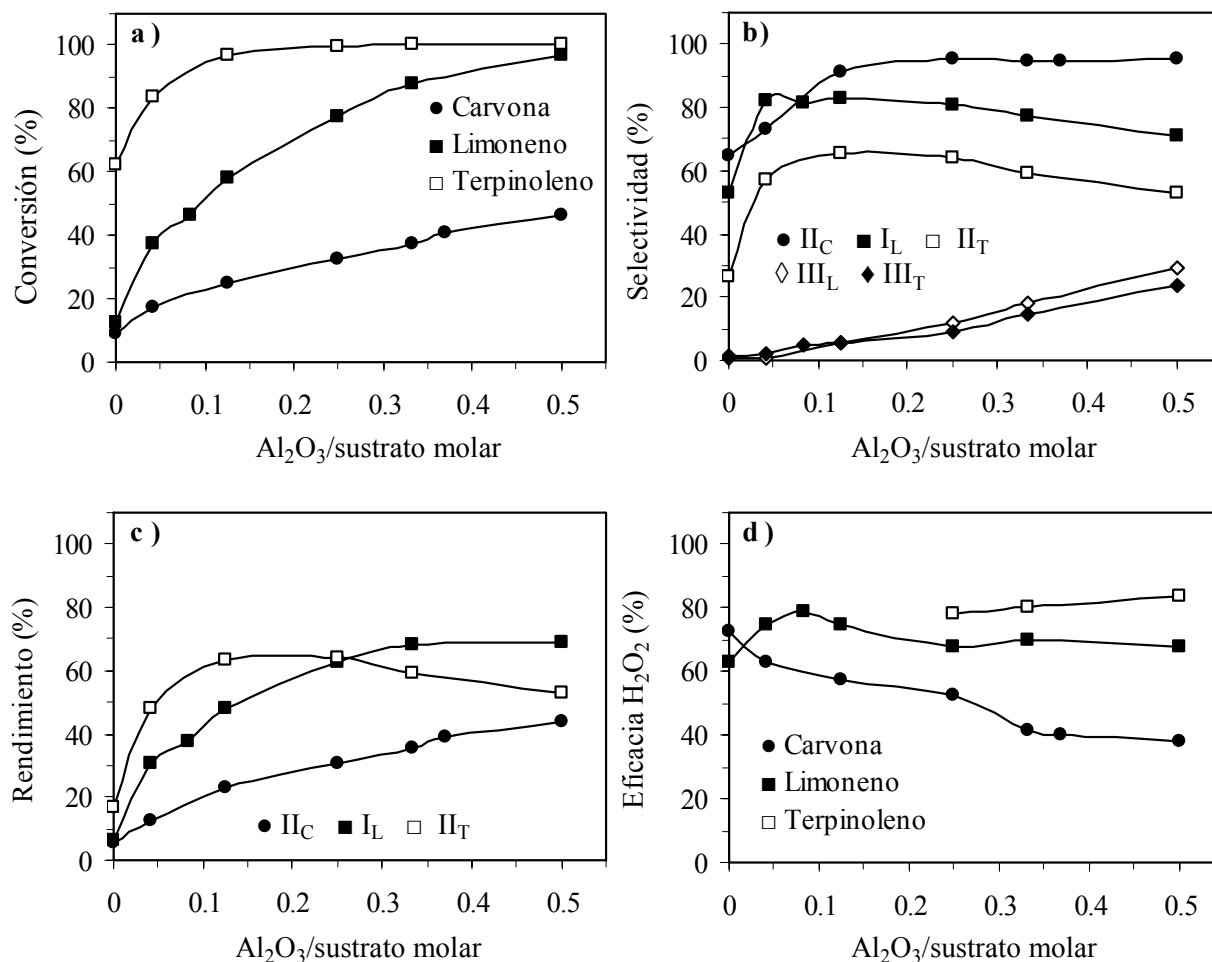


Figura 4.66. Efecto de la carga de alúmina en la epoxidación de diferentes terpenos. (a) Conversión. (b) Selectividad. (c) Rendimiento hacia los monoepóxidos mayoritarios. (d) Eficacia del H₂O₂.

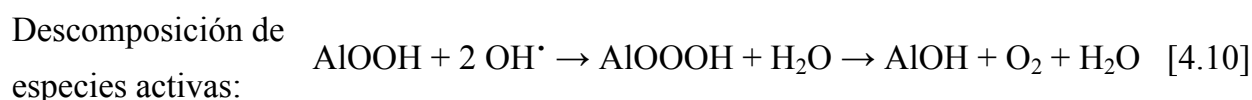
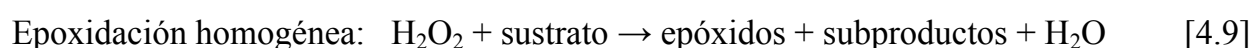
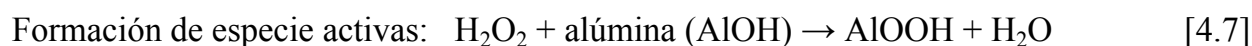
La Figura 4.66(a) muestra que el incremento de la relación molar alúmina/sustrato conduce a mayores conversiones para los tres sustratos. Asimismo, se aprecia que, en ausencia de alúmina, todos los sustratos se epoxidan aunque con una conversión y selectividad menores. Esta epoxidación homogénea se debe, probablemente, a la formación “in situ” de ácido peracético generado por el H₂O₂ y el ácido acético proveniente del disolvente (acetato de etilo) (Fiege, 2002). Para el terpinoleno se obtiene una conversión completa a partir de relaciones molares alúmina/terpeno mayores a 0.1, y el orden de reactividad observado (terpinoleno > limoneno > carvona) se puede explicar nuevamente en términos del carácter nucleófilo de los dobles enlaces en la molécula, que ya ha sido discutido en el apartado 4.3.4.

La variación de la selectividad hacia los monoepóxidos con la relación molar alúmina/terpeno (Figura 4.66(b)) es diferente con los tres sustratos. Así, la selectividad hacia el monoepóxido de la carvona II_C aumenta con este parámetro, mientras que el epóxido endocíclico de limoneno (I_L) y el epóxido exocíclico de terpinoleno (II_T) pasan

por un valor máximo. Este diferente comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta dos efectos contrapuestos, el efecto de la carga de alúmina en la relación de velocidades de epoxidación heterogénea y homogénea, y el efecto de esta variable en la formación de diepóxidos. Cuanto mayor es la carga de alúmina, mayor es la relación entre las velocidades de reacción heterogénea y homogénea, pero también aumenta la formación de diepóxidos. Para la carvona, la formación del diepóxido no es importante debido a que el doble enlace interno está conjugado con un grupo cetónico que reduce su carácter nucleófilo. Por ello, el efecto dominante del incremento de la carga de alúmina es la mejora de la selectividad debido a la mayor velocidad de la epoxidación heterogénea. Para el limoneno y el terpinoleno, este efecto es más fuerte con relaciones bajas de alúmina/terpeno aunque, a mayor carga de alúmina aumenta la formación de diepóxidos, lo que reduce la selectividad hacia los monoepóxidos, explicando la presencia del máximo mostrado en la Figura 4.66(b).

Los diferentes comportamientos observados en la selectividad hacia el monoepóxido mayoritario (II_C , I_L y II_T), se reproducen en el rendimiento obtenido hacia dichos monoepóxidos, Figura 4.66(c). Se observa como el rendimiento hacia el monoepóxido exocíclico de la carvona (II_C) aumenta de forma constante con la carga de alúmina, debido a que la formación del diepóxido es despreciable. Sin embargo, para el limoneno y terpinoleno, el aumento de formación de los correspondientes diepóxidos, genera un máximo en el rendimiento hacia el monoepóxido mayoritario, efecto que se produce a menores cargas de alúmina para el terpinoleno.

La Figura 4.66(d) muestra que la dependencia de la eficacia del H_2O_2 con la relación molar alúmina/terpeno es también diferente con los tres sustratos. La eficacia del H_2O_2 aumenta con este parámetro para el terpinoleno, presenta un máximo para el limoneno, y decrece para la carvona. Debe recordarse que esta eficacia se define como el número de mmol de epóxidos obtenidos por mmol de H_2O_2 consumido, por lo que para explicar este comportamiento se propone el siguiente esquema simplificado de las reacciones que tienen lugar entre el peróxido de hidrógeno, la alúmina y el sustrato:



En este esquema de reacciones, el mecanismo de descomposición de las especies AlOOH , reacción [4.10], ya había sido propuesto anteriormente (Leffler y col., 1977). Los radicales hidroxilo se forman tanto por homólisis de los grupos AlOOH , como por reacción del H_2O_2 con impurezas de Fe presentes en la alúmina (0.02% máximo, según especificaciones de la empresa suministradora).

Debido a su elevada reactividad, el terpinoleno presenta una velocidad de epoxidación muy superior a la velocidad de descomposición de las especies activas. Por ello, para relaciones molares alúmina/terpeno superiores a 0.25, casi todo el peróxido de hidrógeno se consume en las reacciones [4.7] y [4.8], lo que conduce a la formación de epóxidos y subproductos en este caso, reacciones [4.8] y [4.9]. Además, la eficacia del H_2O_2 se incrementa con la carga de alúmina al aumentar la velocidad de la epoxidación heterogénea, que es selectiva hacia los epóxidos. Sin embargo, para relaciones menores a 0.25 y sólo con terpinoleno, se observa que el oxígeno atmosférico actúa como agente oxidante compitiendo con el peróxido de hidrógeno. Como resultado, las eficacias del H_2O_2 estimadas son superiores al 100%, y no se han incluido en la Figura 4.66(d). Este comportamiento se atribuye a la alta reactividad del enlace exocíclico de terpinoleno.

Para el limoneno, la presencia de un máximo se atribuye a la similar importancia de la epoxidación heterogénea y la descomposición de especies activas. Así, con cargas bajas de alúmina, la eficacia del H_2O_2 se incrementa con este parámetro por que la relación entre las velocidades de epoxidación heterogénea y homogénea aumenta. A elevadas cargas de alúmina, se forman una gran cantidad de especies activas, por lo que la probabilidad de producirse su descomposición aumenta. El incremento en la velocidad de reacción entre la alúmina y el peróxido de hidrógeno (reacción [4.7]) con la carga de alúmina se ha determinado experimentalmente en las condiciones estándar, mostrándose en la Figura 4.67.

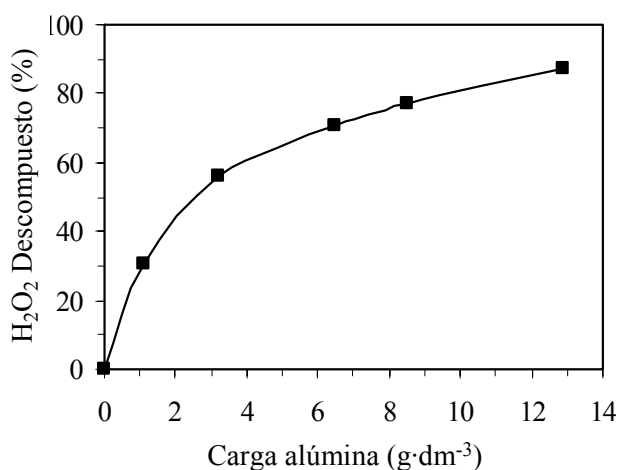


Figura 4.67. Descomposición del peróxido de hidrógeno con la carga de alúmina.

Finalmente, la baja reactividad de la carvona hace que el efecto de la epoxidación heterogénea sea menos importante. El efecto dominante es el incremento de la cantidad de especies activas con la carga de alúmina, por lo que la eficacia del H_2O_2 se reduce, como se ha explicado anteriormente.

4.3.8. Efecto de la dosificación del peróxido de hidrógeno

En los experimentos anteriores, todo el peróxido de hidrógeno se ha añadido al inicio de la reacción. Para comprobar si existen diferencias cuando dicho oxidante se añade de forma dosificada, se han realizado dos ensayos adicionales con los sustratos carvona y limoneno en las condiciones estándar, pero añadiendo 1/6 del peróxido total cada 12 horas (tiempo total de reacción 72 horas). Los resultados de estos ensayos de dosificación del oxidante, junto con los de otros ensayos con adición total del H_2O_2 al inicio de reacción (condiciones estándar), se muestran con fines comparativos en la Figura 4.68.

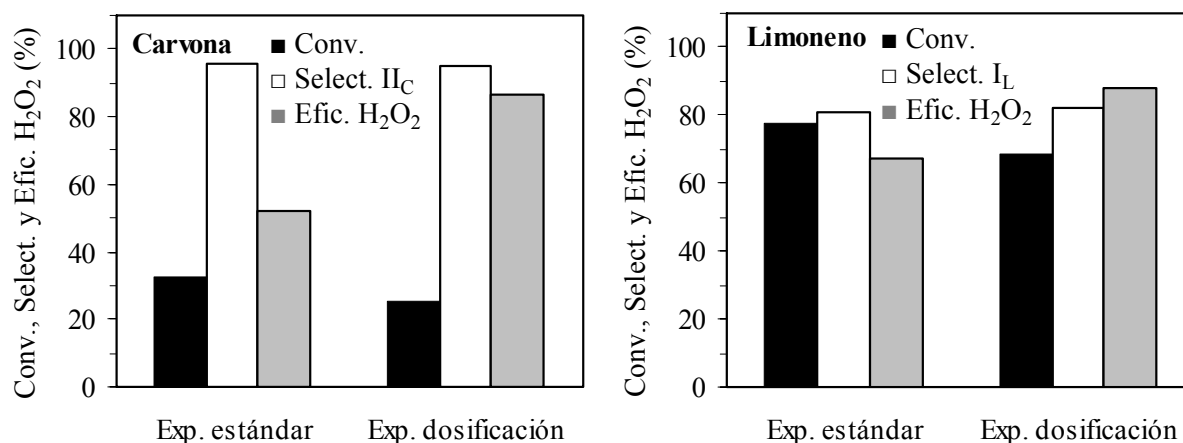


Figura 4.68. Influencia de la dosificación del H_2O_2 en la epoxidación de diferentes terpenos.

Se observa un importante descenso de la conversión con la dosificación del H_2O_2 con ambos sustratos, siendo esta pérdida de actividad mayor con carvona por ser un sustrato menos reactivo (21% frente al 12% con limoneno). Este comportamiento indica que una menor concentración de H_2O_2 en el medio, influye más en la velocidad de reacción que la mayor desactivación del catalizador producida por el mayor contenido de agua. No se aprecian cambios significativos en la selectividad hacia los epóxidos con los dos sustratos.

Sin embargo, añadir el peróxido de hidrógeno de forma dosificada produce un importante aumento de su eficacia. Este comportamiento es debido a que la menor

concentración de H_2O_2 inicial, reduce el número de centros activos en la superficie de la alúmina (AlOOH) y, por tanto, la probabilidad de que se descompongan por no reaccionar con una molécula de sustrato. Este aumento en la eficacia del peróxido es más significativo con carvona, que es el sustrato menos reactivo y por tanto conduce a una peor eficacia del peróxido de hidrógeno cuando éste se añade sin dosificar.

4.3.9. Estudio del carácter heterogéneo de la alúmina como catalizador

Para comprobar si realmente la epoxidación de los diferentes terpenos se produce de forma heterogénea sobre la superficie de la alúmina, sin lixiviado de los centros activos a la disolución, se ha llevado a cabo un experimento adicional con terpinoleno en las condiciones estándar, que ha consistido en parar la reacción a un tiempo intermedio (4 horas), eliminando el catalizador de la mezcla de reacción por filtración. Después, se continúa la reacción con la mezcla libre de catalizador. El efecto de la retirada del catalizador sobre la conversión y la selectividad hacia el monoepóxido mayoritario (II_T) se muestra en la Figura 4.69, donde la evolución de la conversión de terpinoleno y la selectividad en este experimento se comparan con los obtenidos en un ensayo estándar y en un experimento sin catalizador.

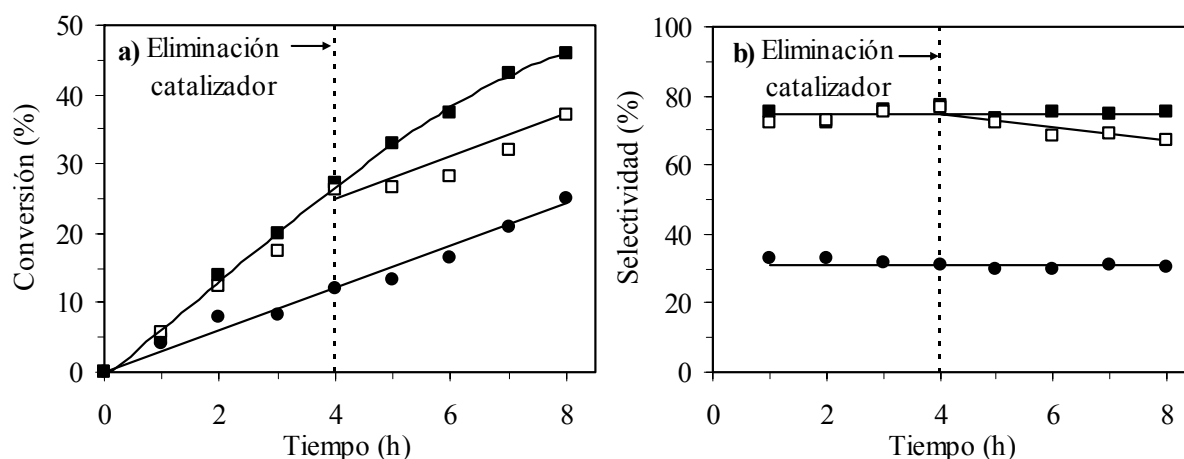


Figura 4.69. Efecto de la retirada del catalizador del medio de reacción en la epoxidación de terpinoleno. (a) Conversión. (b) Selectividad hacia II_T . (■) ensayo estándar, (□) ensayo con retirada del catalizador, (●) sin catalizador.

Se observa que se produce un notable descenso de la velocidad de reacción desde el momento en que se retira la alúmina del medio, asemejándose a la obtenida en la epoxidación homogénea del ensayo sin catalizador. También se observa un descenso de la selectividad hacia el monoepóxido mayoritario del terpinoleno (II_T) al eliminarse el catalizador. Estos resultados sugieren que la alúmina es responsable de la alta actividad y

selectividad obtenida cuando se añade al medio de reacción, y que la epoxidación heterogénea tiene lugar sobre la superficie de la alúmina. También se deduce que el lixiviado de especies activas no es importante.

4.3.10. Estudio de la reutilización de la alúmina

Una de las características más importantes y deseables en un catalizador es que, una vez desactivado, se pueda regenerar completamente recuperando así su actividad inicial. Por ello, se ha estudiado la reutilización de la alúmina básica empleada en el presente trabajo tras someterla a diferentes tratamientos de regeneración después de cada uso.

i) Lavado con el disolvente y secado a 110°C

En este primer tratamiento ensayado, la alúmina usada se recupera por filtración a vacío del medio de reacción y se lava en el mismo filtro con el disolvente (acetato de etilo seco, 20 ml/g alúmina aprox.). A continuación, la alúmina se seca a 110°C durante una noche y se guarda para su posterior uso.

Los resultados de la reutilización de la alúmina así tratada durante tres usos consecutivos en la epoxidación de limoneno (condiciones estándar), se presentan en la Figura 4.70 y en la Tabla 4.25.

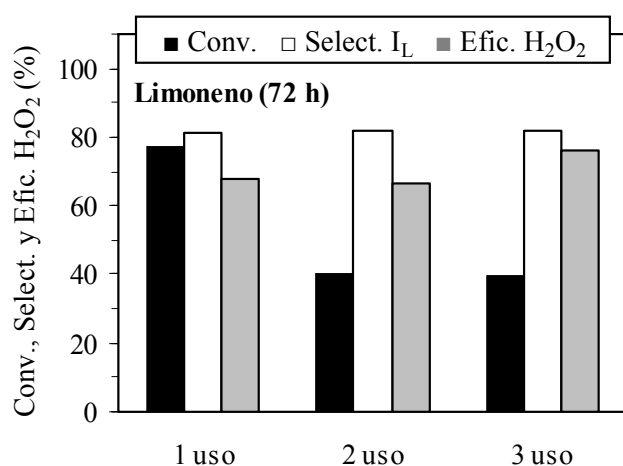


Tabla 4.25. Selectividad en la reutilización de la alúmina en la epoxidación de limoneno.

Uso	Selectividad (%)			
	I _L	II _L	III _L	Otros
1	81.0	6.5	9.4	3.1
2	81.8	9.8	3.4	5.0
3	82.1	9.4	3.5	5.0

Figura 4.70. Reutilización de la alúmina en la epoxidación de limoneno.

Se observa un importante descenso en la conversión después de la primera reutilización (cerca del 48%), que se mantiene constante en el tercer uso. Aunque la selectividad hacia el monoepóxido (I_L) no se ve afectada por el número de usos de la

alúmina (Tabla 4.25), las pequeñas diferencias observadas en los demás epóxidos se atribuyen a que la menor actividad de la alúmina conduce a una menor formación del diepóxido (III_L). La eficacia del peróxido de hidrógeno mejora ligeramente con el número de reutilizaciones.

Una hipótesis razonable para explicar el descenso de actividad de la alúmina usada es que durante la reacción se retengan compuestos sobre su superficie que taponen el acceso a los centros activos, compuestos que no se eliminan durante el proceso de lavado. Para comprobar esta posibilidad, se realizó un análisis termogravimétrico con la alúmina recuperada, comparándose con el obtenido con la alúmina virgen, Figura 4.71.

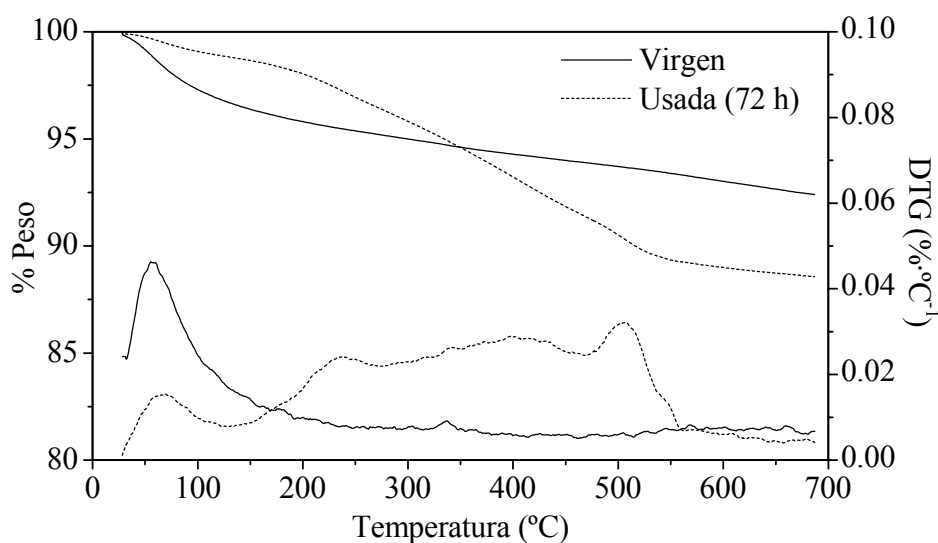


Figura 4.71. Termogramas de las alúminas virgen y usada.

Las curvas de pérdida de peso con la temperatura para ambas alúminas muestran que el catalizador usado presenta una mayor pérdida de peso que el material virgen (11.4% frente al 7.6%). Esto indica que la alúmina usada retiene una cierta cantidad de compuestos que se desorben térmicamente entre 150 y 550°C.

La naturaleza de las especies adsorbidas en el catalizador usado se ha estudiado mediante espectroscopía FTIR. En la Figura 4.72 se muestran los espectros de la alúmina usada y el de la muestra virgen con fines comparativos.

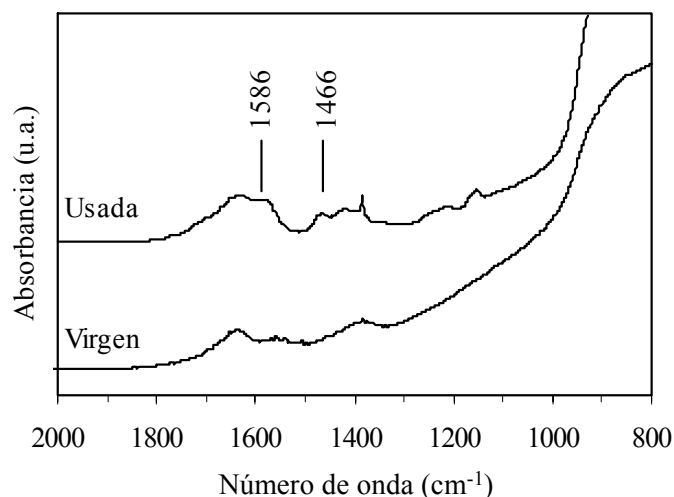


Figura 4.72. Espectros FTIR de la alúmina virgen frente a la usada.

Comparando los espectros FTIR de estas muestras, se observa que la correspondiente a la alúmina usada presenta nuevas bandas. En base a los resultados de Rinaldi y col., (2007), las dos bandas a 1586 cm^{-1} y 1466 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de deformación antisimétrica y simétrica, respectivamente, del ácido acético adsorbido mediante una coordinación tipo puente en la superficie de la alúmina. El ácido acético proviene de la reacción del acetato de etilo con la alúmina y puede adsorberse de dos modos diferentes, según se aprecia en la Figura 4.73 (Landry y col., 1995).

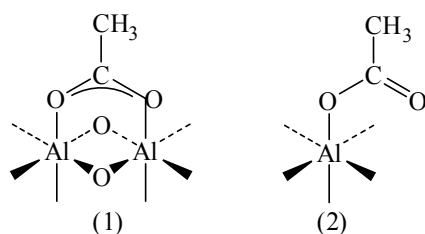


Figura 4.73. Modos de coordinación del ácido acético en la superficie de la alúmina. (1) tipo puente, (2) monodentada.

Los resultados de los análisis TG y FTIR de la alúmina usada, confirman la presencia de productos retenidos en la superficie de la alúmina, que probablemente influyen en la pérdida de actividad catalítica observada en este material.

ii) Calcinación a 500°C

Para eliminar los compuestos retenidos en su superficie, se realizó un nuevo estudio de reutilización de la alúmina calcinándola después de cada uso a 500°C durante 4 horas, con una rampa de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Esta temperatura es suficientemente elevada para eliminar la mayor parte de los compuestos adsorbidos en la alúmina de acuerdo a los resultados del

análisis termogravimétrico (Figura 4.71) y esta suficientemente alejada de la temperatura a la que la alúmina sufre el cambio de fase a δ -, θ - o α -Al₂O₃ (600°C, Choudhary y col., 2004).

Los ensayos de reutilización de la alúmina calcinada se realizaron en las condiciones estándar con diferentes sustratos para determinar si los tiempos de reacción afectan a su desactivación. Se emplearon tiempos de reacción de 72 h en la epoxidación de limoneno y tiempos de 8 h en la epoxidación de terpinoleno, al ser éste un sustrato más reactivo. Los resultados de conversión, selectividad y eficacia del peróxido obtenidos en estos ensayos de reutilización de la alúmina durante tres usos consecutivos se muestran en la Figura 4.74 y en la Tabla 4.26.

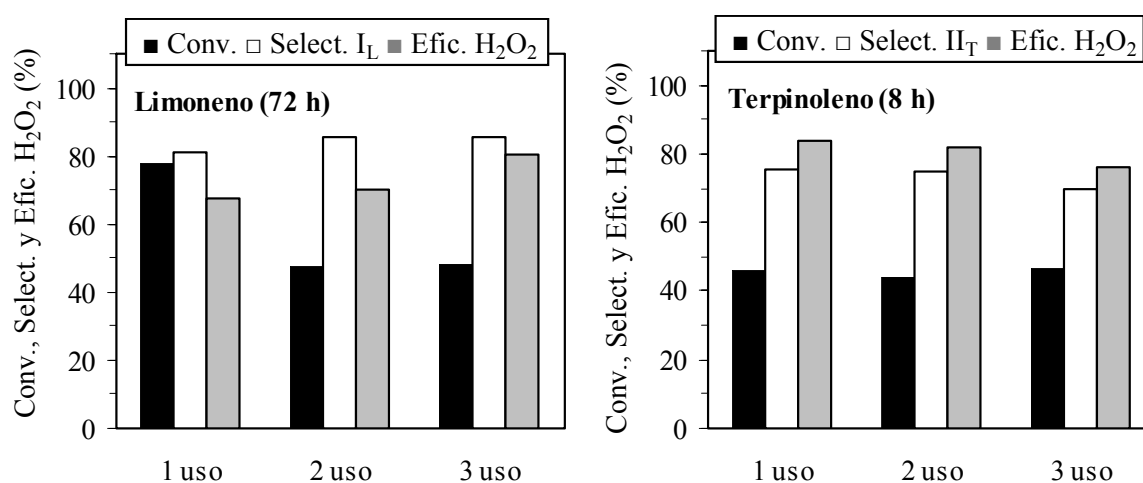


Figura 4.74. Reutilización de la alúmina, calcinada una vez usada, en la epoxidación de limoneno y terpinoleno con diferentes tiempos de reacción.

Tabla 4.26. Selectividad hacia todos los productos de reacción en las condiciones de la Figura 4.74.

Uso	Selectividad limoneno (%)				Selectividad terpinoleno (%)				
	I _L	II _L	III _L	Otros	I _T	II _T	III _T	p-cimeno	Otros
1	81.0	6.5	9.4	3.1	4.6	75.4	2.1	4.3	13.6
2	85.6	8.8	3.4	2.2	4.7	74.9	1.3	4.8	14.3
3	85.2	9.1	3.3	2.4	4.7	69.5	1.1	7.2	17.5

Se aprecia que la actividad de la alúmina desciende notablemente cuando se necesitan tiempos de reacción elevados, como el utilizado en la epoxidación de limoneno (72 h), mientras que dicha actividad se mantiene prácticamente constante tras las 8 h de reacción utilizadas con terpinoleno. El descenso de actividad observado con limoneno (72 h/ensayo) es ligeramente inferior (39 frente a 48%) al encontrado cuando la regeneración se realizó por lavado con el disolvente (Figura 4.70). Estos resultados sugieren que la adsorción de compuestos no es la causa principal de la pérdida de

actividad de la alúmina y que la calcinación no es un método adecuado para la regeneración de la actividad catalítica de la alúmina usada de forma prolongada.

Con limoneno, la selectividad hacia todos los epóxidos se mantiene constante ya que no se produce un aumento de los subproductos (Tabla 4.26). Sin embargo, aumenta ligeramente la selectividad hacia los monoepóxidos (I_L y II_L), debido a que una menor conversión conduce a una menor formación del diepóxido (III_L). Contrariamente a lo observado con limoneno, la selectividad hacia los epóxidos de terpinoleno descende tras las sucesivas reutilizaciones pese a que el tiempo de reacción fue menor. Este comportamiento, parece estar relacionado con las reacciones secundarias de deshidrogenación oxidativa para la formación de derivados bencénicos (fundamentalmente p-cimeno), ya que aumenta la formación de dichos productos con las sucesivas reutilizaciones y calcinaciones de la alúmina.

La eficacia del peróxido de hidrógeno aumenta con la reutilización de la alúmina en la epoxidación de limoneno (72 h/ensayo), por su menor descomposición en oxígeno y agua (Figura 4.74). Sin embargo, con terpinoleno (8 h/ensayo) esta tendencia se invierte, lo que se atribuye a que su elevada reactividad conduce a una descomposición inapreciable del peróxido de hidrógeno hacia oxígeno y agua (la velocidad de reacción es muy superior a la de descomposición de los centros activos), y a la anteriormente comentada pérdida de selectividad hacia los epóxidos (recordemos que la eficacia del H_2O_2 ha sido definida como los mmol de epóxido formado / mmol de H_2O_2 consumidos).

Este comportamiento observado en la reutilización de la alúmina básica es similar al observado en bibliografía, donde se ha descrito que diversas alúminas conservan sus propiedades catalíticas durante varios usos consecutivos, generalmente sin procesos de regeneración térmica, para tiempos de reacción del orden de 5 horas (Choudhary y col., 2004; Mandelli y col., 2001b) o 3 horas (Van Vliet y col., 2001b), y pierden su actividad tras reutilizaciones en ensayos catalíticos de larga duración (Buffon y col., 2003).

Todo parece indicar que los tiempos de reacción necesarios para alcanzar una elevada conversión en la epoxidación del limoneno (72 h) han producido cambios en el catalizador. Por ello, las alúminas usadas tras 8 h (terpinoleno) y 72 h (limoneno) de reacción, y posteriormente calcinadas se han caracterizado mediante diversas técnicas.

En la Figura 4.75 se presentan los análisis termogravimétricos de dichas materiales, así como el correspondiente a una muestra sin usar (virgen) con fines comparativos.

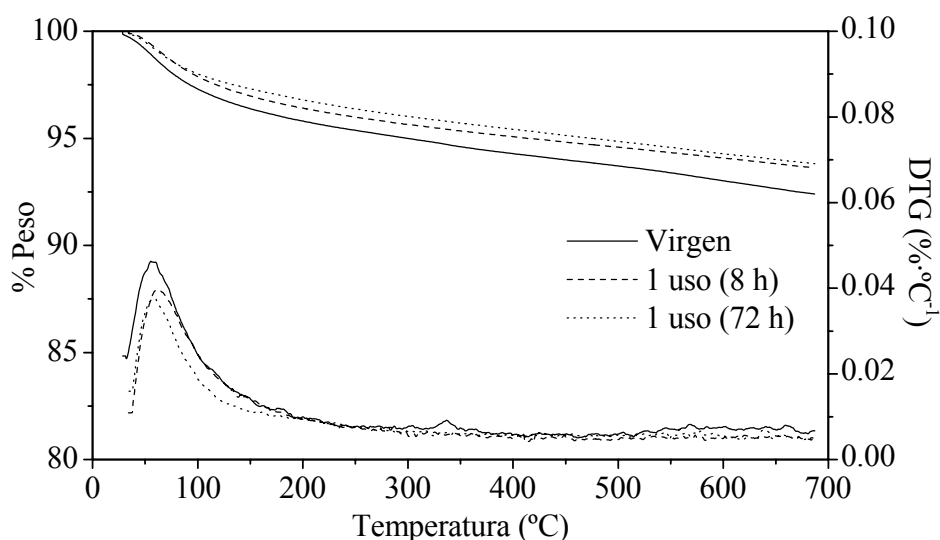


Figura 4.75. Termogramas de las alúminas usadas y calcinadas frente a la virgen.

Se observa que la calcinación ha eliminado los compuestos adsorbidos durante reacción, mostrando ambas alúminas usadas curvas similares a la de la alúmina virgen, con una pérdida de peso similar (6.2 y 6.4% para las alúminas usadas a 72 y 8h, respectivamente, frente al 7.6% para la virgen).

Posteriormente, se procedió a realizar análisis DRX para averiguar si se ha producido pérdida de cristalinidad o modificaciones en la estructura de la alúmina por cambio de fase. En la Figura 4.76 se muestran los difractogramas de la alúmina virgen junto con las de las reutilizadas y posteriormente calcinadas.

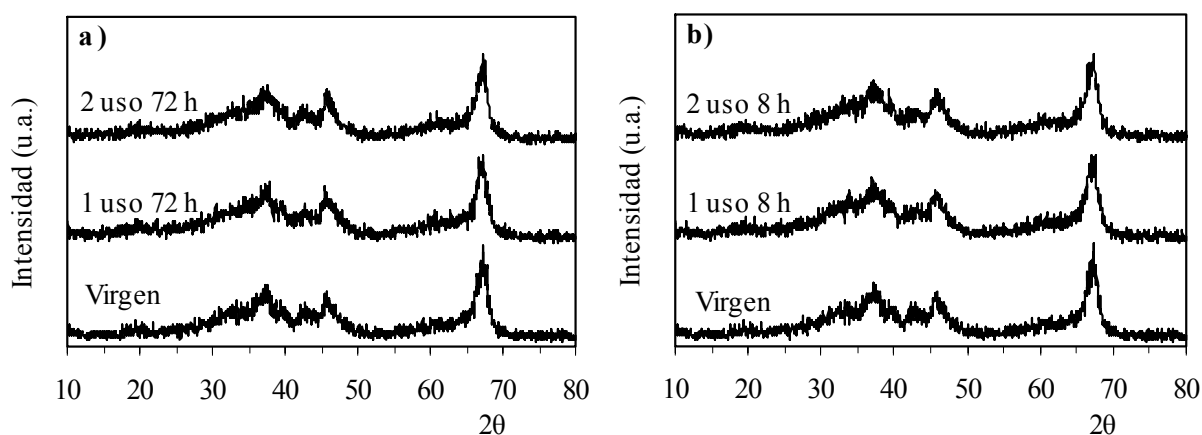


Figura 4.76. Difractogramas de las alúminas usadas frente a la virgen. (a) Reutilizadas tras 72 h/ensayo con limoneno. (b) Reutilizadas tras 8h/ensayo con terpinoleno.

Los análisis DRX muestran que la reutilización y la posterior calcinación de la alúmina, independientemente del tiempo de reacción, no afectan a su cristalinidad, ya que los difractogramas son prácticamente idénticos. Tampoco se aprecian nuevos picos, lo que indica que no hay aparición de nuevas fases cristalinas.

Para corroborar esta última afirmación, se realizaron análisis FTIR de dichas alúminas, mostrándose dichos espectros en la Figura 4.77.

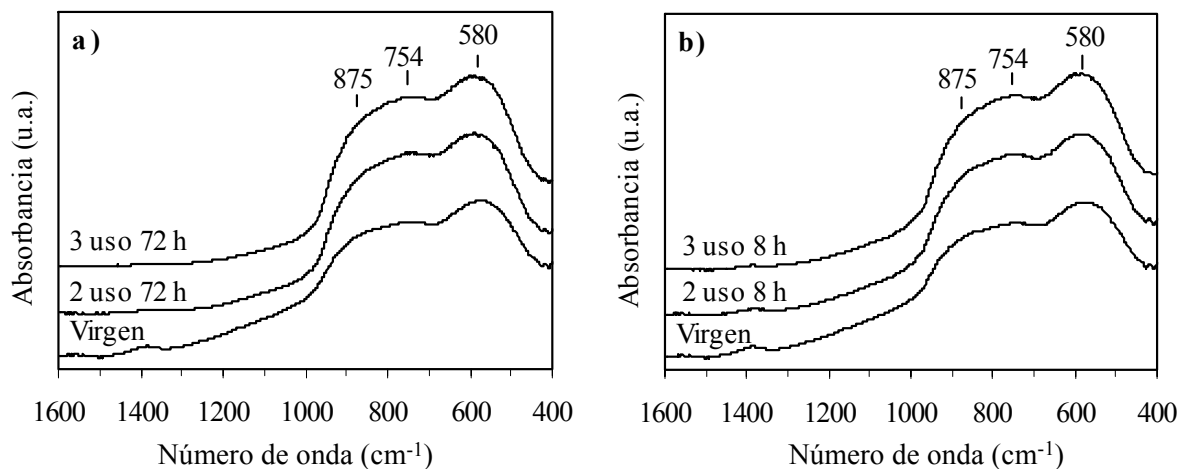


Figura 4.77. Espectros FTIR de las alúminas usadas frente a la virgen. (a) Reutilizadas tras 72 h/ensayo con limoneno. (b) Reutilizadas tras 8h/ensayo con terpinoleno.

No se aprecian cambios en las bandas características de la γ -alúmina (875, 754 y 580 cm^{-1}) en ninguna de las muestras analizadas, lo que descarta que haya habido un cambio de fase durante las reacciones o las posteriores calcinaciones. Asimismo, comparando estos análisis con los obtenidos durante las reutilizaciones con regeneración por lavado con el disolvente (Figura 4.72), se observa la desaparición de las bandas a 1586 cm^{-1} y 1466 cm^{-1} , lo que indica que la calcinación ha eliminado el ácido acético adsorbido durante su uso en reacción, lo que concuerda con lo observado en los análisis termogravimétricos.

Una causa común de la pérdida de actividad de los catalizadores está relacionada directamente con sus propiedades texturales, debido a que se producen cambios en su área superficial o en su porosidad, que modifican el número de centros activos accesibles al sustrato. Para comprobar esta posibilidad, se realizaron análisis de adsorción de N_2 a 77 K para estimar el área superficial de las alúminas reutilizadas así como su volumen y diámetro medio de poro, mostrándose los resultados obtenidos en la Tabla 4.27.

Tabla 4.27. Propiedades texturales de las alúminas tras su reutilización y/o calcinación.

Alúmina	Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volumen poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diámetro poro (nm)
Virgen	161	0.26	4.8
Usada 72 h	227	0.39	5.5
Usada 8 h	233	0.39	5.2
Calcinada	229	0.38	5.4

Los análisis BET de las alúminas usadas y posteriormente calcinadas muestran un notable aumento tanto del área superficial como del volumen y el diámetro medio de poro, independientemente del tiempo del ensayo. La variación de las propiedades texturales de las alúminas usadas, se atribuye al proceso de calcinación al que se someten tras la reacción, ya que dicha variación también se observa al calcinar la alúmina virgen.

Estos resultados sugieren que los cambios en la actividad de la alúmina reutilizada a tiempos largos de reacción, no se deben a cambios en sus propiedades estructurales o texturales, sino a una disminución del número de sus activos superficiales, que deben ser regenerados para que la alúmina mantenga su actividad inicial durante un uso prolongado.

- Efecto de la calcinación en la alúmina virgen

Para comprobar si la calcinación realizada para eliminar las sustancias adsorbidas en la superficie de la alúmina usada afecta a su capacidad catalítica, se procedió a calcinar la alúmina virgen en las mismas condiciones de los ensayos de reutilización (500°C durante 4 h con rampa de 2°C/min), utilizándose en la epoxidación de carvona y limoneno en las condiciones estándar. Los resultados de estos ensayos, junto con los realizados con la alúmina sin calcinar se presentan en la Figura 4.78.

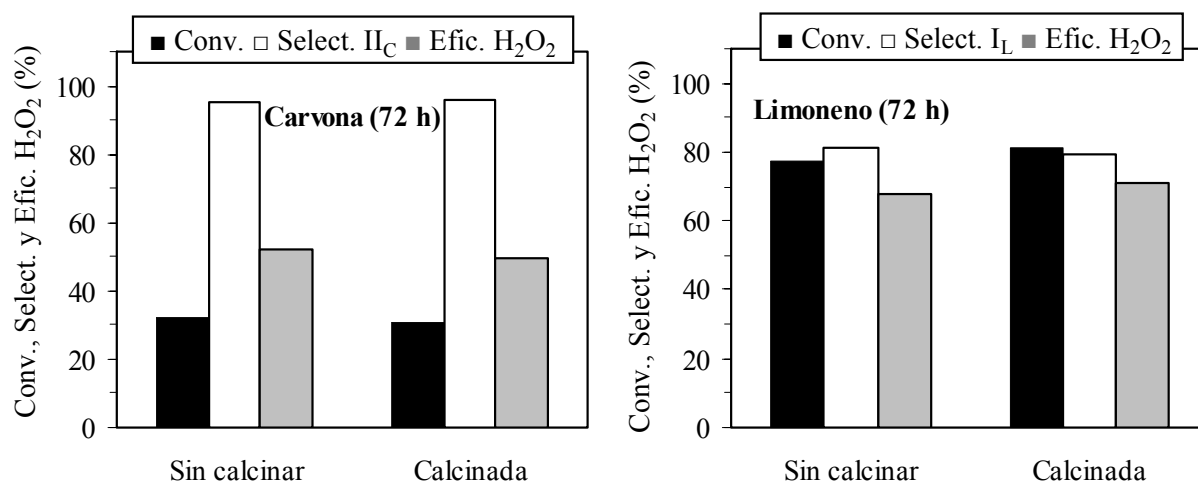


Figura 4.78. Efecto de la calcinación de la alúmina virgen en la epoxidación de terpenos.

Puede observarse que la calcinación previa de la alúmina básica no influye de forma significativa en la conversión, en la selectividad hacia los epóxidos o en la eficacia del peróxido de hidrógeno, de forma análoga a lo observado en bibliografía (Mandelli y col., 2001b).

iii) Lavado con NaOH

Las alúminas empleadas en la presente investigación se usan ampliamente en procesos de separación y purificación por adsorción, con importantes aplicaciones en el tratamiento de aguas. El proceso típico de regeneración de estas alúminas, se realiza mediante una serie de lavados con HCl y/o NaOH (Kasprzyk-Hordern, 2004).

Para comprobar si esta forma de regeneración es válida para nuestro sistema catalítico, la alúmina usada y calcinada dos veces se lavó con hidróxido sódico acuoso (0.3 g de Al_2O_3 y 3 ml de NaOH 1%, en agitación durante 100 minutos a temperatura ambiente). El sólido resultante se filtró a vacío, se lavó con agua destilada hasta pH neutro y por último, se secó a 110°C durante una noche.

En la Figura 4.79 y en la Tabla 4.28 se muestran los resultados de la reutilización de la alúmina obtenidos en la epoxidación de limoneno y terpinoleno a diferentes tiempos de reacción, habiendo sustituido en el tercer uso la calcinación por el lavado con NaOH acuoso.

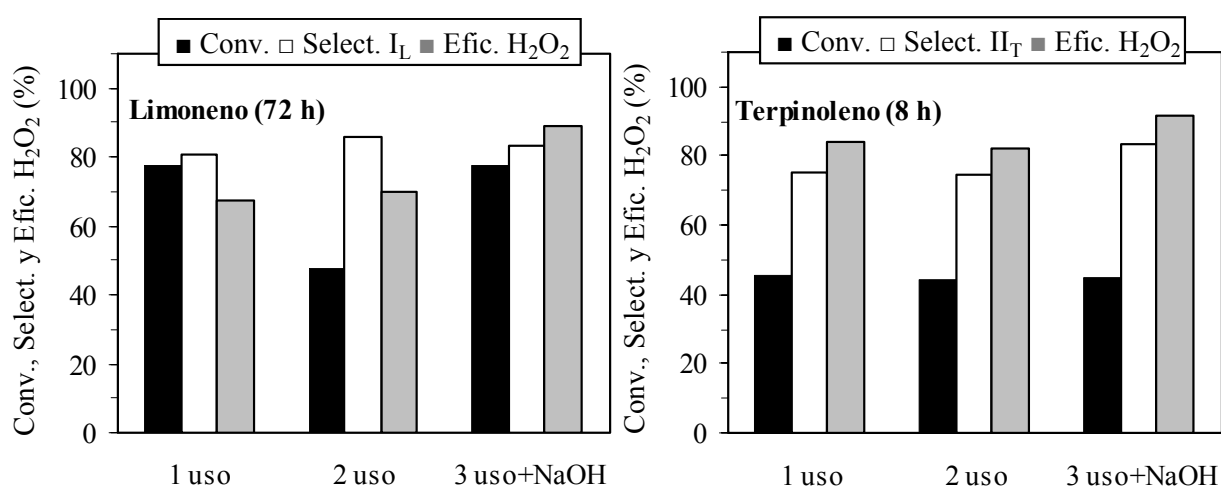


Figura 4.79. Reutilización de la alúmina en la epoxidación de limoneno y terpinoleno con diferentes tiempos de reacción.

Tabla 4.28. Selectividad hacia todos los productos de reacción en las condiciones de la Figura 4.79.

Uso	Selectividad limoneno (%)				Selectividad terpinoleno (%)				
	I _L	II _L	III _L	Otros	I _T	II _T	III _T	p-cimeno	Otros
1	81.0	6.5	9.4	3.1	4.6	75.4	2.1	4.3	13.6
2	85.6	8.8	3.4	2.2	4.7	74.9	1.3	4.8	14.3
3 + NaOH	83.3	6.6	9.0	1.1	4.9	83.4	1.7	4.5	5.5

Con limoneno, tiempo de reacción de 72 h/ensayo, la alúmina recupera completamente su actividad catalítica inicial tras someterse al proceso de lavado con

NaOH acuoso antes de su tercer uso. Con terpinoleno, la actividad se mantiene constante, independientemente del tratamiento empleado para regenerar el catalizador.

Sin embargo, se aprecia una clara diferencia en cuanto a la selectividad de los dos sustratos tras el lavado con NaOH en el tercer uso (Tabla 4.28). Así, con limoneno, la selectividad hacia todos los epóxidos aumenta de una manera poco significativa (reducción de subproductos del 3 al 1%), pero con terpinoleno, el aumento de dicha selectividad es importante (reducción de subproductos del 18 al 10%). Es decir, que el lavado de NaOH no sólo consigue recuperar la actividad inicial, sino que parece mejorarla.

La eficacia del peróxido de hidrógeno mejora en ambos casos tras someter a la alúmina usada dos veces al proceso de lavado con NaOH. Este comportamiento se atribuye a dos causas: (i) su menor descomposición en oxígeno y agua, y (ii) el aumento en la selectividad hacia los epóxidos. La primera causa es el factor más importante en el caso de la reutilización con limoneno (72 h/ensayo), mientras que la segunda de ellas sería el principal factor con terpinoleno (8 h/ensayo).

Para comprobar qué efecto ha producido el lavado con NaOH en los compuestos adsorbidos en la superficie de la alúmina, que podrían ser los responsables de la pérdida de parte de su actividad, se han realizado análisis termogravimétricos de la alúmina usada una vez y de la usada dos veces después de ser lavada con NaOH. En la Figura 4.80 se muestran las curvas TG correspondientes a dichas muestras.

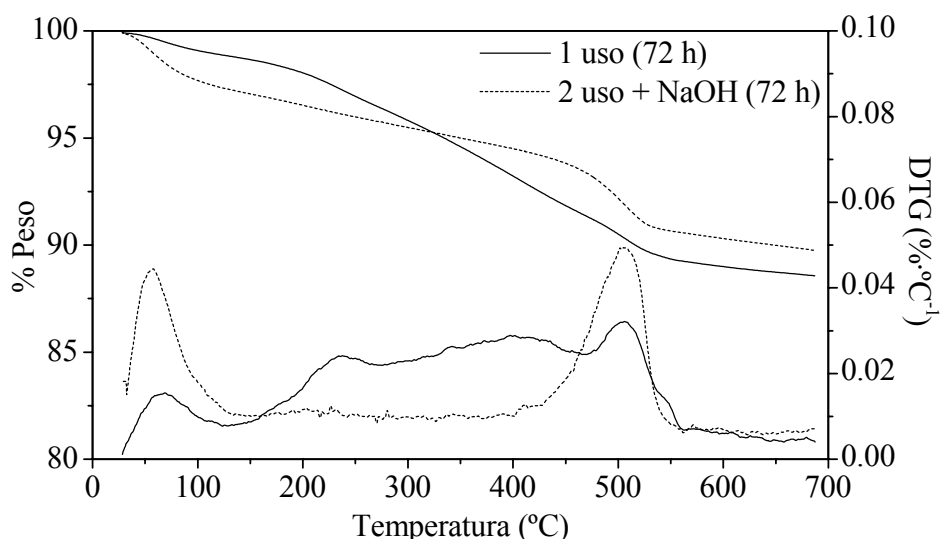


Figura 4.80. Termogramas de la alúmina usada una vez y usada dos veces y regenerada con NaOH.

El análisis TG muestra una pérdida de peso mayor en la alúmina usada una vez, que en la usada dos veces y lavada con NaOH. Este hecho indica que el lavado con NaOH

consigue eliminar las sustancias adsorbidas con una fuerza media (que se desorben térmicamente entre 150 y 450°C), responsables de la pérdida de actividad de la alúmina, aunque no logra eliminar las sustancias que están adsorbidas con mayor fortaleza (desorción entre 450 y 550°C), que parecen no afectar a la actividad catalítica del material.

- Efecto del lavado con NaOH en alúminas no calcinadas

Para comprobar si el lavado con NaOH acuoso mejora la actividad inicial de la alúmina, como sugieren los resultados del apartado anterior, se ha sometido a la alúmina sin usar a este proceso de lavado. Los resultados obtenidos con este material en la epoxidación de carvona y limoneno, en las condiciones estándar, se presentan en la Figura 4.81 y en la Tabla 4.29, y se comparan con los correspondientes a la alúmina comercial sin ningún tipo de tratamiento (virgen).

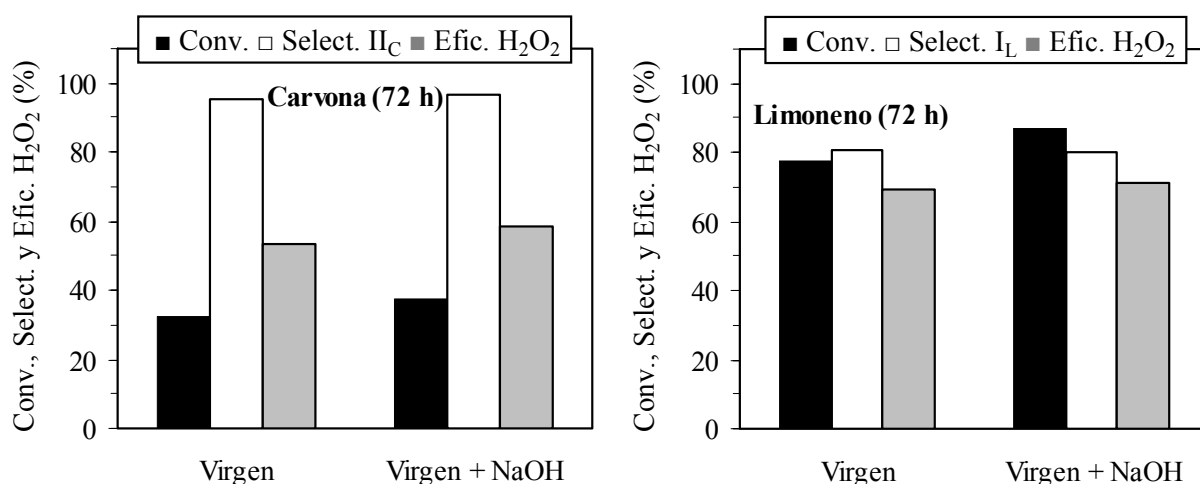


Figura 4.81. Efecto del lavado con NaOH en la alúmina virgen.

Tabla 4.29. Selectividad hacia todos los productos de reacción en las condiciones de la Figura 4.81.

Uso	Selectividad carvona (%)				Selectividad limoneno (%)			
	I _C	II _C	III _C	Otros	I _L	II _L	III _L	Otros
1	2.4	95.4	---	2.2	81.0	6.5	9.4	3.1
1 + NaOH	2.2	96.7	---	1.1	80.4	4.6	14.1	0.9

Al someter a la alúmina virgen al proceso de lavado con NaOH, se aprecia un ligero aumento de la conversión con ambos sustratos (15 y 12% para la carvona y el limoneno, respectivamente). En este caso, la mejora de selectividad hacia los epóxidos es difícil de estimar debido a la escasa formación de subproductos con estos sustratos.

Los resultados obtenidos, confirman la hipótesis de que el lavado con NaOH de la alúmina no sólo consigue regenerar la actividad perdida durante su uso prolongado (72 h), sino que también mejora la actividad inicial de la alúmina virgen.

Asimismo, la alúmina comercial sin ningún tipo de tratamiento (virgen) y la lavada con NaOH se han caracterizado mediante porosimetría de N₂ a 77 K y por termogravimetría con fines comparativos. En la Tabla 4.30 se presentan las propiedades texturales de dichas muestras y en la Figura 4.82 sus curvas termogravimétricas.

Tabla 4.30. Propiedades texturales de la alúmina virgen y lavada con NaOH.

Alúmina	Área BET (m ² ·g ⁻¹)	Volumen poro (cm ³ ·g ⁻¹)	Diámetro poro (nm)
Virgen	161	0.26	4.8
Virgen + NaOH	161	0.26	4.7

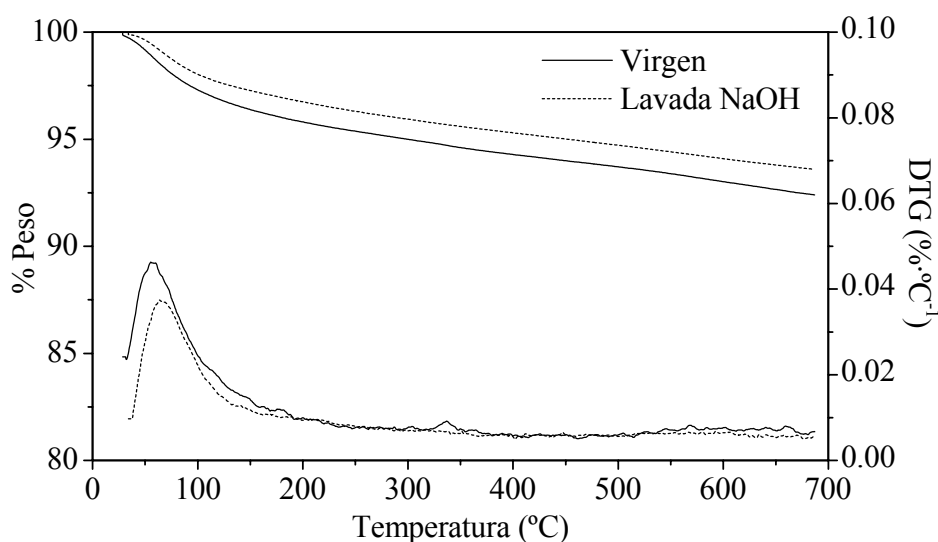


Figura 4.82. Termogramas de las alúminas virgen con y sin lavado con NaOH.

Puede observarse que el lavado con NaOH no produce cambios en las propiedades texturales de la alúmina virgen, manteniéndose constante tanto el área BET como el volumen y diámetro medio de poro (Tabla 4.30). Asimismo, se observa que la alúmina lavada con NaOH presenta una pérdida de peso muy similar a la virgen sin tratamiento (6.4 y 7.6%, respectivamente).

Finalmente, la alúmina usada dos veces tras un lavado intermedio con el disolvente de reacción, se ha sometido a un lavado con NaOH antes del tercer uso. Los resultados obtenidos en la epoxidación de limoneno (72 h/ensayo) se muestran en la Figura 4.83 y en la Tabla 4.31.

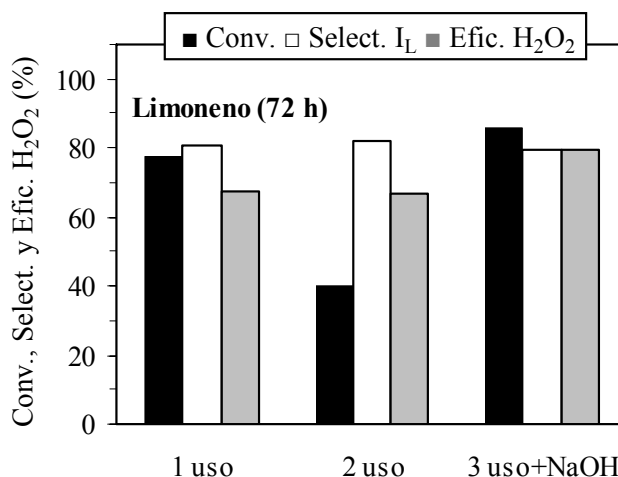


Figura 4.83. Reutilización de la alúmina en la epoxidación de limoneno con lavado con disolvente y con lavado con NaOH en el tercer uso.

Tabla 4.31. Selectividad hacia todos los productos de reacción en las condiciones de la Figura 4.83.

Uso	Selectividad (%)			
	I_L	II_L	III_L	Otros
1	81.0	6.5	9.4	3.1
2	81.8	9.8	3.4	5.0
3 + NaOH	79.6	5.2	13.7	1.5

Se observa que la alúmina usada dos veces y regenerada por lavado con NaOH, no sólo recupera su actividad inicial sino que la mejora, aumentando la conversión de limoneno respecto de la inicial. La selectividad hacia los epóxidos mejora ligeramente por reducción de subproductos no epóxidos, obteniéndose una mayor cantidad de diepóxido (III_L) por el aumento de la actividad de la alúmina (Tabla 4.31). También se observa una menor descomposición del peróxido, lo que aumenta su eficacia. Esta mejora en todos los parámetros relativos a la actividad catalítica de la alúmina, es similar al observado con la alúmina virgen lavada con NaOH (Figura 4.81).

Los resultados obtenidos sugieren que el lavado con NaOH después de cada uso, regenera los grupos hidroxilo superficiales de la alúmina, haciendo innecesario e incluso contraproducente la etapa previa de calcinación a 500°C para eliminar los compuestos retenidos.

iv) Caracterización superficial de las alúminas reutilizadas

Para comprender mejor las causas de la desactivación de la alúmina, y la posterior mejora de su actividad catalítica por lavado con NaOH en la epoxidación de limoneno (72 h/ensayo) y terpinoleno (8 h/ensayo), las alúminas usadas y las posteriormente regeneradas se han caracterizado por diversas técnicas: medida del pH de la suspensión

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

acuosa de la alúmina (5% en peso), desorción térmica programada de NH_3 , espectroscopía DRIFT con adsorción de piridina y DRIFT en la zona de vibraciones de tensión de los grupos hidroxilo.

En la Tabla 4.32 puede observarse que el uso prolongado de la alúmina (72 h/ensayo) reduce su carácter básico (menor pH), mientras que para tiempos menores de reacción (8 h/ensayo), la pérdida de carácter básico es más limitada. No obstante, parte de esta pérdida de basicidad se debe al proceso de calcinación sufrido tras la utilización, ya que la alúmina virgen presenta una ligera reducción del pH después de ser calcinada. Resultados similares en cuanto a la acidez de estas muestras se han alcanzado por desorción térmica programada (DTP) de NH_3 , tal y como se observa también en la Tabla 4.32.

Tabla 4.32. Estimación de la acidez de las diferentes alúminas básicas por medida del pH en suspensión acuosa y desorción térmica programada de NH_3 .

Al_2O_3 básica	pH	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Virgen	9.5	338
Calcinada	9.1	364
Usada 8 h y calcinada	8.4	372
Usada 72 h y calcinada	6.9	401

Los análisis DRIFT con adsorción de piridina de las alúminas usadas y posteriormente calcinadas se presentan en la Figura 4.84.

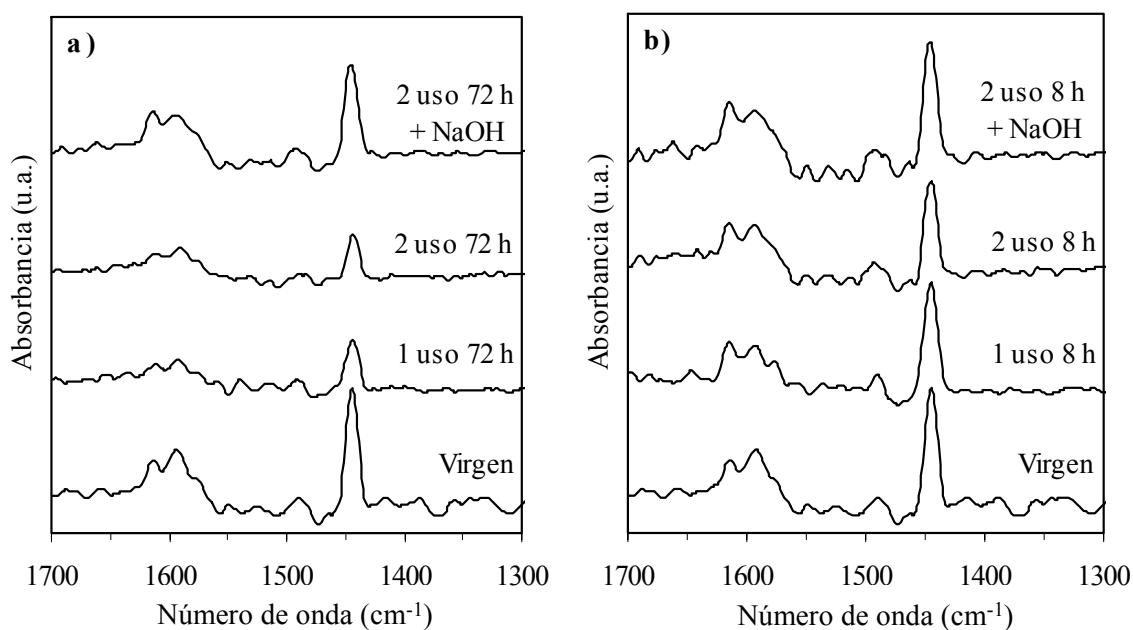


Figura 4.84. Espectros DRIFT de las alúminas usadas tras la adsorción de piridina. (a) Reutilizadas tras 72 h/ensayo con limoneno. (b) Reutilizadas tras 8h/ensayo con terpinoleno.

Se observa que la alúmina usada en la epoxidación de limoneno (72 h/ensayo), Figura 4.84(a), muestra una notable pérdida de intensidad en las señales características de los centros ácidos de Lewis (1445, 1490, 1593 y 1614 cm^{-1}), señal que se recupera tras someterla a un lavado con NaOH. Sin embargo, en la alúmina usada en la epoxidación de terpinoleno (8 h/ensayo), Figura 4.84(b), no se observa pérdida de señal en las bandas características de estos centros ácidos. En ningún caso se han encontrado centros ácidos Brönsted lo suficientemente fuertes como para interactuar con la piridina, ya que las bandas características de este tipo de acidez, a 1540 y 1640 cm^{-1} , no se han detectado.

La pérdida en la intensidad de la señal de los grupos ácidos de Lewis, observada únicamente en la alúmina usada en la epoxidación de limoneno (72 h/ensayo), coincide con la pérdida de conversión observada con este sustrato en las condiciones de reacción usadas durante la reutilización (39%, apartado 4.3.10.ii).

Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de los centros ácidos de Lewis en la epoxidación de terpenos, ya que pueden ser precursores de los centros ácidos de Brönsted (Al-OH) responsables de la actividad catalítica, y que se generan por exposición al agua presente en las condiciones de reacción, Figura 4.85 (Kasprzyk-Hordern, 2004).

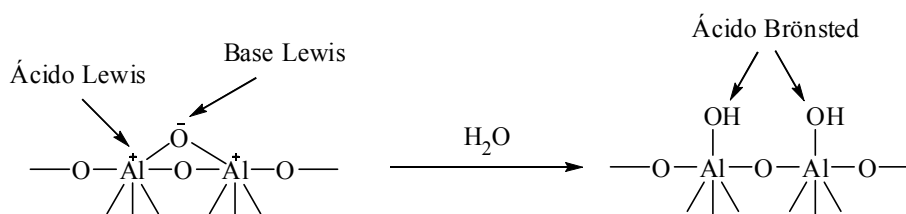


Figura 4.85. Mecanismo de formación de ácidos de Brönsted a partir de ácidos de Lewis.

Finalmente, para comprobar que tipo de ácidos de Brönsted se han perdido durante el prolongado uso de la alúmina (72 h), se han realizado análisis DRIFT en la zona de vibraciones de tensión de los grupos hidroxilo de las distintas muestras caracterizadas, Figura 4.86.

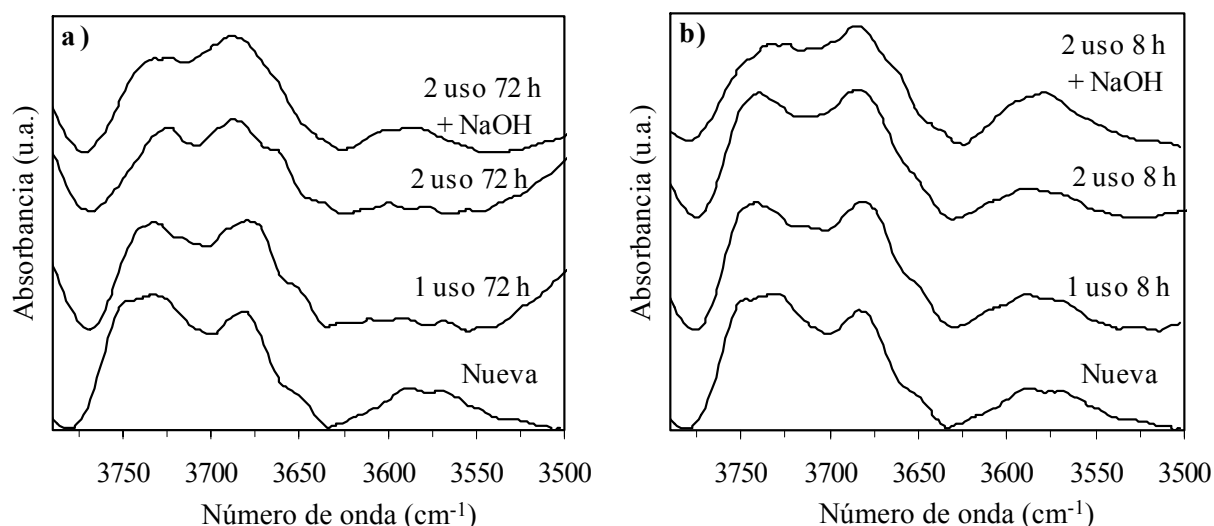


Figura 4.86. Espectros DRIFT de las diferentes alúminas usadas y calcinadas. (a) Reutilizadas tras 72 h/ensayo con limoneno. (b) Reutilizadas tras 8 h/ensayo con terpinoleno.

Se observa una clara pérdida de intensidad en la banda ancha situada entre 3525-3625 cm^{-1} en las reutilizaciones con limoneno (72 h/ensayo, Figura 4.86(a)), señal que se recupera tras someterla a un lavado con NaOH. Sin embargo, en las reutilizaciones tras 8 h/ensayo con terpinoleno (Figura 4.86(b)), no se aprecian cambios significativos en la intensidad de dicha señal.

Por lo tanto, la pérdida de actividad observada en la epoxidación de limoneno (72 h/ensayo) parece estar relacionada con el tipo de grupos hidroxilo cuya señal aparece en el intervalo 3525-3625 cm^{-1} . De acuerdo con Busca, 1991 y 1993, estas bandas corresponden a los grupos hidroxilos tripunte, tal y como se muestra en la Figura 4.87.

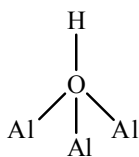


Figura 4.87. Hidroxilos tripunte según el modelo de Busca.

4.4. ENSAYOS CATALÍTICOS SOBRE ALÚMINA A TEMPERATURA Y PRESIÓN ELEVADAS

Con el objetivo de reducir el tiempo de reacción en la epoxidación sobre alúmina, se ha realizado una serie de ensayos catalíticos a temperaturas por encima del punto de ebullición del disolvente (p.e. acetato de etilo de 77°C). Para ello, se ha utilizado un autoclave de acero inoxidable con funda de Teflón, al que se le introduce nitrógeno para aumentar la presión del sistema y asegurarse de que la mezcla continúe en estado líquido. En la Figura 4.88 se muestra, a modo de ejemplo, el diagrama P-T de la mezcla de reacción con limoneno, siendo esta curva muy similar a la de los demás sustratos.

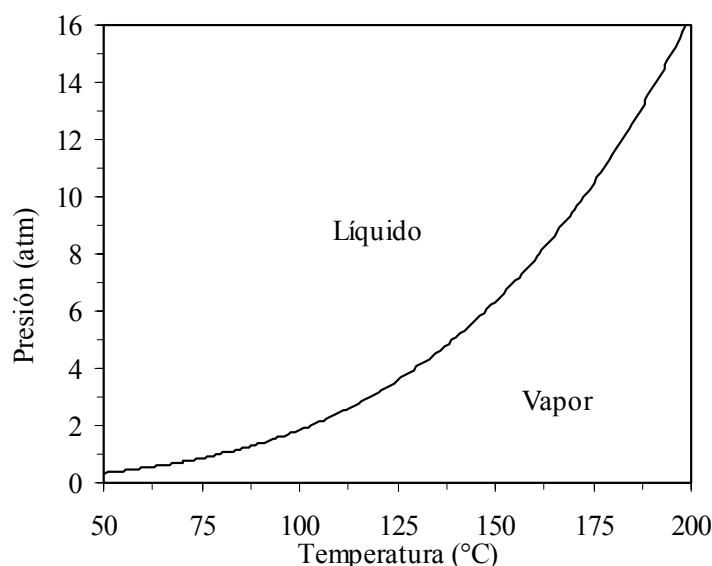


Figura 4.88. Diagrama P-T para las mezclas de reacción con limoneno como sustrato.

Los diagramas fueron obtenidos con la ecuación de Antoine extendida (Reid y col., 1988), que se muestra a continuación:

$$\ln p_i^* = C_{1,i} + \frac{C_{2,i}}{T + C_{3,i}} + C_{4,i}T + C_{5,i}\ln T + C_{6,i}T^{C_{7,i}} \quad [4.11]$$

donde T es la temperatura (K) y p_i^* es la presión de vapor del compuesto i (Pa). Los parámetros de la ecuación de Antoine para las presiones de vapor de los componentes utilizados en las mezclas de reacción, se muestran en la Tabla 4.33. Estas constantes se han determinado mediante el programa Aspen plus®.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.33. Parámetros de la ecuación de Antoine extendida.

Parámetro	Componente					
	Carvona	Limoneno	Terpinoleno	γ -Terpineno	AcOEt	H ₂ O ₂
C ₁	70.20	65.67	65.56	65.49	63.59	64.71
C ₂	-9055	-7688	-7827	-7756	-6072	-8181
C ₃	0	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	0	0	0
C ₅	-6.545	-6.075	-6.043	-6.042	-5.933	-5.600
C ₆	$2.19 \cdot 10^{-18}$	$4.22 \cdot 10^{-18}$	$3.70 \cdot 10^{-18}$	$3.91 \cdot 10^{-18}$	$1.57 \cdot 10^{-17}$	$2.05 \cdot 10^{-18}$
C ₇	6	6	6	6	6	6

La presión total de la mezcla se ha calculado suponiendo un sistema ideal, de forma que se puede aplicar la Ley de Raoult.

$$P = \sum p_i = \sum p_i^* x_i \quad [4.12]$$

siendo P la presión total, p_i la presión parcial del componente i, y x_i la fracción molar del componente i en la mezcla.

Las condiciones típicas de los ensayos catalíticos de temperatura y presión elevadas para la epoxidación de los diferentes terpenos estudiados (condiciones estándar) fueron las siguientes:

- Composición del medio de reacción: 7 mmol de sustrato, 14 mmol de H₂O₂ anhidro (10% en acetato de etilo seco), 22 ml de acetato de etilo seco y 0.178 g de alúmina básica (relación molar sustrato:H₂O₂:Al₂O₃ = 4:8:1).
- Condiciones de reacción: temperatura de 100°C, agitación de 700 r.p.m., presión de N₂ de 20 atm, y un tiempo de 8 horas.

Los resultados experimentales se recogen en forma de tablas en el apéndice 7.3. Reactividad de los diferentes terpenos a temperatura y presión elevadas: carvona, Tabla 7.41, limoneno, Tabla 7.42, terpinoleno, Tabla 7.43, y por último, γ -terpineno, Tabla 7.44.

Efecto de las condiciones de reacción: temperatura (Tabla 7.45 con carvona y Tabla 7.46 con limoneno), presión (Tabla 7.47), velocidad de agitación (Tabla 7.48), influencia de la presencia de agua (Tabla 7.49 para el terpinoleno, Tabla 7.50 para la carvona, Tabla 7.51 para el limoneno y Tabla 7.52 para el γ -terpineno), carga de catalizador (Tabla 7.53), relación molar H₂O₂/sustrato con los sustratos limoneno (Tabla 7.54), terpinoleno (Tabla 7.55) y γ -terpineno (Tabla 7.56), así como la relación molar H₂O₂/sustrato y el tiempo de reacción con carvona (Tabla 7.57), y por último la concentración de reactivos (Tabla 7.58).

4.4.1. Reactividad de los sustratos

En la Tabla 4.34 se muestra la actividad catalítica de la alúmina en la epoxidación de las diolefinas terpénicas estudiadas en este trabajo bajo las condiciones estándar de temperatura y presión elevadas. Se ha descartado estudiar el comportamiento de α -terpineno en estas condiciones, debido a que la elevada reactividad de sus dos dobles enlaces conjugados, conduce a una selectividad hacia los monoepóxidos muy baja, hecho que fue observado en los ensayos a presión atmosférica.

Tabla 4.34. Reactividad de los diferentes terpenos empleados en este estudio.

Sustrato	Conv. (%)	Selectividad (%)					H ₂ O ₂ (%)	
		I	II	III	p-cimeno	Otros	Cons.	Effic.
Carvona	41.5	14.2	74.7	---	---	11.1	70	26
Limoneno	74.2	77.1	7.7	10.0	---	5.2	87	45
Terpinoleno	89.9	2.5	72.4	6.6	4.1	14.4	77	51
γ -Terpineno	95.9	20.7	19.0	13.1	43.3	3.9	72	44

Excepto para el γ -terpineno, los valores de conversión de los diferentes terpenos aumentan con el número de sustituyentes de los dos dobles enlaces de cada molécula, de forma análoga a lo observado en los ensayos a presión atmosférica. La conversión de este sustrato es mayor que la de terpinoleno, a pesar de tener menor número de sustituyentes, lo que se atribuye al hecho de que al aumentar la temperatura, se incrementa en mayor grado la velocidad de la reacción secundaria de formación de p-cimeno que la de epoxidación de γ -terpineno.

Para la carvona, la reactividad del doble enlace endocíclico es muy baja debido al carácter electrófilo del grupo cetónico conjugado con el doble enlace, por lo que el monoepóxido exocíclico (II_C) es el producto mayoritario. La regioselectividad observada en la epoxidación de limoneno y terpinoleno también depende del efecto del número de sustituyentes en cada doble enlace presente en la molécula. Para el limoneno, el monoepóxido endocíclico (I_L) es el producto más formado ya que proviene de la epoxidación del doble enlace más sustituido. Este mismo razonamiento se aplica para el monoepóxido exocíclico de terpinoleno (II_T). En el caso de γ -terpineno, la epoxidación no muestra regioselectividad ya que los dos dobles enlaces de este sustrato tienen el mismo número de sustituyentes, por lo que la selectividad hacia los monoepóxidos es similar. El p-cimeno que se obtiene como subproducto con este sustrato se produce, probablemente, por reacciones de deshidrogenación oxidativa donde intervienen los dobles enlaces internos del anillo de seis miembros.

4.4.2. Efecto de la temperatura

Para estudiar el efecto de esta variable, se ha realizado una serie de experimentos variando la temperatura desde 60 a 140°C, en las condiciones del ensayo estándar de temperatura y presión elevadas. La influencia de la temperatura de reacción en la conversión y la selectividad hacia los monoepóxidos obtenidas para la carvona y el limoneno, se muestran en la Figura 4.89.

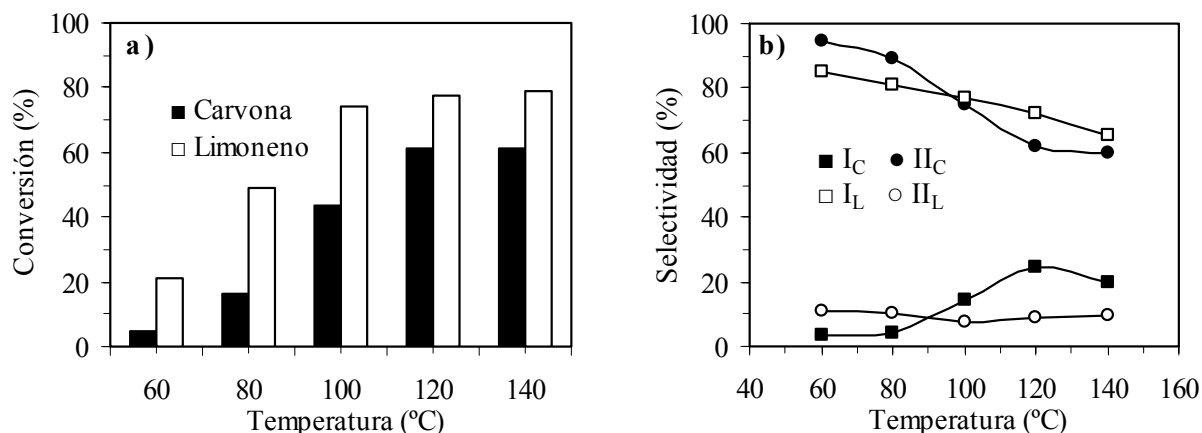


Figura 4.89. Efecto de la temperatura en la epoxidación de carvona y limoneno. (a) Conversión. (b) Selectividad hacia los monoepóxidos.

La conversión del sustrato, Figura 4.89(a), aumenta con la temperatura de reacción hasta que se alcanza un valor de 100 y 120°C para el limoneno y la carvona, respectivamente, a partir del cual ya no se aprecian cambios significativos. Este resultado es debido al completo consumo del peróxido de hidrógeno a alta temperatura tanto para formar productos oxigenados como por su descomposición en agua y oxígeno. La selectividad hacia los monoepóxidos mayoritarios de estos sustratos (II_C y I_L) decrece cuando aumenta la temperatura de reacción, Figura 4.89(b), por las reacciones secundarias que producen la apertura del anillo oxirano para producir cetonas, aldehídos, alcoholes y dioles. Además, para la carvona se observa un aumento de la selectividad hacia el otro monoepóxido (I_C), lo que conduce a una pérdida de selectividad hacia el monoepóxido mayoritario superior a la observada con limoneno.

La Tabla 4.35 muestra una comparación de los resultados experimentales obtenidos a 60°C y presión atmosférica tras 72 horas de reacción con los obtenidos a 100°C, 20 atm y 8 horas. Debe resaltarse que los ensayos se llevaron a cabo en reactores con diferente tipo de agitación: magnética, más vigorosa, para los ensayos a presión atmosférica y de palas (700 r.p.m.) para los ensayos llevados a cabo a temperatura y presión elevadas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.35. Epoxidación de carvona y limoneno sobre alúmina con diferentes condiciones de reacción.

Sustrato	Conv. (%)	Rend. ^c (%)	Selectividad (%)				H ₂ O ₂ (%)	
			I	II	III	Otros	Cons.	Efic.
Carvona ^a	32.5	31.0	2.4	95.4	---	2.2	30	52
Carvona ^b	41.5	31.0	14.2	74.7	---	11.1	70	26
Limoneno ^a	77.6	62.9	81.0	6.5	9.4	3.1	61	68
Limoneno ^b	74.2	57.2	77.1	7.7	10.0	5.2	87	45

^a 60°C, 72 h, 1 atm. ^b 100°C, 8 h, 20 atm. ^c Rendimiento hacia II_C o I_L.

Se observa que la conversión de carvona a 100°C es mayor que a 60°C, reduciéndose el tiempo de reacción de 72 a 8 horas, sin una importante variación del rendimiento hacia el monoepóxido mayoritario (II_C). Para el limoneno, sustrato más reactivo que la carvona, la conversión y el rendimiento hacia I_L decrecen ligeramente a 100°C. Este hecho puede atribuirse al casi completo consumo del peróxido de hidrógeno, indicando que la velocidad de epoxidación de este sustrato está menos afectada por la temperatura, y por tanto la energía de activación es menor. También se observa un descenso de la selectividad hacia los monoepóxidos mayoritarios (II_C y I_L) con la temperatura. La eficacia del peróxido de hidrógeno para ambos sustratos es menor a 100°C, debido a la pérdida de selectividad hacia los monoepóxidos y al incremento en la descomposición del H₂O₂. La alta temperatura y el uso de un reactor diferente con peor grado de mezcla podrían explicar estos resultados. Teniendo en cuenta la importante reducción en el tiempo de reacción y la poca pérdida de selectividad observados, el resto de experimentos se han realizado a 100°C.

Para justificar la elección de una temperatura de 100°C como la más adecuada para la epoxidación de terpenos sobre alúmina, en la Figura 4.90 se representa la variación del rendimiento hacia los monoepóxidos mayoritarios de la carvona y el limoneno (II_C y I_L) con la temperatura.

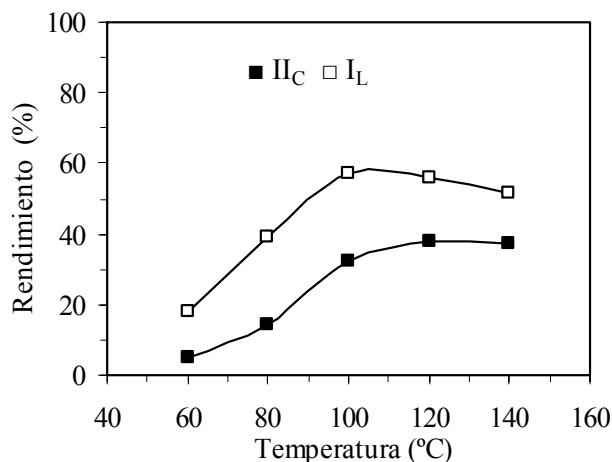


Figura 4.90. Efecto de la temperatura en el rendimiento hacia los monoepóxidos II_C y I_L.

Se observa que los rendimientos hacia el monoepóxido mayoritario de la carvona (II_C) y del limoneno (I_L) presentan un valor máximo a 120 y 100°C, respectivamente. Este máximo es consecuencia de una mayor formación del diepóxido y de diversos subproductos al aumentar la temperatura. Para la carvona, dicho máximo es menos pronunciado y se presenta a mayor temperatura, debido a que la formación del diepóxido de este sustrato es despreciable frente a la observada para el limoneno. Por todo ello, se considera la temperatura de 100°C como la más adecuada para la epoxidación de ambos sustratos.

- Estudio cinético

A partir de los resultados experimentales obtenidos a diferentes temperaturas se han calculado las energías de activación de la epoxidación de carvona y limoneno sobre alúmina. Como la instalación empleada a temperatura y presión elevadas impedía tomar muestra a tiempos intermedios de reacción por la necesidad de enfriar y despresurizar el reactor, la velocidad de reacción se ha calculado a partir de los valores de conversión al final de la misma. Se han descartado los ensayos catalíticos realizados a 120 y 140°C, debido a que aparece un factor limitante de la velocidad de reacción, que es el consumo casi completo del peróxido de hidrógeno. Se ha supuesto que el orden de reacción es dos. De este modo, la ecuación de velocidad se podrá expresar de la siguiente forma (Levenspiel, 1999):

$$\frac{1}{W} \frac{dn_A}{dt} = -kC_A^2 = -k \frac{n_A^2}{V^2} \quad [4.13]$$

donde W representa la masa de catalizador utilizado, V el volumen de la mezcla de reacción, t el tiempo, k la constante cinética de velocidad, y C_A y n_A la concentración y número de moles del sustrato, respectivamente.

Integrando la ecuación [4.13] entre el momento inicial y un tiempo cualquiera, se llega a:

$$\frac{1}{n_A} - \frac{1}{n_{A0}} = -\frac{kW}{V^2} t \quad [4.14]$$

donde n_{A0} son los moles iniciales de sustrato. Esta ecuación es una recta en el diagrama $1/n_A$ - t , de cuya pendiente se podrá deducir la constante cinética, k . En la Figura 4.91 se ha representado la inversa del número de moles frente al tiempo, en experimentos de

epoxidación de limoneno y carvona con diferente carga de alúmina realizados a 60°C y presión atmosférica.

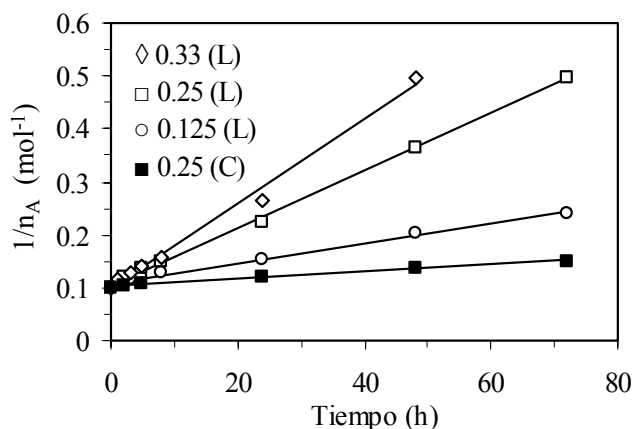


Figura 4.91. Estudio del orden de reacción en la epoxidación de limoneno y carvona sobre alúmina con diferentes cargas de catalizador (relación molar sustrato/ Al_2O_3).

A cada carga, los valores se ajustan a una línea recta con coeficientes de correlación R^2 de 0.993, 0.999 y 0.992 para los ensayos catalíticos con una relación molar limoneno/ Al_2O_3 de 0.125, 0.25 y 0.33, respectivamente, y R^2 de 0.990 para carvona/ Al_2O_3 de 0.25, confirmándose que la reacción es de orden dos.

Las constantes cinéticas de reacción, k , para los sustratos carvona y limoneno a diferentes temperaturas (60, 80 y 100°C) se han calculado mediante la ecuación [4.14], sustituyendo los valores de n_{A0} y n_A (tiempo final de reacción = 8 h), obteniéndose los valores que se resumen en la Tabla 4.36.

Tabla 4.36. Constantes cinéticas de la epoxidación de carvona y limoneno sobre alúmina.

Sustrato	k ($\text{m}^6 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)		
	60°C	80°C	100°C
Carvona	$1.13 \cdot 10^{-9}$	$4.05 \cdot 10^{-9}$	$14.9 \cdot 10^{-9}$
Limoneno	$5.59 \cdot 10^{-9}$	$20 \cdot 10^{-9}$	$60.7 \cdot 10^{-9}$

Los valores de la constante cinética se han ajustado a la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad [4.15]$$

donde R es la constante universal de los gases, T la temperatura, E_A la energía de activación, y A el factor preexponencial. A partir de este ajuste, se han calculado las energías de activación para la epoxidación de dichos sustratos. La representación de $\text{Ln}(k)$ frente al inverso de la temperatura se muestra en la Figura 4.92.

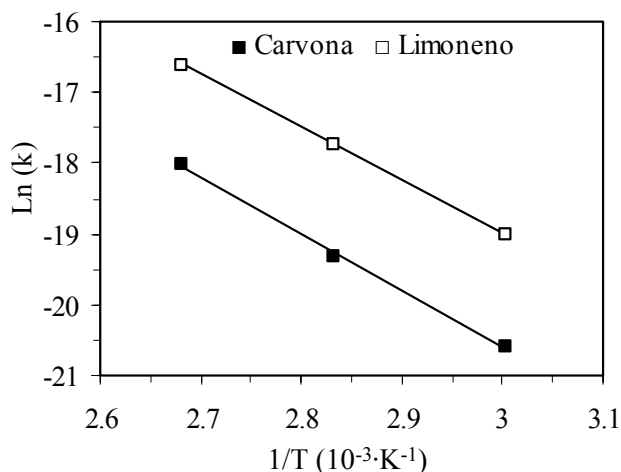


Figura 4.92. Cálculo de la energía de activación de la alúmina en la epoxidación de carvona y limoneno.

Puede observarse que los valores de k se ajustan a líneas rectas con coeficientes de correlación R^2 de 0.999 para ambos sustratos, obteniéndose unas energías de activación de 66.7 y 61.6 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, y unos factores preexponenciales de 31.3 y 25.7 $\text{m}^6\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la carvona y el limoneno, respectivamente. La menor energía de activación del limoneno indica que es más reactivo y, por tanto, justifica que su velocidad de reacción sea mayor. Este resultado está de acuerdo a lo observado en el estudio de la reactividad de los sustratos, apartado 4.4.1.

4.4.3. Efecto de la presión

Se ha estudiado el efecto de la presión en la epoxidación de limoneno, empleándose presiones por encima de la necesaria para mantener la fase líquida de la mezcla de reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.93.

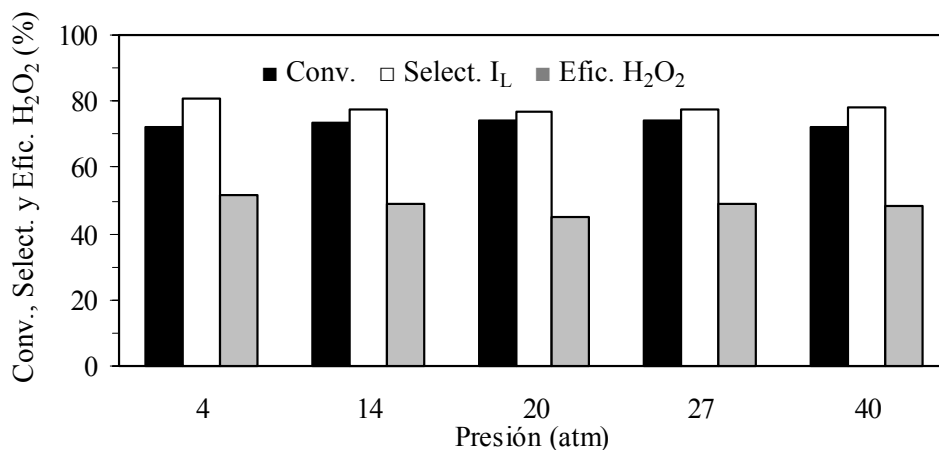


Figura 4.93. Efecto de la presión en la epoxidación de limoneno.

Se observa que en el intervalo estudiado (4-40 atm), la presión no afecta a los resultados, lo cuál es lógico al tratarse de una reacción en fase líquida. Por ello, se puede concluir que únicamente se requiere un ligero exceso sobre la presión necesaria para mantener la mezcla en fase líquida.

4.4.4. Efecto de la velocidad de agitación

La Figura 4.94 muestra la influencia de la velocidad de agitación en la epoxidación de limoneno. Los resultados indican que esta variable tiene una gran influencia en la conversión para valores bajos de agitación (100-500 r.p.m.). El incremento de conversión con esta variable indica que la resistencia a la transferencia de masa a través de la capa laminar alrededor de la partícula es significativo en estas condiciones. A velocidades de agitación elevadas, 700-1100 r.p.m., la resistencia externa no controla el proceso. La selectividad hacia los epóxidos no se ve afectada por la velocidad de agitación, permaneciendo constante en todos los experimentos.

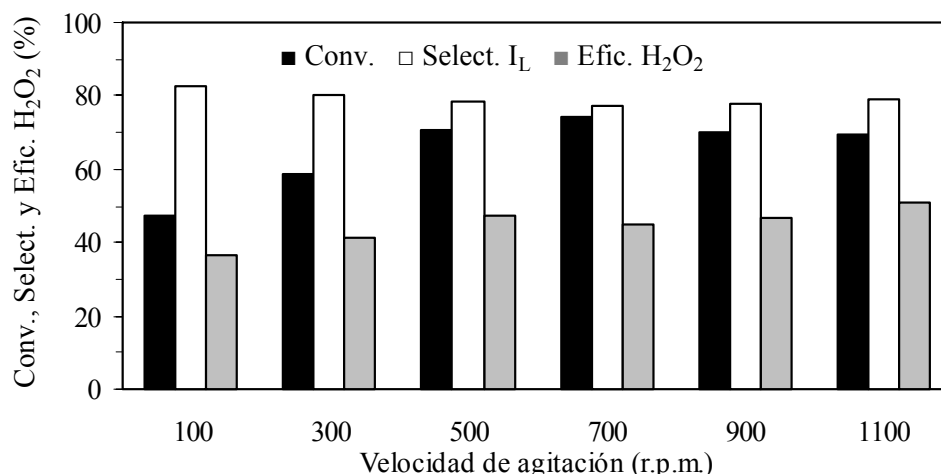


Figura 4.94. Influencia de la velocidad de agitación en la epoxidación de limoneno.

La eficacia del peróxido de hidrógeno decrece ligeramente a bajas velocidades de agitación, debido a que la cantidad de sustrato que alcanza la superficie interna de la alúmina en estas condiciones es baja, favoreciéndose la descomposición de las especies activas de la superficie de la alúmina (Al-OOH).

Se ha estudiado también el posible efecto de la resistencia difusional interna, calculándose el denominado módulo de Thiele (Φ), que relaciona la velocidad de reacción superficial con la velocidad de difusión interna, según la siguiente ecuación.

$$\Phi^2 = \frac{kC_{A0}^{n-1}\rho_p R^2}{D_e} \quad [4.16]$$

donde k es la constante cinética de velocidad, C_{A0} la concentración inicial del sustrato A, n el orden de reacción, ρ_p la densidad de partícula, R el radio de partícula, y D_e la difusividad efectiva en los poros del catalizador.

Si el módulo de Thiele es superior a 0.4, se suele admitir que la difusión interna limita la velocidad de reacción global, mientras que cuando Φ es inferior a este valor, la reacción superficial es la etapa limitante del proceso (Levenspiel, 1999).

La difusividad efectiva, D_e , se ha calculado mediante la siguiente ecuación:

$$D_e = \frac{D_{AB}\varepsilon}{\tau} \quad [4.17]$$

donde D_{AB} es la difusividad molecular del sustrato A en el disolvente B, ε es la porosidad de la partícula, y τ la tortuosidad. D_{AB} se ha calculado con el método de Wilke-Chang. Los valores de la difusividad efectiva obtenidos han sido $7.12 \cdot 10^{-10}$ y $7.72 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para la carvona y el limoneno, respectivamente.

La porosidad y la densidad de partícula se han medido experimentalmente con porosimetría de mercurio, resultando ser de 0.58 y $1043 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, respectivamente. Se ha supuesto un valor de 4 para la tortuosidad, teniendo en cuenta que este parámetro oscila normalmente entre 2 y 6 (Suzuki, 1990). El radio de partícula se ha estimado en 0.052 mm, lo cuál equivale a la mitad del tamaño medio de partícula.

Los módulos de Thiele calculados en los ensayos catalíticos a 100°C y 700 r.p.m. para los sustratos carvona y limoneno, fueron 0.12 y 0.24 respectivamente, lo que indica que la resistencia interna no controla el proceso. El hecho de que el valor de Φ sea superior para el limoneno es debido a que es más reactivo que la carvona y, por tanto, su velocidad de reacción es mayor. Por ello, para los sustratos más reactivos (γ -terpineno y terpinoleno), el módulo de Thiele sería mayor y la difusión interna podría llegar a controlar la velocidad de reacción.

4.4.5. Efecto de la cantidad de agua en reacción

En los ensayos catalíticos a presión atmosférica, se ha observado que el agua formada por la descomposición del H_2O_2 , tiene un importante efecto en la conversión y la selectividad en la epoxidación de limoneno. El efecto producido por la concentración

de agua en el medio de reacción, en ensayos realizados en las condiciones estándar de temperatura y presión elevadas con diferentes terpenos se muestra en la Figura 4.95. La concentración de agua se ha variado añadiendo diferentes cantidades de agua al inicio de reacción. La Figura 4.95(a) muestra que al añadir pequeñas cantidades de agua (≤ 21 mmol, para evitar la separación en dos fases líquidas por inmiscibilidad del disolvente), se produce un ligero descenso en la conversión y la selectividad hacia los epóxidos, sin afectar a la eficacia del peróxido de hidrógeno.

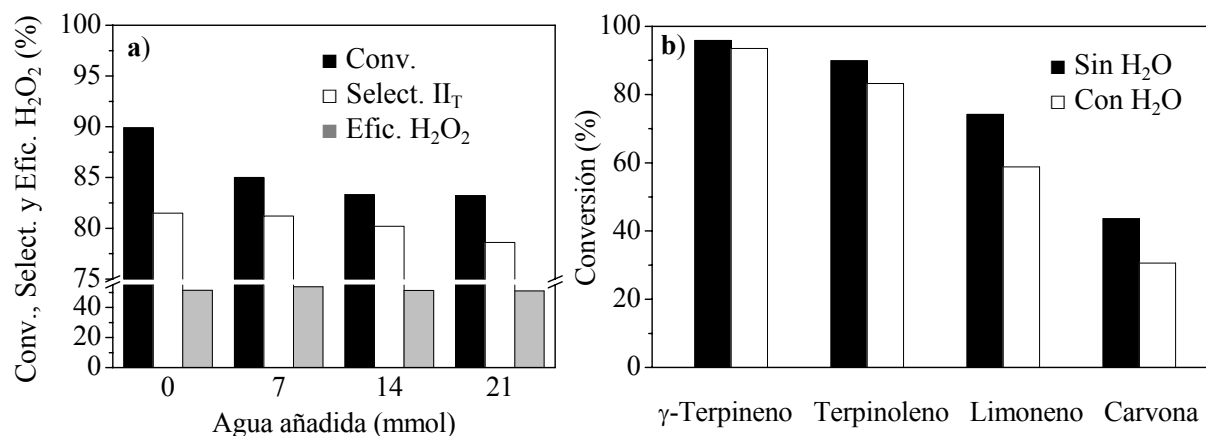


Figura 4.95. Influencia de la concentración de agua en la epoxidación de diversos terpenos. (a) Cantidad de agua en la epoxidación de terpinoleno. (b) Efecto provocado al añadir 21 mmol de agua con diferentes terpenos.

El efecto de la presencia de agua en el medio de reacción es siempre negativo y depende del sustrato empleado (Figura 4.95(b)). El descenso de la actividad es mayor para los sustratos menos reactivos (carvona > limoneno > terpinoleno > γ -terpineno), con pérdidas de conversión del 31, 20, 8 y 3% respecto de los obtenidos con los experimentos en los que no se añadió agua. La adsorción competitiva entre el agua y el sustrato en los centros activos de la alúmina, que es menos importante para los sustratos más reactivos, puede explicar los resultados obtenidos.

4.4.6. Estudio del efecto de la carga de alúmina

Se ha estudiado la influencia de la carga de alúmina en ensayos realizados en las condiciones estándar de temperatura y presión elevadas, utilizando como sustrato γ -terpineno, ya que su comportamiento frente a esta variable no había sido estudiado a presión atmosférica. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.96.

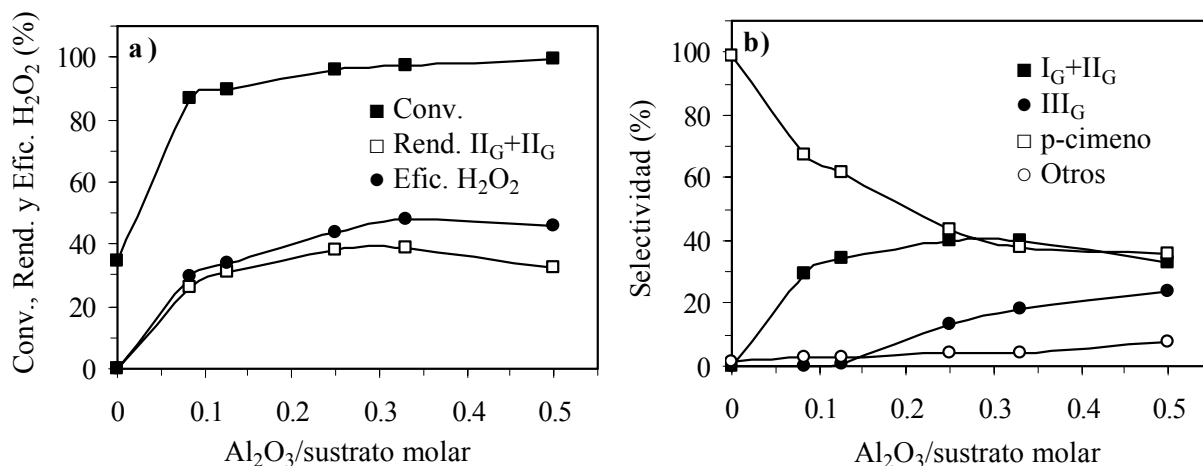


Figura 4.96. Influencia de la carga de alúmina en la epoxidación de γ -terpineno. (a) Conversión, rendimiento hacia $I_G + II_G$ y eficacia del H_2O_2 . (b) Selectividad.

Se observa que un incremento de la carga de alúmina en el intervalo estudiado (relación molar Al_2O_3 /sustrato entre 0 y 0.5), produce una mejora de la conversión (Figura 4.96(a)). La eficacia del peróxido de hidrógeno inicialmente aumenta con la carga de alúmina, alcanza un valor máximo y luego decrece para relaciones molares superiores a 0.33. Este comportamiento se explica en base a dos efectos opuestos: (i) un aumento de la selectividad cuando se incrementa la carga de alúmina, lo que supone una mejora de la eficacia del peróxido de hidrógeno, y (ii) una mayor descomposición de los centros activos producidos entre la alúmina y el peróxido de hidrógeno.

El rendimiento obtenido hacia los monoepóxidos (I_G+II_G) presenta un máximo (Figura 4.96(a)), también debido a dos efectos contrapuestos: (i) un incremento en la selectividad hacia los epóxidos con la carga de alúmina, y (ii) un descenso en la producción de monoepóxidos por la mayor formación del correspondiente diepóxido.

Finalmente, cuando no se añade alúmina al medio de reacción, el γ -terpineno se transforma casi por completo en p-cimeno, siendo despreciables la selectividad y el rendimiento hacia los monoepóxidos, así como la eficacia del H_2O_2 , Figura 4.96(a y b).

Estos resultados muestran nuevamente, que la alúmina actúa como catalizador en la producción de epóxidos. La formación de p-cimeno desciende según aumenta la cantidad de alúmina, mientras que la producción de diepóxidos se incrementa, Figura 4.96(b).

4.4.7. Influencia de la relación molar H_2O_2 /sustrato

Los resultados experimentales discutidos en los apartados anteriores, indican que para conseguir un elevado rendimiento hacia los monoepóxidos de limoneno,

terpinoleno y γ -terpineno, es preciso reducir el exceso de peróxido en el medio de reacción para evitar la producción del diepóxido correspondiente. Asimismo, la selectividad hacia los monoepóxidos mejoraría por reducción de la cantidad de agua y de subproductos formados, hecho que ha sido observado en la epoxidación de estireno (Choudhary y col., 2004).

En la Figura 4.97 se muestran los resultados obtenidos al variar la relación molar H_2O_2 /sustrato con limoneno, terpinoleno y γ -terpineno.

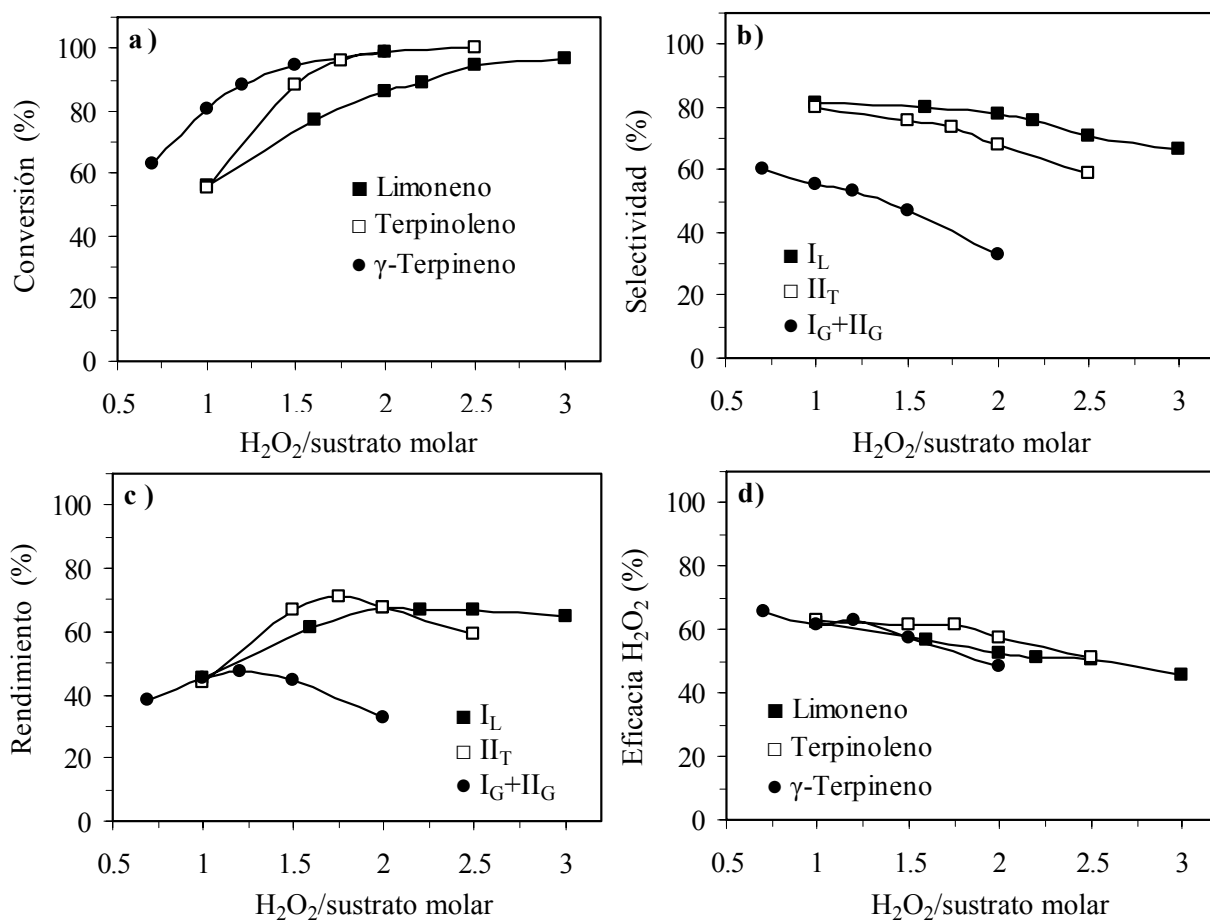


Figura 4.97. Efecto de la relación molar H_2O_2 /sustrato en la epoxidación de diversos terpenos. (a) Conversión. (b) Selectividad. (c) Rendimiento. (d) Eficacia del H_2O_2 .

Se observa que según aumenta la concentración del oxidante, mayor es la conversión obtenida, Figura 4.97(a). Simultáneamente, la selectividad hacia los monoepóxidos disminuye por una mayor formación del diepóxido correspondiente. Asimismo, la mayor cantidad de agua del medio, proveniente del consumo del peróxido de hidrógeno, favorece la formación de otros subproductos de oxidación y contribuye a la disminución de la selectividad observada, Figura 4.97(b). La combinación de estos dos efectos opuestos conduce a un valor máximo del rendimiento, Figura 4.97(c). Los valores de

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

conversión, rendimiento y selectividad obtenidos en las condiciones del máximo de rendimiento se muestran en la Tabla 4.37.

Tabla 4.37. Resultados correspondientes al máximo rendimiento en la epoxidación de diferentes terpenos.

Sustrato	H ₂ O ₂ /Sust.	Conv. (%)	Rend. ^a (%)	Selectividad (%)			
				I	II	III	Otros
Limoneno	2	86.4	67.2	77.9	5.5	15.0	1.6
γ-Terpineno	1.2	88.4	47.0	27.4	25.8	12.0	34.8
Terpinoleno	1.75	96.3	70.7	1.2	73.4	11.2	14.2

^a Rendimiento hacia I_L, I_G + II_G o II_T.

Finalmente, la Figura 4.97(d) muestra que la eficacia del peróxido desciende con la relación H₂O₂/sustrato. Teniendo en cuenta que el número de centros activos de la alúmina aumenta con esta variable, también será mayor el número de dichos centros que sufrirá un proceso de descomposición sin reaccionar con el sustrato.

Para la carvona no es necesario limitar la cantidad de oxidante en el medio para favorecer el rendimiento hacia el monoepóxido II_C, debido a que la cantidad de diepóxido obtenido es despreciable por la escasa reactividad de la cetona α,β-insaturada de dicho sustrato. Por ello, con este sustrato se empleó un mayor exceso de peróxido de hidrógeno a fin de incrementar el rendimiento hacia el monoepóxido más formado (II_C) sin una excesiva pérdida de selectividad. También, y debido a la baja reactividad del alqueno terminal de la carvona, se ha estudiado el efecto del tiempo de reacción con el objetivo de comprobar cuál de estas dos variables, concentración de oxidante o tiempo de reacción, provocaría un mayor aumento en el rendimiento hacia el monoepóxido exocíclico de carvona (II_C). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.38.

Tabla 4.38. Reactividad de la alúmina en la epoxidación de carvona con diferentes condiciones de reacción.

Tiempo (h)	H ₂ O ₂ /Carv.	Conv. (%)	Rend. ^a (%)	Selectividad (%)			H ₂ O ₂ (%)	
				I _C	II _C	Otros	Cons.	Efic.
8	2.5	45.2	42.0	3.9	92.9	3.2	71	25
8	4	57.3	51.5	3.3	90.0	6.7	59	23
12	2.5	50.6	47.2	3.9	93.2	2.9	75	26
12	4	70.5	63.4	3.8	89.9	6.3	69	24

^a Rendimiento hacia II_C.

Se observa que un incremento en estas variables produce un importante aumento de la conversión y el rendimiento hacia el monoepóxido exocíclico de carvona (II_C), siendo el efecto de la concentración de peróxido mayor que el del aumento del tiempo de reacción. También se aprecia que para ambos tiempos de reacción, hay un descenso casi

despreciable de la eficacia del peróxido y de la selectividad (sobre un 3%) al aumentar la concentración de peróxido.

Para finalizar, en la Figura 4.98 se incluye una comparación de los resultados experimentales a presión atmosférica y 60°C con los obtenidos en el punto óptimo de rendimiento a 100°C y alta presión, siempre con un tiempo de reacción de 8 horas.

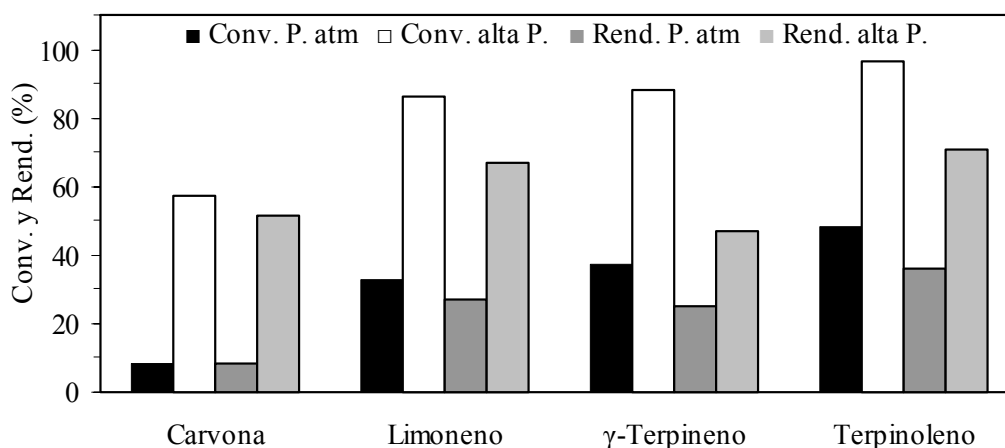


Figura 4.98. Comparación de resultados en la epoxidación de terpenos con diferentes condiciones de reacción.

Se observa como la utilización de temperatura y presión elevadas conduce a un notable incremento tanto de la conversión como del rendimiento hacia los monoepóxidos (II_C , I_L , I_G+II_G y II_T). Este aumento es especialmente significativo en el caso de la carvona, que es el sustrato menos reactivo.

4.4.8. Efecto de la concentración de reactivos

Los resultados obtenidos en los apartados anteriores muestran como pequeñas variaciones en las condiciones de reacción mejoran, en cierta medida, el rendimiento hacia la formación de los monoepóxidos deseados. Sin embargo, el parámetro de reacción que más va a influir en la producción de monoepóxidos, es la concentración inicial de los reactivos. Por ello, y tomando los parámetros experimentales del punto óptimo de rendimiento en la epoxidación de limoneno, se ha estudiado el efecto de la concentración de reactivos (sustrato y peróxido de hidrógeno) para ver si se puede aumentar la producción de monoepóxidos de limoneno con la alúmina básica. La Tabla 4.39 muestra el efecto de la concentración de reactivos en la epoxidación de limoneno.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.39. Efecto de la concentración de reactivos en la epoxidación de limoneno sobre alúmina.

Sust. conc. (mol·l ⁻¹)	Al ₂ O ₃ (g·dm ⁻³)	Conv. (%)	Rend. ^b (%)	Selectividad (%)				H ₂ O ₂ (%)	
				I _L	II _L	III _L	Otros	Cons.	Efic.
0.25	12.9 ^a	86.4	67.2	77.8	5.5	15.0	1.7	93	53
1	12.9	67.3	40.3	59.9	8.9	4.2	27.0	79	33
1	25.8	74.9	47.8	63.8	7.7	5.3	23.2	89	34

^a Relación molar Al₂O₃/limoneno = 0.5. ^b Rendimiento hacia I_L.

Se observa que aumentando cuatro veces la concentración del sustrato (de 0.25 a 1 M), la conversión y la eficacia del peróxido decrecen notablemente. De la misma manera, la selectividad hacia todos los epóxidos se reduce por la formación de una gran cantidad de subproductos, además, la mayor cantidad de agua formada cuando la concentración de reactivos se incrementa, es la responsable de la pérdida de actividad observada, ya que desactiva los centros activos de la alúmina. A pesar de estos resultados, se debe señalar que la cantidad de monoepóxido de limoneno formado se incrementa desde 2.2 a 5.4 g monoepóxido/g alúmina, lo que quiere decir, que la productividad de la reacción se incrementa significativamente (145%).

Para mejorar el rendimiento hacia el monoepóxido (I_L) del limoneno, con una concentración alta de sustrato, se ha realizado un experimento adicional incrementando la cantidad de alúmina (Tabla 4.39). Se observa que la conversión y la selectividad hacia los monoepóxidos aumentan sólo ligeramente. Ya que, en este caso, el efecto desactivante de la gran cantidad de agua formada no puede ser compensado por la mayor carga de alúmina.

Estos resultados sugieren que la mejor forma de llevar a cabo este tipo de reacciones, con un rendimiento hacia los monoepóxidos elevado, es eliminar el agua del medio según se va formando. Sin embargo, esta eliminación de agua no debe ser total ya que, en ausencia de agua, se ha demostrado que la alúmina puede catalizar la descomposición de los epóxidos por apertura de su anillo oxirano mediante reacciones de transposición (French y col., 1993; Taran y col., 1982). Para comprobar este efecto, se realizó un ensayo en las condiciones óptimas de reacción (Tabla 4.37), con 1,2-epóxido de limoneno (I_L) como sustrato, en ausencia de peróxido de hidrógeno (y por tanto, sin agua). En estas condiciones, el 33% del epóxido I_L del limoneno se descompuso por reacciones de transposición en otros productos oxigenados (Figura 4.99).

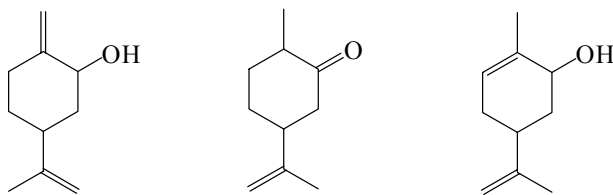


Figura 4.99. Productos de la descomposición del 1,2-epóxido de limoneno (I_L) sobre alúmina en ausencia de agua.

Sin embargo, en otro ensayo, en donde se añadía agua al sistema (relación molar agua:sustrato = 2:1, concentración de agua idéntica a la formada a partir del H_2O_2 que se utiliza en un ensayo estándar), el monoepóxido se mantuvo estable en las mismas condiciones de reacción. Por tanto, se deduce que la presencia de agua es necesaria para estabilizar los monoepóxidos formados.

4.5. ENSAYOS CATALÍTICOS CON CATALIZADORES BÁSICOS

En esta parte de la presente investigación, se procedió a estudiar el comportamiento catalítico de varios catalizadores básicos heterogéneos, que presentan la ventaja de epoxidar selectivamente el grupo cetónico α,β -insaturado de la carvona (Mak y col., 2006). Para ello, se han empleado hidrotalcitas comerciales de magnesio y aluminio con diferente composición (% másico de $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 30:70, 50:50 y 70:30) y la resina aniónica Amberlita IRA-900, intercambiada con iones hidroxilo para conferirle una fuerte basicidad. Con fines comparativos, también se ha realizado un estudio en fase homogénea con NaOH como catalizador.

Las condiciones típicas de los ensayos catalíticos (condiciones estándar) en la epoxidación de carvona fueron las siguientes:

- Composición del medio de reacción: 7 mmol de carvona, 28 mmol de H_2O_2 acuoso al 33%, 23.6 ml de metanol y el catalizador (0.316 g de hidrotalcita, 1 ml de resina en lecho húmedo o el volumen de una disolución acuosa de NaOH necesario para conseguir la relación molar carvona/NaOH elegida).
- Condiciones de reacción: temperatura de 50 °C, agitación de 500 r.p.m. y un tiempo de 2 horas.

Los resultados experimentales se recogen en forma de tablas en el apéndice 7.3: se ha estudiado la reactividad del NaOH en medio homogéneo (Tablas 7.59 y 7.60), y la actividad catalítica de tres hidrotalcitas calcinadas de magnesio y aluminio con diferente composición en la epoxidación de carvona (Tabla 7.61), con el objeto de comparar su actividad con la del catalizador básico heterogéneo seleccionado, la resina aniónica Amberlita IRA-900.

Con la resina básica, se ha estudiado la reproducibilidad de los ensayos catalíticos (Tabla 7.62), así como la influencia de las siguientes condiciones de reacción en la epoxidación de carvona: disolvente (Tabla 7.63), temperatura (Tabla 7.64), velocidad de agitación (Tabla 7.65), carga del catalizador (Tabla 7.66), descomposición del H_2O_2 con la carga de resina (Tabla 7.67), dosificación del peróxido de hidrógeno (Tabla 7.68), y la relación molar H_2O_2 /carvona con dos cargas de resina básica distintas (Tabla 7.69 y 7.70). Por otro lado, se ha estudiado el carácter heterogéneo de la resina básica como catalizador (Tabla 7.71), así como su reutilización en las siguientes condiciones de

regeneración: lavado con metanol (Tabla 7.72), y regeneración mediante intercambio con NaOH (Tablas 7.73 y 7.74).

4.5.1. Estudio con NaOH

La epoxidación de cetonas α,β -insaturadas en fase homogénea se realiza normalmente con H_2O_2 como oxidante en condiciones fuertemente alcalinas usando como catalizadores hidróxidos como NaOH y KOH o sales como Na_2CO_3 y K_2CO_3 (Yamaguchi y col., 2000).

En este trabajo, se ha utilizado el hidróxido sódico como catalizador en la epoxidación de carvona, variando la concentración de hidróxido sódico, medida como relación molar carvona/NaOH, entre 25 y 100, utilizando H_2O_2 como oxidante y metanol como disolvente. En la Figura 4.100 se representa la evolución de la conversión con el tiempo para distintas relaciones molares carvona/NaOH.

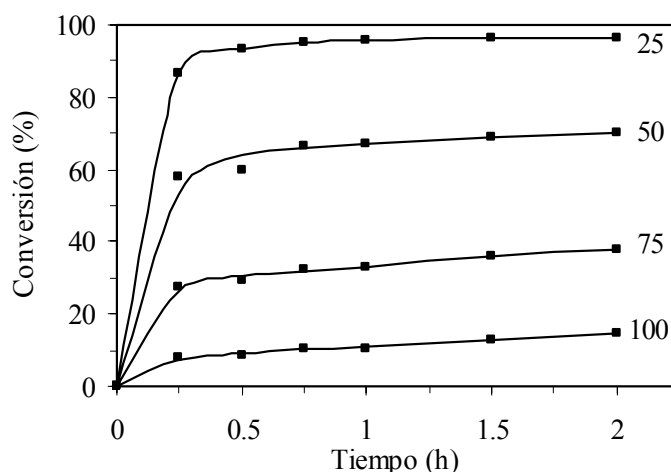


Figura 4.100. Epoxidación de carvona con diferentes cargas de NaOH (relación molar carvona/NaOH).

Se observa como la conversión del sustrato aumenta con la carga de NaOH (menor relación molar carvona/NaOH), hasta alcanzarse una conversión casi total para una relación carvona/NaOH = 25. Asimismo, se observa una elevada velocidad inicial de reacción que se reduce drásticamente a partir de 30 minutos hasta alcanzarse una velocidad prácticamente nula especialmente con la mayor concentración de NaOH (carvona/NaOH = 25). La velocidad inicial de reacción aumenta con la carga de NaOH utilizado, lo que es coherente con el mecanismo propuesto en bibliografía, Figura 4.101.

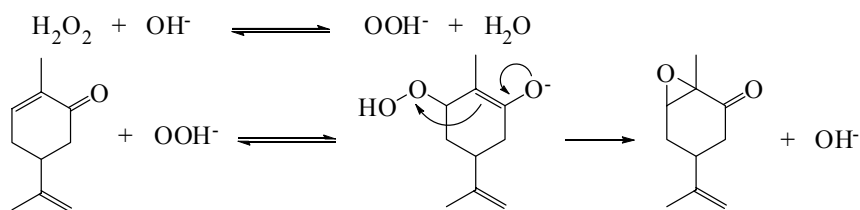


Figura 4.101. Mecanismo de epoxidación de carvona con peróxido de hidrógeno alcalino.

Sin embargo, este mecanismo no explica la desaparición de los aniones hidroxilo del medio, que se van consumiendo según transcurre la reacción, tal y como se ha comprobado con la medición del pH de las mezclas al inicio y tras dos horas de reacción (Tabla 4.40).

Tabla 4.40. Valores de pH de las mezclas de reacción.

Carvona/NaOH molar	pH inicial	pH final
25	9.4	7.4
50	9.3	7.1
75	9.1	7.1
100	8.9	7.2

Los valores de pH muestran una clara pérdida de basicidad del medio de reacción de forma que, al finalizar la misma, el pH de la mezcla es neutro. Esta pérdida de aniones hidroxilo se puede atribuir a su reacción con el disolvente (metanol), para formar metóxido sódico, teniendo en cuenta que el metanol puede comportarse como un ácido débil (McMurry, 2001):



En estos experimentos, la selectividad hacia el epóxido exocíclico de la carvona (I_C) fue del 100% (cis:trans = 91:9), no detectándose en ningún caso otros subproductos.

En la Figura 4.102 se muestra la variación de la conversión y la eficacia del H_2O_2 frente a la relación molar carvona/NaOH utilizada en las condiciones estándar.

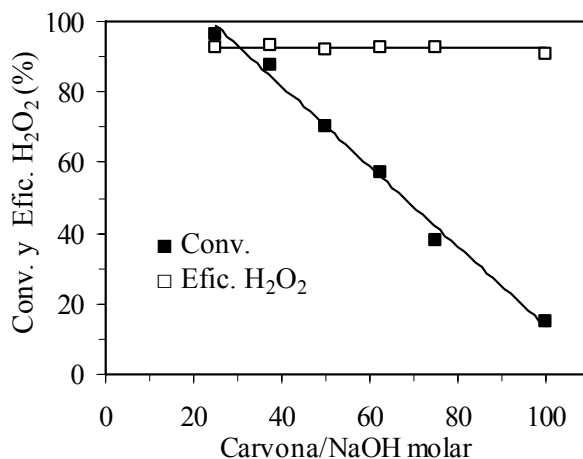


Figura 4.102. Conversión y eficacia del H₂O₂ con la relación molar carvona/NaOH.

Se observa que el NaOH como catalizador proporciona altas eficacias del H₂O₂ como agente oxidante, siendo siempre superiores al 90%, independientemente de la conversión final de carvona. Por tanto, la cantidad de peróxido de hidrógeno que se pierde por descomposición en agua y oxígeno es mínima. Asimismo se observa una disminución lineal de la conversión con dicha relación carvona/NaOH en todo el intervalo estudiado.

La casi completa desaparición de los iones hidroxilo del medio de reacción y la forma de las curvas cinéticas, indican que el NaOH tiene un ciclo catalítico corto. Si se define la actividad intrínseca de los grupos hidroxilo del NaOH (AI) o número de ciclos catalíticamente útiles como los moles de epóxido formado/moles de OH⁻ iniciales, en la Figura 4.103 se muestra la variación de dicha actividad frente a la cantidad de NaOH presente en reacción.

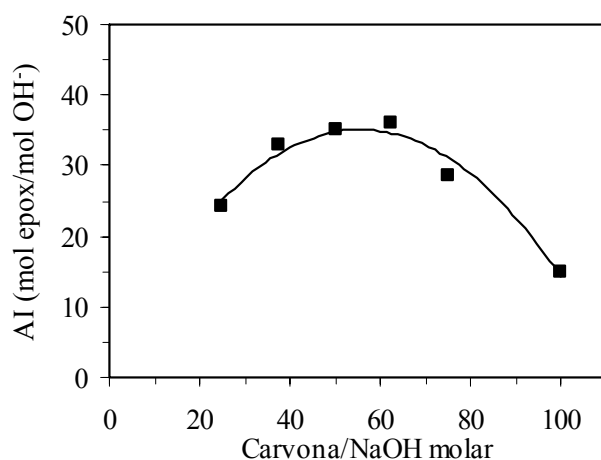


Figura 4.103. AI de los aniones OH⁻ frente a la relación molar carvona/NaOH.

Se observa como la actividad intrínseca ofrece un máximo en torno a la relación molar carvona/NaOH = 60, disminuyendo para valores inferiores y superiores de esa relación, y por tanto reduciéndose la eficacia del NaOH como catalizador básico para la epoxidación de carvona. Estos resultados sugieren que existe un pH óptimo (sobre 9.2), que minimiza la desaparición de los aniones hidroxilo.

4.5.2. Estudio con hidrotalcitas

Los catalizadores básicos heterogéneos más ampliamente utilizados en la epoxidación de cetonas α,β -insaturadas son las hidrotalcitas (Cativiera y col., 1995; Honma y col., 2002; Yamaguchi y col., 2000). Se han realizado ensayos con una serie de hidrotalcitas comerciales con diferente relación másica MgO:Al₂O₃. Todas las hidrotalcitas se activaron mediante un proceso de calcinación a 500°C durante 6 horas, con una rampa de 2°C/min, y se ensayaron en la epoxidación de carvona en las condiciones estándar. En la Tabla 4.41 se muestran las características texturales y los resultados de la actividad catalítica de las hidrotalcitas estudiadas.

Tabla 4.41. Reactividad de las hidrotalcitas calcinadas en la epoxidación de carvona (t = 8 h).

Catalizador	Área BET (m ² ·g ⁻¹)	Cristalinidad ^a (%)	Pureza ^b	Conv. (%)	Selectividad (%)		H ₂ O ₂ (%)	
					I _C trans	I _C cis	Cons.	Efic.
MG30C	132	71	Media	2.2	8.7	91.3	14	4
MG50C	96	95	Alta	0.6	9.4	90.6	10	1
MG70C	27	100	Muy alta	9.6	8.7	91.3	14	17

^a Cristalinidad relativa respecto de la hidrotalcita MG70 (antes de ser calcinada). ^b Las hidrotalcitas con mayor contenido de aluminio presentan una significativa cantidad de bohemita (alúmina monohidrato).

Estos catalizadores muestran una baja actividad catalítica, que parece mejorar al aumentar la relación MgO:Al₂O₃, a pesar de que disminuye el área superficial. Este comportamiento es debido probablemente a tres motivos: (i) la baja cristalinidad y pureza de las hidrotalcitas con inferior contenido de Mg, (ii) la escasa área superficial de la muestra con mayor contenido de Mg, y (iii) el impedimento estérico y la cesión de carga electrónica que produce el grupo metilo en posición alfa de la cetona α,β -insaturada de la carvona que se desea epoxidar. En bibliografía se recogen conversiones mas elevadas para cetonas α,β -insaturadas menos impedidas que la carvona (Cativiera y col., 1995).

Cabe destacar que al igual que en catálisis homogénea con NaOH, se mantiene una selectividad del 100% hacia la epoxidación de la cetona α,β -insaturada de la carvona,

con la misma relación isomérica (cis:trans = 91:9). Este hecho indica que el mecanismo de reacción (Figura 4.104) es similar al que ocurre en la epoxidación homogénea, donde se observaron resultados parecidos. La eficacia del peróxido es muy baja, debido a una elevada descomposición del peróxido sobre este tipo de sólidos.

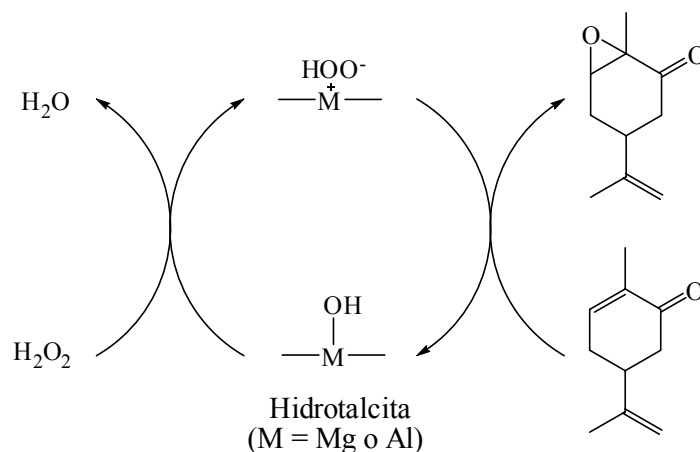


Figura 4.104. Mecanismo de epoxidación de carvona con peróxido de hidrógeno sobre hidrotalcita.

4.5.3. Estudio con la resina aniónica Amberlita IRA-900

Finalmente, el último catalizador básico estudiado ha sido la resina aniónica comercial Amberlita IRA-900, un copolímero estireno-divinilbenzeno, con grupos amonio cuaternarios del tipo I (-N(CH₃)₃Cl), trimetilamina con aniones cloruro para compensar la carga.

Esta resina se ha sometido a un proceso de intercambio aniónico, con el objetivo de sustituir los aniones cloruro por aniones hidroxilo, y dotarla así de un carácter básico fuerte. De este modo, la resina actuaría como soporte de los aniones hidroxilo, evitando así los problemas de purificación de los productos o la corrosión producida por el alto valor del pH que se necesitaría con catalizadores básicos homogéneos como el hidróxido sódico.

i) Reproducibilidad de los ensayos con la resina básica

Con el objeto de comprobar la reproducibilidad de los resultados y por tanto determinar el error experimental, se realizó una serie de ocho repeticiones del experimento estándar. En la Figura 4.105 se representan la conversión de carvona y la eficacia del peróxido de hidrógeno obtenidos en estos experimentos.

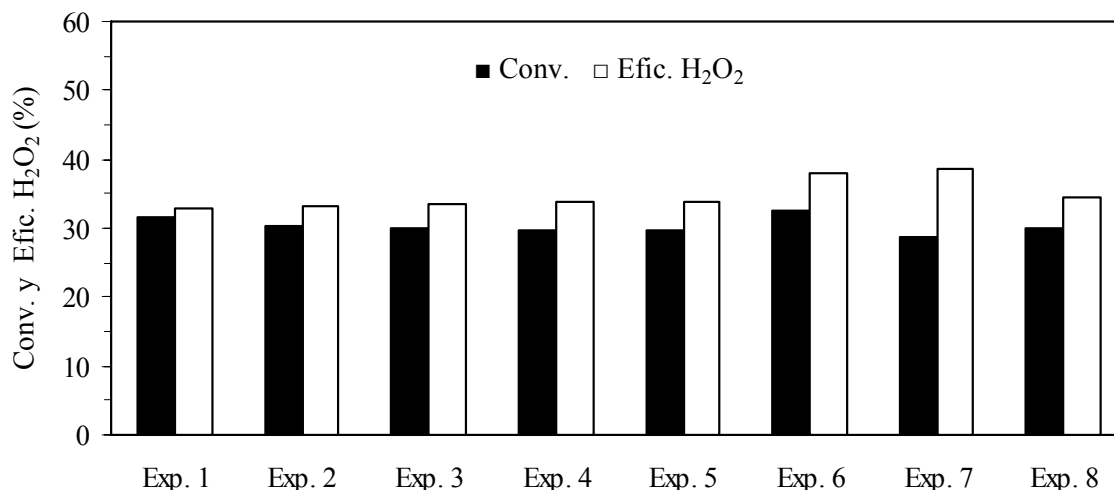


Figura 4.105. Reproducibilidad de los experimentos de epoxidación de carvona sobre la resina básica.

De los resultados obtenidos, se ha determinado un error experimental en torno al 3% para la conversión y por debajo del 5% para la eficacia del peróxido, lo que indica una buena reproducibilidad de los resultados. La selectividad hacia el monoepóxido (I_C) fue en estos experimentos siempre del 100% (cis:trans = 91:9).

ii) Influencia del disolvente

Aunque habitualmente, este tipo de reacciones se realiza con metanol como disolvente (Cativiera y col., 1995), especialmente cuando se utilizan hidrotalcitas como catalizadores sólidos, se ha realizado un estudio sobre la epoxidación de carvona con la resina básica con otros disolventes para estudiar su posible influencia. En la Tabla 4.42 se muestran los resultados obtenidos en las condiciones del ensayo estándar.

Tabla 4.42. Efecto del disolvente en la epoxidación de carvona con la resina básica.

Disolvente	Conv. (%)	Selectividad (%)				H ₂ O ₂ (%)	
		I_C trans	I_C cis	II_C	Otros	Cons.	Efic.
Metanol	30.4	8.9	91.1	---	---	23	33
Etanol	19.2	9.5	90.5	---	---	18	26
Propanol	10.9	9.9	90.1	---	---	17	16
Acetato de Etilo	1.5	3.3	21.7	69.3	5.7	12	3
Acetonitrilo	4.6	11.5	26.9	58.9	2.7	20	6
Tetrahidrofurano	0.0	---	---	---	---	7	0

Se observa como el empleo de disolventes alcohólicos proporciona los mejores resultados. La conversión es más alta para este tipo de disolventes cuanto más pequeño es el alcohol, lo que proporciona también una mayor eficacia del peróxido de hidrógeno. La selectividad hacia el monoepóxido endocíclico de la carvona (I_C) es del 100% para todos los disolventes alcohólicos. Estos resultados son similares a los obtenidos en otro

estudio similar disponible en bibliografía (Yamaguchi y col., 2000), donde se ha analizado la influencia del disolvente en la epoxidación de la 2-ciclohexen-1-ona con una hidrotalcita sintetizada por el método de coprecipitación. Sin embargo, al utilizar otros disolventes como acetato de etilo o acetonitrilo, se obtienen conversiones y eficacias del H_2O_2 bastante inferiores. Además, se observa una pérdida de la regioespecificidad de la reacción, ya que se forma el monoepóxido exocíclico de la carvona (II_C) como producto mayoritario. También se observan pequeñas cantidades de subproductos no identificados, que pudieran provenir de la apertura del anillo oxirano del monoepóxido de carvona II_C . Todo esto sugiere que estos dos disolventes participan activamente en la reacción, lo que ha sido descrito en bibliografía en el caso del acetonitrilo (Aramendía y col., 2001), según el mecanismo de reacción en dos etapas que se describe en la Figura 4.106. En la primera, se forma el ácido peroxicarboximídico por reacción entre el acetonitrilo y el peróxido de hidrogeno en condiciones de pH básico. En la segunda, el oxígeno se transfiere del ácido, que actúa como intermedio de reacción, a la olefina. Este mecanismo también es aplicable a la epoxidación de cetonas α,β -insaturadas, según los resultados experimentales obtenidos en este estudio, y lo descrito previamente en bibliografía (Ueno y col., 1998).

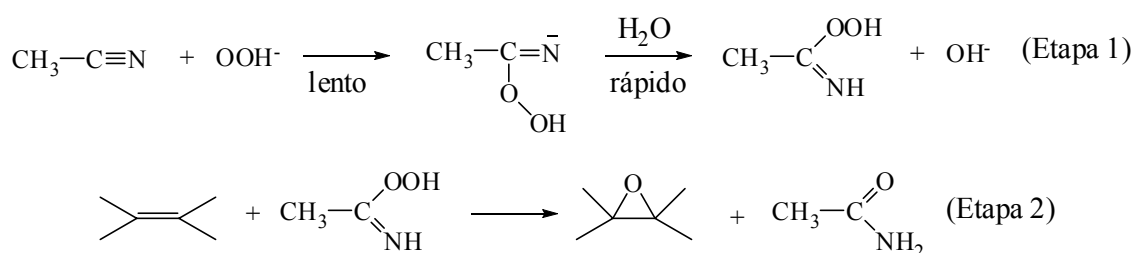


Figura 4.106. Mecanismo de epoxidación de alquenos con H_2O_2 en acetonitrilo.

La pérdida de eficacia del H_2O_2 en esta reacción, además de por la descomposición de anión perhidroxilo, se produce por reacción del intermedio, el ácido peroxicarboximídico, con peróxido de hidrógeno para dar acetamida y oxígeno molecular, según el mecanismo propuesto en bibliografía (Wiberg, 1953) que se muestra en la Figura 4.107.

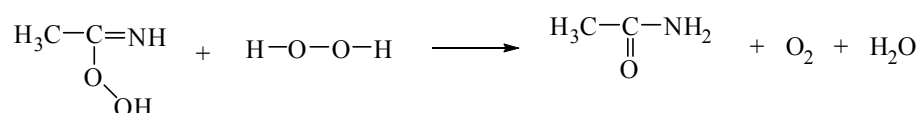


Figura 4.107. Mecanismo de la descomposición no útil del ácido peroxicarboximídico.

El tetrahidrofurano se ha mostrado como un disolvente ineficaz en la epoxidación de carvona, ya que no se obtuvo ninguna conversión, y sólo se observó un ligero consumo del peróxido de hidrógeno por descomposición.

Asimismo, en la Tabla 4.42 se muestra que al disminuir la conversión, independientemente del disolvente utilizado, también disminuye la eficacia del peróxido. Esto se debe a que existe una reacción secundaria que se produce entre los iones perhidroxilo ($\cdot\text{OOH}$) y el peróxido de hidrógeno, que conduce a una mayor descomposición del peróxido de hidrógeno, y con ello un descenso en su eficacia, Figura 4.108 (Boyer y col., 1999).

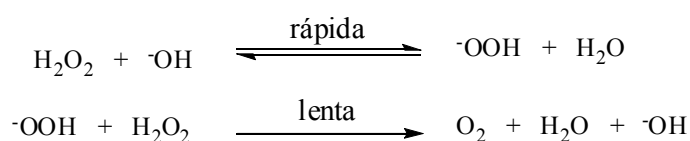


Figura 4.108. Mecanismo de la descomposición del peróxido de hidrógeno.

Esta reacción adquiere un mayor protagonismo sobre la resina como catalizador, debido probablemente a la menor velocidad de difusión interna de la carvona. Esta molécula es mucho mayor que la de H_2O_2 , por lo pueden existir centros activos básicos de la superficie de la resina a los que accede antes el H_2O_2 que la carvona. Esta suposición se fundamenta en una apreciación visual realizada durante el experimento, donde se observaba un intenso burbujeo provocado por la producción de oxígeno molecular. Esto parece indicar que en la descomposición del peróxido no solo contribuyen estos aniones hidroxilo, sino que el propio soporte también participa de alguna manera en su descomposición. Este fenómeno no se observó cuando se utilizó NaOH como catalizador.

iii) Efecto de la temperatura

Se ha realizado un estudio sobre la influencia de la temperatura en la epoxidación de carvona con la resina básica, limitándose este estudio hasta 60°C , ya que es la temperatura máxima que puede soportar el material con aniones OH^- intercambiados. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 4.109.

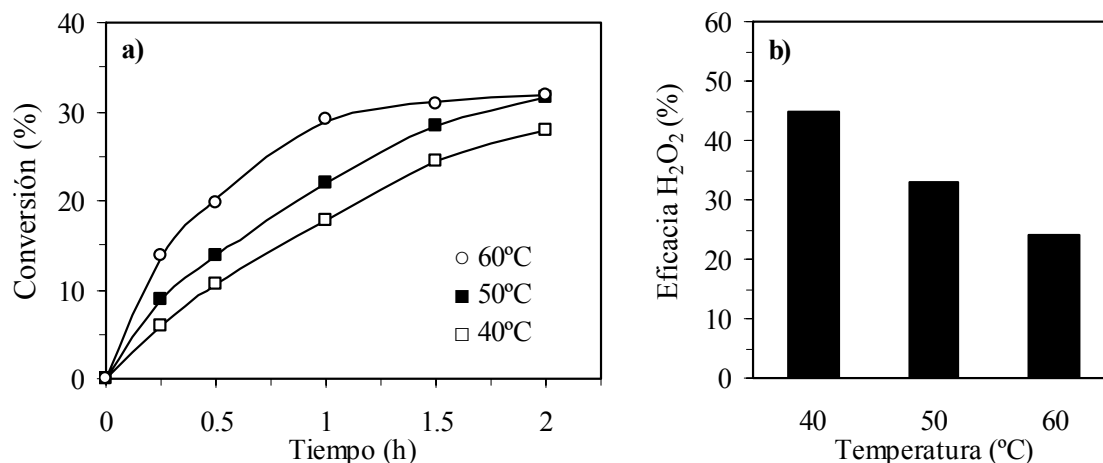


Figura 4.109. Efecto de la temperatura en la epoxidación de carvona sobre la resina básica. (a) Conversión. (b) Eficacia del H₂O₂.

Se observa como al aumentar la temperatura de reacción, se incrementa la velocidad de reacción en los primeros instantes, Figura 4.109(a). Sin embargo, a 60°C y tiempos superiores a 1 hora, la velocidad de reacción decrece alcanzándose una conversión final similar a la obtenida a 50°C. Este comportamiento podría deberse a que, a 60°C, aparezcan problemas de estabilidad en la resina, así como a una mayor velocidad de desaparición de los grupos hidroxilo del medio por reacciones de terminación. La temperatura no afecta a la selectividad, siendo en todos los casos del 100% hacia la epoxidación de la cetona α,β -insaturada de la carvona (I_C) con una relación isomérica cis:trans de 91:9. En la Figura 4.109(b) se observa que la eficacia del peróxido de hidrógeno disminuye notablemente al aumentar la temperatura, lo que se debe a una mayor descomposición del peróxido de hidrógeno.

Aunque a 60°C se alcanza una mayor velocidad de reacción, se fijó la temperatura del ensayo estándar en 50°C por los siguientes motivos: (i) la conversión obtenida después de dos horas de reacción es similar, (ii) la eficacia del peróxido de hidrógeno es mayor, (iii) utilizar una temperatura inferior a la máxima de trabajo de la resina evita problemas de estabilidad en la resina, y (iv) evitar posibles pérdidas de disolvente que afectarían al análisis de los resultados, al trabajar a temperaturas cercanas a su punto de ebullición (p.e. del metanol = 65°C).

- Estudio cinético

Se ha estimado la energía de activación de la epoxidación de carvona sobre la resina aniónica básica a partir de los datos cinéticos a diferentes temperaturas. Como en el caso de la alúmina, se ha supuesto un orden de reacción 2 de forma que se cumplan las ecuaciones [4.13] y [4.14]. Representando los valores de $1/n_A$ vs tiempo, los datos

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

experimentales obtenidos a 40, 50 y 60°C deberán ajustarse a rectas de cuya pendiente se deducirá el valor de las constantes de velocidad a dichas temperaturas, tal y como se muestra en la Figura 4.110 (coeficientes de correlación R^2 de 0.97, 0.992 y 0.993), de la que se han deducido valores de $2.41 \cdot 10^{-8}$, $3.67 \cdot 10^{-8}$ y $6.10 \cdot 10^{-8} \text{ m}^6 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ para las constantes cinéticas a 40, 50 y 60°C, respectivamente.

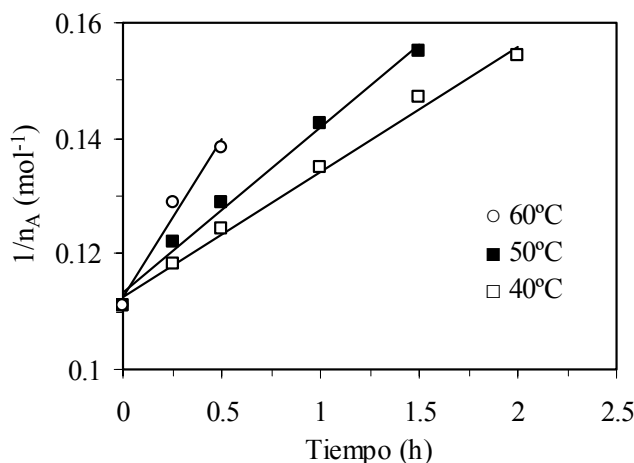


Figura 4.110. Estudio del orden de reacción en la epoxidación de carvona sobre la resina básica a diferentes temperaturas.

Ajustando dichas constantes a la ecuación [4.15] (Figura 4.111), se deduce, finalmente, una energía de activación para la epoxidación de carvona sobre la resina básica de $40.2 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y un factor preexponencial de $0.123 \text{ m}^6 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

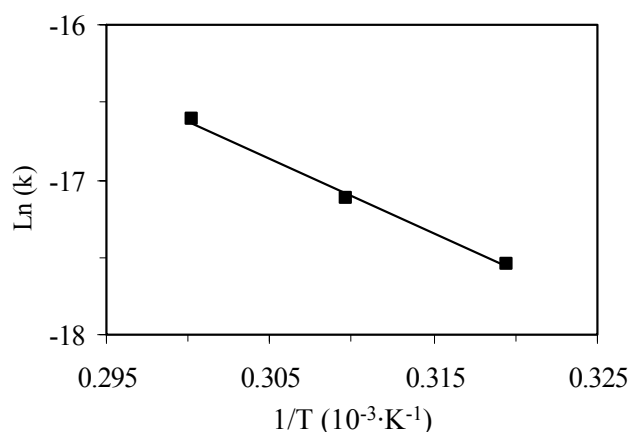


Figura 4.111. Cálculo de E_A para la epoxidación de carvona sobre Amberlita IRA-900.

Debe indicarse que esta energía de activación incluye el efecto de la resistencia externa, que no pudo ser eliminada porque la velocidad de agitación no se pudo aumentar hasta el grado deseado, tal y como se comenta a continuación.

iv) Efecto de la velocidad de agitación

Con el objetivo de determinar si existe una limitación en el transporte de los reactivos desde el seno de la disolución hasta la superficie externa del catalizador sólido, se ha realizado un estudio sobre el efecto de la velocidad de agitación en la epoxidación de carvona sobre la resina básica. Para ello se llevaron a cabo una serie de experimentos en las condiciones estándar, variando la velocidad de agitación entre 100 y 500 r.p.m. En la Figura 4.112 se muestran los resultados de conversión y eficacia del H_2O_2 obtenidos en este estudio.

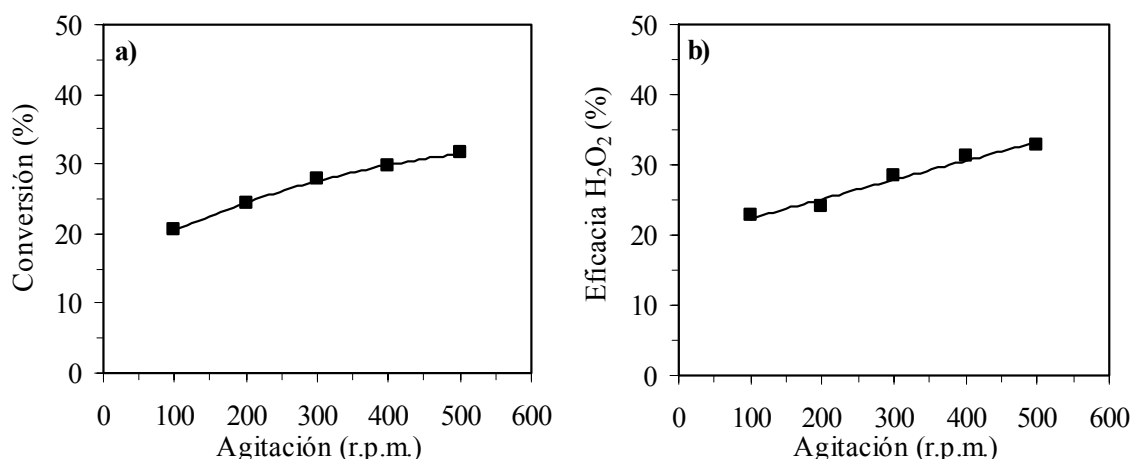


Figura 4.112. Efecto de la velocidad de agitación en la epoxidación de carvona sobre la resina básica. (a) Conversión. (b) Eficacia del H_2O_2 .

Se observa que al aumentar la velocidad de agitación, aumentan significativamente tanto la conversión de carvona como la eficacia del H_2O_2 . Por tanto, se deduce que en el intervalo de velocidades de agitación utilizado, existe una limitación al transporte externo de materia. La selectividad se mantuvo en el 100% hacia el monoepóxido endocíclico de la carvona (I_C), con una relación de isómeros cis:trans de 91:9.

Aunque el reactor múltiple con agitación orbital utilizado en este estudio, permite trabajar con agitaciones superiores (hasta 700 r.p.m.), se prefirió no utilizar valores superiores a la del ensayo estándar (500 r.p.m.) para evitar en la medida de lo posible la ruptura de las perlas de resina. Este hecho se había observado durante los experimentos previos en los reactores de agitación magnética.

v) Efecto de la carga de resina básica

En la Figura 4.113 se muestran los resultados obtenidos en la epoxidación de carvona al modificar la carga de resina utilizando las condiciones del ensayo estándar.

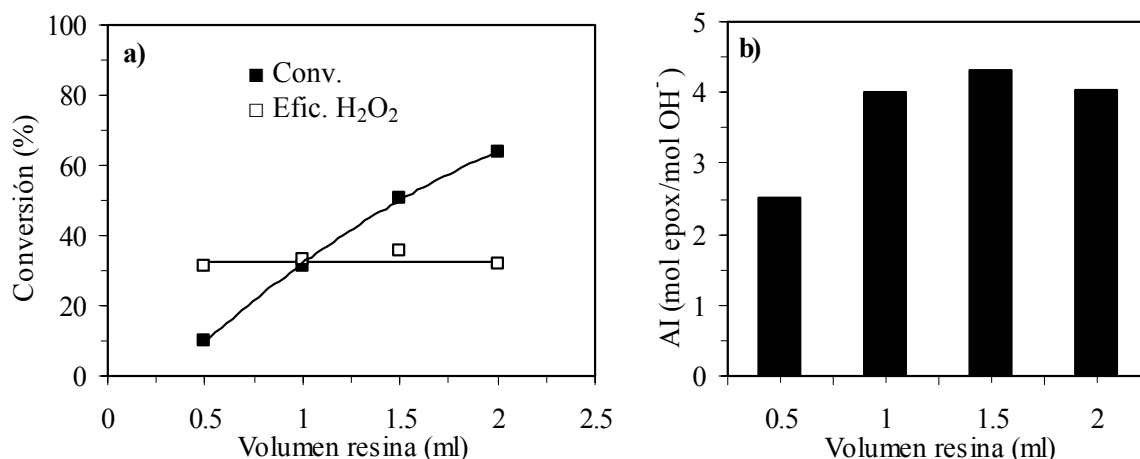


Figura 4.113. Efecto de la carga de resina básica en la epoxidación de carvona. (a) Conversión. (b) Actividad intrínseca.

Se observa como al incrementar la carga de resina, y por tanto el número de grupos hidroxilo presentes en el medio de reacción, la conversión aumenta de forma notable. Sin embargo, no se detecta ninguna influencia de esta variable sobre la eficacia del peróxido de hidrógeno, Figura 4.113(a). La selectividad hacia el monoepóxido endocíclico de la carvona I_C fue siempre del 100% con una relación de isómeros cis:trans de 91:9.

La actividad intrínseca de los grupos hidroxilo de la resina (A.I.) de estos experimentos se muestra en la Figura 4.113(b). Este parámetro se definió en el apartado 4.5.1. Los moles iniciales se determinaron por valoración ácido-base, siendo 0.54 meq·ml⁻¹. Se observa como la AI es similar, independientemente de cual haya sido la carga de resina, excepto para el valor más bajo utilizado. También puede observarse que su valor es notablemente inferior al obtenido con NaOH como catalizador en fase homogénea (AI entre 15-36). Este comportamiento se puede atribuir a problemas de difusión interna que dificultan el contacto entre los grupos hidroxilo y la molécula de carvona, mientras que la menor AI obtenida con la carga más baja de catalizador, se debe a la menor conversión alcanzada.

Finalmente, se ha estudiado la capacidad de la resina básica para descomponer el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, en ausencia de sustrato, mostrándose los resultados en la Figura 4.114.

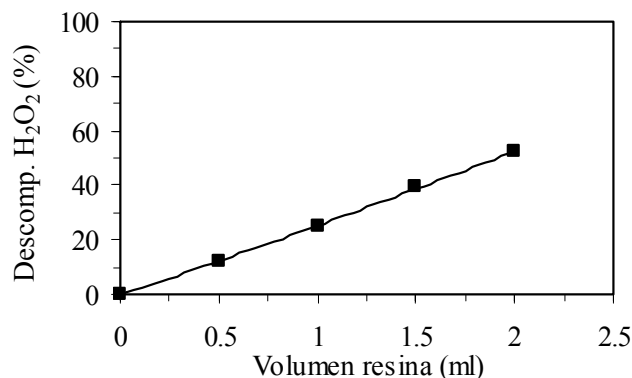


Figura 4.114. Descomposición del peróxido sobre la resina básica en ausencia de sustrato.

Se observa una tendencia lineal en la descomposición del peróxido de hidrógeno con la carga de resina básica, lo que se puede justificar en base al mecanismo mostrado en la Figura 4.108. Según este mecanismo, al aumentar la carga de resina (y por tanto la cantidad de grupos OH), aumenta el número de grupos OOH⁻ formados, los cuales a su vez descomponen en mayor medida el H₂O₂.

vi) Efecto de la dosificación del peróxido de hidrógeno

En los experimentos anteriores, se añadió todo el peróxido de hidrógeno al inicio de la reacción (experimento estándar). Para comprobar si existen diferencias al añadir el peróxido de forma dosificada, se ha realizado un ensayo adicional en las condiciones estándar, añadiendo 1/4 del peróxido total cada 30 minutos (tiempo total de reacción 2 horas). En la Figura 4.115 se muestran los resultados del ensayo de dosificación del peróxido junto a los del experimento estándar.

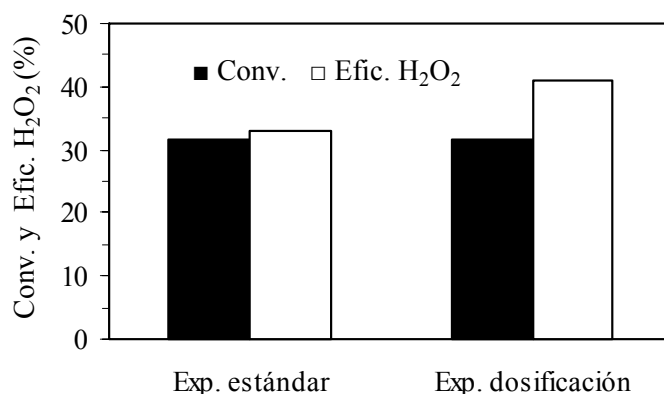


Figura 4.115. Efecto de la dosificación del H₂O₂ en la epoxidación de carvona sobre la resina básica.

Se observa como la conversión es prácticamente la misma, y la selectividad hacia el monoepóxido del grupo cetónico α,β -insaturado de la carvona (I_C) se mantuvo en el 100%, con una relación de isómeros cis:trans de 91:9. Sin embargo, se ha encontrado

que la eficacia del peróxido de hidrógeno aumenta un 25% en el ensayo con dosificación del oxidante. Esta mejora se debe, probablemente, a que al haber menos peróxido en el medio, la posibilidad de que el H_2O_2 reaccione con un anión perhidroxilo de la superficie de la resina (OOH^-) es menor. En consecuencia, se producirá una menor descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno, de acuerdo al mecanismo resumido en la Figura 4.108. Se demuestra por tanto, que una adición gradual del H_2O_2 mejora su aprovechamiento.

vii) Efecto combinado de la carga de resina y relación molar H_2O_2 /carvona

La influencia de la relación molar H_2O_2 /carvona se ha estudiado con dos cargas de resina básica distintas (1 y 2 ml) en las condiciones del experimento estándar. El efecto de esta relación sobre la conversión y la eficacia del peróxido de hidrógeno se muestra en la Figura 4.116.

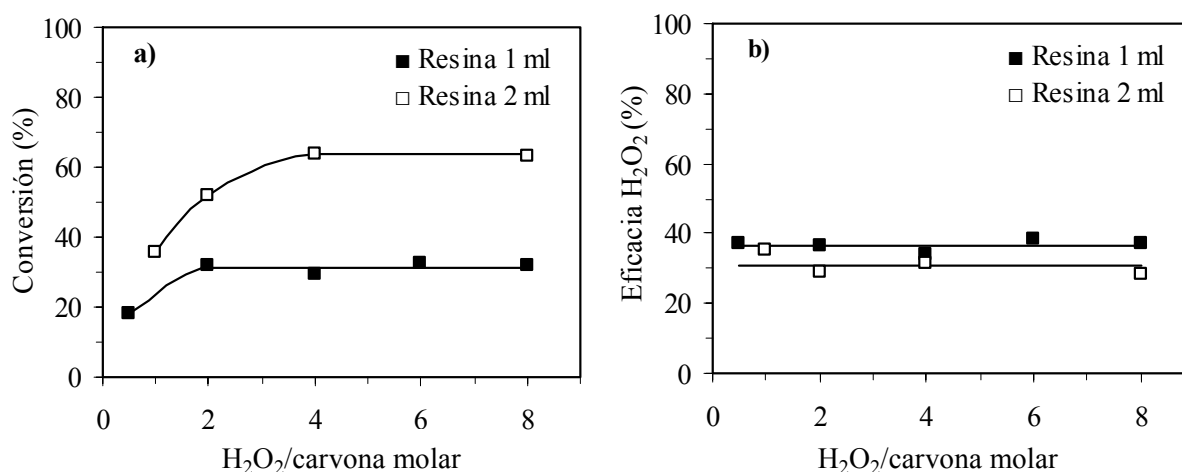


Figura 4.116. Efecto de la relación molar H_2O_2 /carvona para dos cargas de resina. (a) Conversión. (b) Eficacia del H_2O_2 .

Para las dos cargas de resina estudiadas, al aumentar la cantidad de oxidante en el sistema, la conversión aumenta hasta una determinada relación H_2O_2 /carvona, a partir de la cuál se mantiene constante, Figura 4.116(a). Estos resultados parecen indicar que el factor limitante en esta reacción, son los grupos hidroxilo presentes en el medio que se consumen durante la misma, de forma análoga a lo observado con el NaOH. Esta capacidad de uso catalítico de los aniones OH heterogéneos de la resina, es más limitado que los aniones OH homogéneos, como ya se ha indicado anteriormente, por problemas de difusión interna del sustrato.

En los distintos ensayos catalíticos de este estudio, la selectividad hacia el monoepóxido I_C de la carvona se mantuvo constante, siendo siempre del 100% con una

relación isomérica cis:trans = 91:9. No se observa ninguna tendencia en la eficacia del peróxido según aumenta la cantidad de oxidante en el medio, como se muestra en la Figura 4.116(b).

viii) Estudio del carácter heterogéneo de la resina como catalizador

Para comprobar si realmente la reacción catalítica se produce de forma heterogénea en los grupos OH⁻ de la resina sin que haya pérdida de aniones hidroxilo a la disolución, se ha llevado a cabo un experimento adicional en las condiciones estándar, que ha consistido en parar la reacción a un tiempo intermedio (30 minutos), eliminando el catalizador de la mezcla de reacción por simple decantación. Después, se continúa la reacción con la mezcla libre de catalizador. En la Figura 4.117 se muestran los resultados de este ensayo, junto a los de un experimento estándar sin la eliminación del catalizador con fines comparativos.

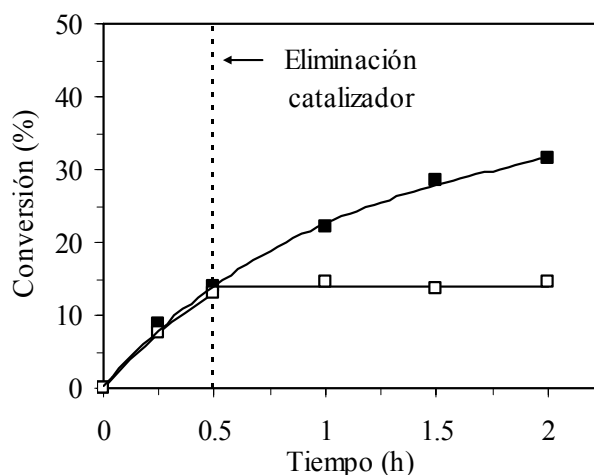


Figura 4.117. Estudio del carácter heterogéneo de la resina básica en la epoxidación de carvona. (■) ensayo estándar, (□) ensayo con retirada del catalizador.

Se observa como al eliminar el catalizador de la mezcla de reacción, la conversión se mantiene constante, hecho indicativo de que la reacción no avanza. Por tanto, se demuestra que la reacción se produce de forma completamente heterogénea, no apreciándose pérdida de grupos hidroxilo a la disolución.

ix) Estudio de la reutilización de la resina básica

La resina básica utilizada en la epoxidación de carvona se ha reutilizado tras someterla a un proceso de lavado una vez acabada la reacción. Así, la mezcla de reacción se filtra a vacío, lavándose posteriormente el catalizador con el disolvente de reacción (metanol), para eliminar los posibles restos de los reactivos y productos de la

reacción anterior. Finalmente, la resina se seca a vacío y a temperatura ambiente durante 10 min (este secado no es total para evitar la pérdida de volumen de las perlas de resina). Todas estas etapas se han llevado a cabo en el propio reactor para evitar la pérdida de catalizador durante los trasvases. Los resultados de la reutilización de la resina durante dos usos consecutivos se muestran en la Tabla 4.43.

Tabla 4.43. Reutilización de la resina básica tras un lavado con metanol.

	Conv. (%)	Selectividad (%)		H ₂ O ₂ (%)	
		I _C trans	I _C cis	Cons.	Efic.
1 uso	30.7	8.8	91.2	22	35
2 uso	5.5	8.4	91.6	13	11

El proceso de reutilización ha mostrado una importante pérdida de actividad del catalizador, en torno a un 80% en la conversión. También ha descendido notablemente la eficacia del peróxido de hidrógeno, aunque la selectividad se mantiene constante en el 100% hacia el monoepóxido I_C (cis:trans = 91:9).

Esta desactivación del catalizador podría deberse a dos motivos principales: (i) la adsorción de productos sobre los centros activos de la resina, y (ii) la neutralización de los centros básicos del catalizador, hecho que ya ha sido detectado en fase homogénea con NaOH como catalizador. Esta desactivación ya ha sido descrita previamente para la resina Amberlita IRA-900 (en forma OH⁻) en la condensación aldólica de la acetona y atribuida a idénticos motivos (Podrebarac y col., 1997).

Para comprobar esta última hipótesis, se han valorado los grupos hidroxilo de la resina básica antes y después de ser utilizada. En la Tabla 4.44 se recogen los resultados obtenidos.

Tabla 4.44. Valoración de grupos OH⁻ en la reutilización de la resina.

Resina	Grupos OH ⁻ (meq·ml ⁻¹)
Virgen	0.54
1 uso	0.38
2 uso	0.25

Se aprecia una importante pérdida de grupos hidroxilo en la resina con los sucesivos usos, aunque esta pérdida no se corresponde con el descenso de la actividad observada. Este hecho sugiere que no todos los grupos hidroxilo son accesibles al sustrato, aunque si lo sean al H₂O₂, puesto que la descomposición del mismo es mayor, lo que conduce a una menor eficacia del peróxido de hidrógeno. Todo ello indica que la resina necesita una regeneración para recuperar los grupos hidroxilo perdidos durante la reacción. La regeneración de resinas básicas utilizadas en catálisis se ha propuesto en bibliografía

mediante lavado cáustico (Di Girolamo y col., 2001), si bien no se han especificado las condiciones. Por ello, en este trabajo la regeneración se ha realizado de la siguiente manera:

- Después de cada ensayo catalítico, la resina se filtra a vacío para separarla de la mezcla de reacción, lavándose posteriormente el catalizador con el disolvente de reacción (metanol o propanol), para eliminar los posibles restos de los reactivos y productos de la reacción anterior
- Posteriormente se pone en contacto con 25 ml de NaOH 0.5 M durante dos horas. Se filtra a vacío y se lava con abundante agua desionizada hasta pH neutro, repitiéndose el intercambio de aniones hidroxilo y el lavado con agua una vez más. Por último, la resina se seca a vacío y a temperatura ambiente durante 10 min.

La regeneración se repite tras cada uso, habiéndose ensayado como disolventes tanto metanol como propanol. La conversión y la eficacia del H_2O_2 obtenidos tras cada uso se muestran en la Figura 4.118.

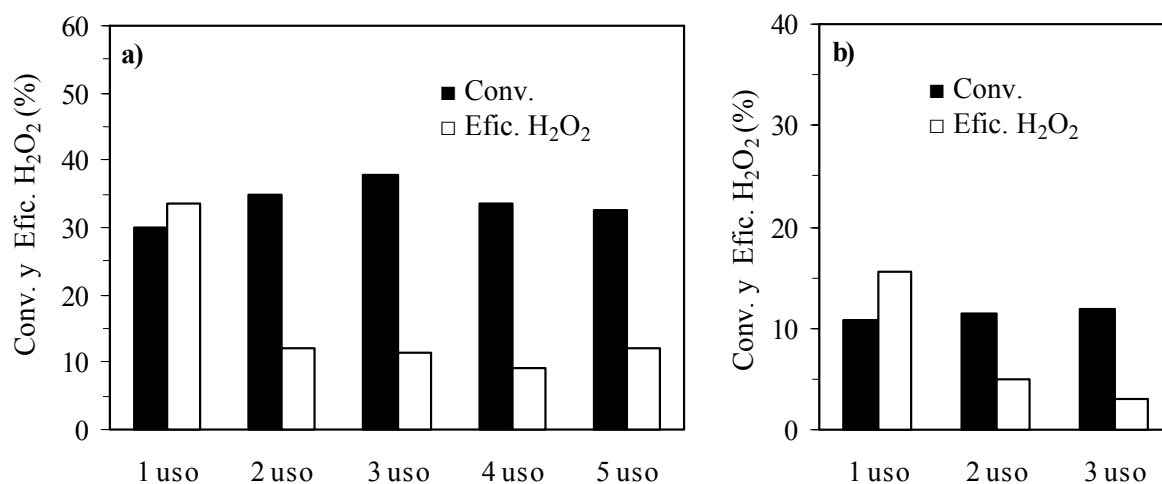


Figura 4.118. Reutilización de la resina básica regenerada mediante lavado con NaOH con diferentes disolventes. (a) Metanol. (b) Propanol.

Se observa que la resina mantiene una actividad parecida durante todas las reutilizaciones con ambos disolventes, al igual que su selectividad (100% para el monoepóxido I_C con relación de isómeros cis:trans = 91:9). Sin embargo, se produce un importante descenso de la eficacia del peróxido en el segundo uso, que se mantiene en las posteriores reutilizaciones.

Este descenso en la eficacia del peróxido se debe, probablemente, al proceso de secado que recibe la resina tras ser intercambiada con los grupos hidroxilo. La resina

virgen, una vez intercambiada con NaOH, se seca a temperatura ambiente durante una noche, y se guarda en un recipiente cerrado. Sin embargo, en el estudio de reutilización, la resina se regeneró inmediatamente antes de usarse en reacción, con lo que el secado se produjo únicamente durante 10 minutos a vacío. La menor duración de la etapa de secado en la resina reutilizada, puede explicar el descenso de eficacia del H_2O_2 ya que, al quedar mas agua retenida en los poros, se favorece la difusión del H_2O_2 hacia los centros catalíticos y por tanto su descomposición improductiva, de acuerdo al mecanismo detallado en la Figura 4.108.

Finalmente, las resinas recuperadas después del último uso, se valoraron con HCl para determinar los grupos hidroxilo no consumidos. Los resultados de estas valoraciones se muestran en la Tabla 4.45.

Tabla 4.45. Valoración de grupos hidroxilo de la resina regenerada con NaOH después del último uso.

Resina (disolvente)	Grupos OH^- ($meq \cdot ml^{-1}$)
Virgen	0.54
5 usos (MeOH)	0.37
3 usos (PrOH)	0.52

La pérdida de los grupos hidroxilo de la resina parece estar relacionada con el carácter ácido de cada disolvente, donde la menor pérdida de grupos OH^- observada con el propanol, se puede atribuir a que este alcohol es ligeramente menos ácido que el metanol (McMurry, 2001).

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre la epoxidación de terpenos con catalizadores heterogéneos, se han extraído las siguientes conclusiones:

- **Titanosilicatos**

- Los zeotipos con Ti en su estructura (TS-1 y Ti-Beta) han mostrado una reducida actividad en la epoxidación de carvona con H_2O_2 , debido fundamentalmente a su pequeño tamaño de poro, lo que dificulta el acceso de sustratos voluminosos como la carvona a los centros activos de Ti del interior de los microporos de dichos zeotipos. Este fenómeno posee menor importancia en materiales mesoporosos como los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, obteniéndose conversiones notablemente superiores a las alcanzadas con los zeotipos.

- La utilización de xerogeles de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ calcinados en la epoxidación de terpenos se ha mostrado eficaz en la epoxidación de alquenos terminales como el doble

enlace exocíclico de la carvona, obteniéndose buenas conversiones y una elevada selectividad hacia dicho monoepóxido, pudiendo considerarse como una epoxidación regioespecífica. Este sistema catalítico ha mostrado muy poca actividad en la epoxidación de alquenos deficientes de electrones como el grupo cetónico α,β -insaturado de la carvona. Asimismo, son poco útiles con los alquenos no terminales de los demás sustratos (limoneno, terpinoleno, α - y γ -terpineno), ya que aunque se consiguen buenas conversiones, la selectividad observada hacia los correspondientes monoepóxidos ha sido muy baja por formación de numerosos subproductos.

- La deshidroxilación superficial de los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ por silanización no ha supuesto una mejora en la actividad catalítica de estos materiales frente a los deshidroxilados por calcinación, debido, fundamentalmente, a que la presencia de restos del agente silanizante aumenta la descomposición no útil del oxidante. El envejecimiento del gel precursor no aporta diferencias significativas en la actividad de estos materiales.

- La reutilización de los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ calcinados en la epoxidación de carvona conduce a una pérdida de actividad con los sucesivos usos, obteniéndose una conversión y una selectividad hacia los epóxidos inferior a la del catalizador inicial. Este descenso en la actividad se asocia a dos causas: (i) un descenso en el área superficial y el volumen de poro de estos catalizadores tras los sucesivos usos, y (ii) un cambio en la naturaleza de los centros activos producida por la aparición de microdominios de titanio extra-red. No obstante, este descenso de actividad se ha mostrado más limitado con el xerogel envejecido y silanizado previamente a su calcinación.

En base a estas conclusiones, la epoxidación de terpenos con peróxido de hidrógeno sobre xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ se presenta como un método poco prometedor para la obtención de sus correspondientes monoepóxidos.

- Alúminas

- La reactividad de los sustratos depende de los sustituyentes que posee cada doble enlace: los que atraen electrones (grupo cetónico α,β -insaturado de la carvona) disminuyen notablemente la reactividad del doble enlace, mientras que los grupos dadores de electrones (grupos alquilo) la aumentan. Asimismo, la reactividad de los sustratos depende del número de sustituyentes de los dos dobles enlaces, siguiendo el orden: α -terpineno > terpinoleno > γ -terpineno > limoneno > carvona.

- La selectividad hacia los dos monoepóxidos de cada sustrato también depende de los sustituyentes que posee cada doble enlace, siendo prácticamente regioespecífica

(selectividad superior al 90%) para el monoepóxido exocíclico de la carvona, y regioselectiva (selectividad mayoritaria) para los monoepóxidos endo- y exocíclico de limoneno y terpinoleno, respectivamente. Sin embargo, para α - y γ -terpineno, donde los dos dobles enlaces poseen el mismo número de sustituyentes alquilo, no se ha observado regioselectividad alguna, encontrándose selectividades parecidas para cada monoepóxido.

- Al aumentar la acidez superficial de la alúmina, disminuye tanto la conversión como la selectividad hacia los epóxidos, presentando la alúmina básica los mejores resultados. Este comportamiento se ha relacionado con la mayor capacidad de la alúmina ácida para adsorber agua, que actúa como veneno del catalizador.

- El agua presente en el medio de reacción ocupa un papel fundamental en la reactividad de este catalizador, obteniéndose los mejores resultados con el peróxido de hidrógeno anhidro en acetato de etilo. Un exceso de agua conduce a una disminución de la actividad de la alúmina por su adsorción sobre los centros activos, aunque siempre es necesaria la presencia de una cierta cantidad de agua para el correcto funcionamiento de este sistema catalítico. En condiciones completamente anhidras, la alúmina es capaz de catalizar la descomposición de los epóxidos por apertura del anillo oxirano, con la consiguiente formación de otros productos oxigenados.

- Otro factor importante en el rendimiento hacia los monoepóxidos de este sistema catalítico es el control del oxidante. Aunque un exceso de H_2O_2 es beneficioso porque aumenta la conversión del sustrato, perjudica el rendimiento hacia los monoepóxidos, tanto por la aparición de mayor cantidad de subproductos (derivada de la mayor presencia de agua en el sistema) como por el aumento de la formación del correspondiente diepóxido. Por ello, y en unas determinadas condiciones de reacción, se ha encontrado una carga de oxidante óptima para cada sustrato, que conduce a un rendimiento máximo hacia la formación de los monoepóxidos. Sólo la epoxidación de carvona se ve afectada positivamente al aumentar la carga de H_2O_2 utilizada, ya que la baja actividad del grupo cetónico α,β -insaturado hace que la formación del diepóxido sea despreciable.

- La carga de alúmina también influye de forma determinante en la actividad de la alúmina ya que, además de aumentar la conversión de sustrato, reduce la formación de subproductos.

- La alúmina se comporta como un catalizador completamente heterogéneo. Los ensayos de reutilización han mostrado que pierde una gran parte de su actividad inicial con usos prolongados (72 h/ensayo), aunque mantiene la actividad inicial con tiempos de

reacción menores (8 h/ensayo). Sin embargo, los resultados experimentales han mostrado que la actividad inicial puede ser recuperada e incluso mejorada mediante lavado con NaOH acuoso.

- El empleo de temperaturas por encima del punto normal de ebullición del disolvente, y una presión lo suficientemente elevada como para evitar su evaporación, produce una notable mejora en la velocidad de reacción. De este modo, se consigue reducir significativamente el tiempo de reacción, sin variaciones importantes del rendimiento hacia los monoepóxidos. No obstante, la temperatura máxima recomendable es de 100°C, ya que por encima de este valor, se reduce notablemente la selectividad hacia los epóxidos por la mayor importancia de las reacciones secundarias.

- Catalizadores básicos

- Los óxidos mixtos de Mg y Al derivados de la calcinación de las hidrotalcitas han mostrado una escasa actividad en la epoxidación de carvona. Para los óxidos con mayor proporción de aluminio, la escasa actividad se atribuye a su baja cristalinidad y pureza, mientras que para el que presenta menor proporción se atribuye a su baja área superficial.

- Con la resina básica aniónica Amberlita IRA-900, intercambiada con aniones hidroxilo, se han obtenido conversiones de carvona elevadas en un tiempo reducido (2 h), aunque muestra una velocidad de reacción inferior a la observada con los aniones hidroxilo libres del NaOH. La conversión de carvona obtenida con ambos catalizadores se encuentra limitada por el número de aniones hidroxilos presentes, ya que estos grupos poseen un número de ciclos catalíticos reducido debido a su desaparición del medio por reacción con el disolvente. El número de ciclos útiles de los aniones OH⁻ heterogeneizados en la superficie de la resina es notablemente inferior al de los OH⁻ homogéneos por problemas difusionales.

- Excepto cuando se emplean disolventes no alcohólicos, todos los catalizadores básicos estudiados presentan una selectividad hacia la epoxidación del grupo cetónico α,β -insaturado de la carvona del 100% (relación isomérica cis:trans de 91:9), por lo que se considera una epoxidación regioespecífica.

- El empleo de la resina básica supone la heterogeneización de los aniones hidroxilo, comportándose como un catalizador verdaderamente heterogéneo y fácilmente reutilizable mediante la regeneración de sus grupos hidroxilo por intercambio aniónico con NaOH.

- La actividad de la resina básica mejora al: (i) emplear metanol como disolvente, (ii) trabajar con elevadas cargas de catalizador para evitar la limitación impuesta por el número de ciclos útiles de los grupos hidroxilo, (iii) emplear exceso de oxidante ya que se ha observado una elevada descomposición no útil del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, (iv) realizar los ensayos catalíticos a temperaturas de reacción inferiores a 60°C, ya que la resina no es estable a temperaturas superiores, y (v) evitar el uso de agitaciones vigorosas que provoquen la ruptura de las perlas de resina dificultando su recuperación y posterior reutilización.

- Las resinas aniónicas con carácter básico se presentan como una buena alternativa para sustituir a las bases solubles como NaOH y KOH en la epoxidación del grupo cetónico α,β -insaturado de la carvona, ya que se evita trabajar en medios fuertemente alcalinos y se simplifica la purificación de los productos.

Como conclusión general del trabajo desarrollado, se puede destacar que de entre los catalizadores estudiados, la alúmina y la Amberlita IRA-900 en forma básica han mostrado que, además de ser activos y reutilizables, presentan una selectividad elevada hacia los monoepóxidos con mayores aplicaciones y posibilidades como intermedios de síntesis (ambos monoepóxidos de la carvona, 1,2-epóxido de limoneno, y 4,8-epóxido de terpinoleno).

6. RECOMENDACIONES

6. RECOMENDACIONES

Se sugieren las siguientes recomendaciones para continuar la línea de investigación de este trabajo:

- Desarrollar una instalación experimental que posibilite la eliminación del agua del medio de reacción según se va formando por el consumo del peróxido de hidrógeno. De esta manera, se podría trabajar con altas concentraciones de sustrato y oxidante, aumentando de forma considerable la productividad de la alúmina como catalizador para la epoxidación de terpenos.
- Ampliar la investigación sobre catalizadores básicos a otras resinas aniónicas con grupos hidroxilo, con el objeto de estudiar la influencia del soporte en la actividad catalítica de estos grupos en la epoxidación de cetonas α,β -insaturadas.
- Estudiar el procedimiento de intercambio aniónico de grupos hidroxilo en las resinas básicas, con el objetivo de mejorar la incorporación de dichos grupos.

6. RECOMENDACIONES

- Estudiar el comportamiento de las resinas aniónicas básicas en la epoxidación de otros sustratos que contengan grupos cetónicos α,β -insaturados, así como otros alquenos deficientes de electrones que estén funcionalizados con grupos aldehído, carboxilo, fenilo o derivados sustituidos del benceno.
- Estudiar la alúmina y la resina básica en un reactor de lecho fijo para operar en continuo en las condiciones adecuadas para cada catalizador (temperatura y presión elevada para la alúmina, y temperatura moderada para la resina aniónica básica), con especial interés en los procesos de regeneración y reutilización del catalizador.

7. APÉNDICE

7. APÉNDICE

7.1. MATERIALES Y PRODUCTOS

Gases

- Helio 99.999% en botella de acero (Praxair).
- Nitrógeno 99.998% en botella de acero (Praxair).

Líquidos

- Acetato de etilo seco 99.8% (Panreac).
- Acetonitrilo 99.9% (Sds).
- Ácido clorhídrico 35% (Sds).
- Ácido fluorhídrico 48% (Panreac).
- Ácido sulfúrico 96% (Fluka).

- n-Butóxido de titanio (IV) 99% - TNBT (Alfa Aesar).
- Carvona 98% (Aldrich).
- Ciclohexanona 99.8% (Aldrich).
- Clorotrimetilsilano - CTMS 98% (Aldrich).
- Etanol 99.9% (Aldrich).
- Hexano 99% (Panreac).
- Hidróxido de tetraetil amonio 35% - TEOH (Alfa Aesar).
- Hidróxido de tetrapropil amonio acuoso 1M - TPAOH (Aldrich).
- Isopropanol 99.8% (Panreac).
- Limoneno 99% (Fluka).
- Metanol 99.8% (Sds).
- 1,2-Óxido limoneno 97% (Aldrich).
- Peróxido de hidrógeno acuoso 33% (Panreac).
- Peróxido de hidrógeno acuoso 50% (Aldrich).
- Piridina 99% (Aldrich).
- Propanol 99.5% (Aldrich).
- Tetrahidrofurano 99.9% (Aldrich).
- Alfa-terpineno 85% (Aldrich).
- Gamma-terpineno 97% (Aldrich).
- Terpinoleno 85% (Aldrich).
- Tetraetilortosilicato 99% - TEOS (Alfa Aesar).

Sólidos

- Cloruro cálcico anhidro - Cl_2Ca (Panreac).
- Fenolftaleína (Aldrich).
- Gel de sílice (Aldrich).
- Hidrogenoftalato de potasio 99.9% - $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ (Merck).
- Hidróxido sódico 98% - NaOH (Sds).
- Sulfato amónico 99.5% - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Merck).

- Sulfato magnésico anhidro - MgSO_4 (Panreac).
- Sulfato sódico anhidro - Na_2SO_4 (Panreac).
- Tioxosulfato de titanio 15% - TiOSO_4 (Aldrich).

Catalizadores comerciales

- Alúmina básica tipo 5016A (Aldrich).
- Alúmina neutra tipo 507C (Aldrich).
- Alúmina ácida tipo 504C (Aldrich).
- Amberlita IRA-900 - forma Cl (Fluka).
- Hidrotalcita PURAL MG70 (Sasol).
- Hidrotalcita PURAL MG50 (Sasol).
- Hidrotalcita PURAL MG30 (Sasol).
- Silicalita TZP-9022 (Tricat Zeolites).

7.2. CÁLCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO

A modo de ejemplo se detallan los calculos realizados en el experimento EA01, cuyos resultados se recogen de la Tabla 7.16. Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

- Mezcla de reacción: 1.36 g de limoneno (10 mmol), 6.8 g de H_2O_2 anhidro al 10% en acetato de etilo seco (20 mmol), 27.33 g de acetato de etilo seco y 0.254 g de Al_2O_3 básica (relación molar sustrato: H_2O_2 : Al_2O_3 = 4:8:1).
- Condiciones de reacción: Temperatura de 60°C, agitación vigorosa, y un tiempo de 72 h.

La conversión final de sustrato se calcula con la ecuación [4.2], donde la cantidad del sustrato inicial es conocida y el sustrato restante se determina por CG/EM de la muestra final. Este análisis ha mostrado que al finalizar la reacción quedan 2.24 mmol de carvona, por lo que se obtienen 7.76 mmoles de producto a partir de los 10 mmol de sustrato inicial, lo que supone un 77.6% de conversión.

La selectividad hacia los diferentes productos, se determina a partir de los datos obtenidos por cromatografía de gases con la ecuación [4.3], los resultados para este experimento se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Selectividad del ensayo catalítico EA01 obtenido por CG.

Producto	mmoles	S (%)
trans 1.2-Epóx. limoneno (I _L)	2.90	37.4
cis 1.2-Epóx. limoneno (I _L)	3.38	43.6
7,8-Epóx. limoneno (II _L)	0.51	6.5
Diepóx. limoneno (III _L)	0.73	9.4
Otros	0.24	3.1

El rendimiento hacia el monoepóxido I_L (suma de sus dos isómeros) se calcula con la ecuación [4.4]. En este experimento, el análisis cromatográfico ha mostrado que se han obtenido 6.28 mmol del monoepóxido I_L a partir de los 10 mmol de limoneno iniciales, lo que indica un rendimiento del 62.8%.

El consumo del peróxido de hidrógeno se calcula con la ecuación [4.5]. Los moles iniciales de H₂O₂ son conocidos (20 mmol), mientras que la concentración final de H₂O₂ se determina por colorimetría, de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 3.4.3.ii de la presente memoria. El análisis por colorimetría de este experimento mostró que en la mezcla final de reacción quedaban 7.8 mmoles de H₂O₂ sin reaccionar, es decir, que el consumo del H₂O₂ fue del 61%.

Con la eficacia del peróxido de hidrógeno, ecuación [4.6], se pretende estimar la eficacia del peróxido como agente epoxidante en los sistemas catalíticos estudiados. Por lo tanto, este parámetro se ha definido como los mmol de epóxido formado por mmol de H₂O₂ gastado. La cantidad de oxidante consumido se determina por colorimetría, mientras que la cantidad de epóxido formado por CG/EM, teniendo en cuenta todos los epóxidos formados, incluido el diepóxido que cuenta como dos epóxidos. Para este experimento, se obtuvieron 8.25 mmol de epóxidos a partir del consumo de 12.2 mmol de H₂O₂, lo que indica una eficacia del peróxido de hidrógeno del 68%.

7.3. TABLAS DE RESULTADOS

En este apéndice se presentan los resultados experimentales obtenidos en este trabajo en forma de tablas:

En las Tablas 7.2 a 7.7 se resumen las características más importantes (composición, determinada por FRX, propiedades texturales,...) tanto de los titanosilicatos sintetizados (xerogeles SiO₂-TiO₂ y zeotipos TS-1 y Ti-Beta) como de los catalizadores comerciales ensayados (alúminas, hidrotalcitas y resina aniónica).

A continuación, se presentan los resultados de epoxidación de los diferentes terpenos estudiados sobre dichos catalizadores:

- Ensayos sobre titanosilicatos: Tablas 7.8 a 7.15.
- Ensayos sobre alúmina:
 - a presión atmosférica: Tablas 7.16 a 7.40.
 - a temperatura y presión elevadas: Tablas 7.41 a 7.58.
- Ensayos con catalizadores básicos:
 - NaOH: Tablas 7.59 y 7.60.
 - hidrotalcitas: Tabla 7.61.
 - resina aniónica: Tablas 7.62 a 7.74.

En estas tablas se indican las condiciones de reacción utilizadas y se incluyen los experimentos realizados para el estudio de la influencia de la variable de reacción que se especifica en el título de la misma.

7. APÉNDICE

Tabla 7.2. Propiedades de los xerogeles SiO₂-TiO₂ calcinados.

Catalizador:		
Xerogeles SiO ₂ -TiO ₂ Secuencia de tratamientos ^a	Ti-X1 C	Ti-X2 E-C
<u>Composición (% peso)</u>		
O	52.86	52.87
Al	0.14	0.031
Si	45.3	45.4
P	0.14	0.15
K	0.17	0.13
Ca	0.054	0.054
Ti	1.3	1.38
Fe	0.02	0.02
Cu	0.0069	0.011
(Si/Ti) molar	59.4	56.1
<u>Propiedades texturales</u>		
Área BET (m ² ·g ⁻¹)	675	525
Vol. Poro (cm ³ ·g ⁻¹)	0.55	0.37
Diámetro poro (nm)	3.6	2.6

^a C = calcinado a 550°C, E = envejecido 48 h.

Tabla 7.3. Propiedades más importantes de los xerogeles SiO₂-TiO₂ silanizados.

Catalizador:			
Xerogeles SiO ₂ -TiO ₂ silanizados Secuencia de tratamientos ^a	Ti-X3 S	Ti-X4 E-S	Ti-X5 E-S-C
<u>Composición (% peso)</u>			
O	52.78	52.73	52.97
Al	---	---	0.024
Si	45.2	45.4	45.6
P	0.16	0.14	0.15
Cl	0.44	0.42	---
K	0.1	0.066	0.078
Ca	0.053	0.057	0.05
Ti	1.13	1.11	1.06
Fe	0.015	0.016	0.019
Cu	0.0098	0.0098	0.01
Br	0.0074	0.02	---
(Si/Ti) molar	68.2	69.7	73.3
<u>Propiedades texturales</u>			
Área BET (m ² ·g ⁻¹)	784	820	684
Vol. Poro (cm ³ ·g ⁻¹)	1.00	0.96	0.70
Diámetro poro (nm)	7.8	6.4	5.5

^a C = calcinado a 550°C, E = envejecido 48 h, S = Silanizado.

7. APÉNDICE

Tabla 7.4. Propiedades de los zeotipos TS-1 y Ti-Beta.

Catalizador:		
Zeotipos	TS-1	Ti-Beta
<u>Composición (% peso)</u>		
O	52.15	52.89
Al	0.053	0.1
Na	0.053	0.14
Si	43.9	45.4
P	0.15	0.14
K	1.2	0.046
Ca	0.054	0.066
Ti	2.45	1.16
Fe	0.018	0.023
Cu	0.013	0.0089
(Si/Ti) molar	30.5	66.7
<u>Propiedades texturales</u>		
Área BET (m ² ·g ⁻¹)	624	630
Vol. poro (cm ³ ·g ⁻¹)	0.25	0.24

Tabla 7.5. Propiedades de las alúminas.

Catalizador:			
Alúmina	Básica	Neutra	Ácida
<u>Composición</u>			
Cl ⁻ (mval·g ⁻¹)	---	0.03	14
Na ₂ O ₂ (% max.)	0.4	0.4	0.4
Fe ₂ O ₂ (% max.)	0.02	0.02	0.02
SiO ₂ (% max.)	0.02	0.02	0.02
H ₂ O (% aprox.)	1.5	1.5	1.5
<u>Propiedades texturales</u>			
Área BET (m ² ·g ⁻¹)	161	172	190
Vol. Poro (cm ³ ·g ⁻¹)	0.26	0.26	0.28
Diámetro poro (nm)	4.8	4.5	4.1
Tamaño de partícula (mm)	0.104	0.104	0.104
pH (5% susp. acuosa)	9.5 ± 0.5	7.5 ± 0.5	4.5 ± 0.5
Acidez DTP (μmol NH ₃ ·g ⁻¹)	338	414	481
Relación A ^{IV} /Al ^{VI} (RMN)	1/4.68	1/4.54	1/4.51

7. APÉNDICE

Tabla 7.6. Propiedades de las hidrotalcitas.

Catalizador:			
Hidrotalcita	MG30 ^a	MG50	MG70
<u>Composición</u>			
MgO:Al ₂ O ₃ (%)	30:70	50:50	70:30
Carbón (%)	0.5-3	0.5-3	0.5-3
SiO ₂ (ppm)	350	350	350
Fe ₂ O ₃ (ppm)	200	200	200
Na ₂ O (ppm)	50	50	50
CaO (ppm)	50	50	50
TiO ₂ (ppm)	50	50	50
<u>Propiedades texturales^b</u>			
Área BET (m ² ·g ⁻¹)	132	96	27
Vol. poro (cm ³ ·g ⁻¹)	0.40	0.16	0.11
Cristalinidad (%) ^c	71	95	100

^a Debido al alto contenido en aluminio, esta muestra contiene una significativa cantidad de bohemita (alúmina monohidrato). ^b Después de su calcinación a 500°C. ^c Cristalinidad relativa respecto de la muestra MG70.

Tabla 7.7. Propiedades de la resina aniónica Amberlita IRA-900 en forma OH.

Catalizador:	
Resina aniónica	Amberlita IRA-900
Densidad (lecho húmedo)	1.07 g·ml ⁻¹
Densidad (resina seca)	0.67 g·ml ⁻¹
Tamaño efectivo	0.46 nm
Contenido de humedad	59%
Temperatura máxima de operación	60°C (OH) y 77°C (Cl)
Capacidad total de intercambio	1.0 meq·ml ⁻¹ de lecho húmedo 4.2 meq·ml ⁻¹ de resina seca
Hinchamiento reversible	Cl→OH 15-20 %
Tamaño de partícula	0.32-1.04 mm
Pérdida de peso por secado	60% a 110°C
<u>Propiedades texturales</u>	
Área BET (m ² ·g ⁻¹)	23.4
Vol. poro (cm ³ ·g ⁻¹)	0.13
Capacidad grupos OH	0.54 meq·ml ⁻¹ de lecho húmedo
Rendimiento intercambio OH (%)	54

7. APÉNDICE

Tabla 7.8. Reproducibilidad de los ensayos de epoxidación de carvona sobre diferentes titanosilicatos.

Condiciones de reacción:						
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	39.4			
H ₂ O ₂ /carvona molar	1	Agitación (r.p.m.)	vigorosa			
mmol sustrato	10	Temperatura (°C)	50			
Sustrato/Ti molar	100	Tiempo (h)	72			
Disolvente	CH ₃ CN	Catalizador	---			
Resultados experimentales:						
Experimento	ET02	ET21	ET03	ET22	ET18	ET23
Catalizador	Ti-Beta		Ti-X1		Ti-X5	
Conv. carvona (%)	27.7	26.6	50.5	49.7	50.2	51.2
Rend. a II _C (%)	21.2	21.5	39.8	40.4	42.0	42.9
H ₂ O ₂ consumido (%)	53	52	94	89	97	88
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	41	42	44	47	48	53
S - trans I _C (%)	0.4	0.3	0.5	0.6	1.3	1.2
S - cis I _C (%)	1.6	1.5	3.1	3.6	8.6	6.7
S - II _C (%)	76.7	80.7	78.8	81.2	83.6	83.7
S - Otros (%)	21.3	17.5	17.6	14.6	6.5	8.4

Tabla 7.9. Actividad catalítica de diferentes titanosilicatos en la epoxidación de carvona.

Condiciones de reacción:						
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	39.4			
H ₂ O ₂ /carvona molar	1	Agitación (r.p.m.)	vigorosa			
mmol sustrato	10	Temperatura (°C)	50			
Sustrato/Ti molar	100	Tiempo (h)	72			
Disolvente	CH ₃ CN	Catalizador	---			
Resultados experimentales:						
Experimento	ET01	ET02	ET03			
Catalizador	TS-1	Ti-Beta	Ti-X1			
<u>Tiempo (h)</u>	X _C	X _{OX}	X _C	X _{OX}	X _C	X _{OX}
1	---	---	1.7	3	5.4	18
2	1.5	13	---	---	---	---
3	---	---	5.6	7	14.5	34
5	3.2	32	6.6	9	19.7	48
8	---	---	---	---	25.5	60
24	8.4	73	18.2	26	41.5	90
48	12.4	89	25.7	38	48.7	94
72	14.2	95	27.7	53	50.5	94
Rend. a II _C (%)	9.0	21.2	39.8			
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	12	41	44			
S - trans I _C (%)	2.1	0.4	0.5			
S - cis I _C (%)	18.1	1.6	3.1			
S - II _C (%)	63.4	76.7	78.8			
S - Otros (%)	16.4	21.3	17.6			

X_C = Conversión de carvona (%), X_{OX} = Consumo de H₂O₂ (%).

Tabla 7.10. Resultados en la epoxidación de diferentes terpenos sobre un xerogel SiO₂-TiO₂.

Condiciones de reacción:					
Conc. sustrato (mol·l ⁻¹)	0.25		Volumen (ml)	39.4	
H ₂ O ₂ /sustrato molar	1		Agitación (r.p.m.)	vigorosa	
mmol sustrato	10		Temperatura (°C)	50	
Sustrato/Ti molar	100		Tiempo (h)	24	
Disolvente	CH ₃ CN		Catalizador	Ti-X1	
Resultados experimentales:					
Experimento	ET03	ET10	ET11	ET12	ET13
Sustrato	Carvona	Limoneno	γ-Terpineno	Terpinoleno	α-Terpineno
Conversión (%)	41.5	44.2	97.0	76.6	92.5
Rendimiento ^a (%)	33.1	11.1	1.0	6.1	0.2
H ₂ O ₂ consumido (%)	90	79	---	---	---
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	38	27	---	---	---
S - I (%)	3.9	25.0	0.7	8.0	0.1
S - II (%)	79.7	19.4	0.3	1.9	0.1
S - III (%)	---	1.7	---	---	---
S - p-cimeno (%)	---	---	98.2	12.7	36.9
S - Otros (%)	16.4	53.9	0.8	77.4	62.9

^a Rendimiento hacia II_C, I_L, I_G + II_G, II_T o I_A + II_A.

7. APÉNDICE

Tabla 7.11. Influencia de la silanización superficial y del envejecimiento del gel de partida en xerogeles SiO₂-TiO₂ en la epoxidación de carvona.

Condiciones de reacción:								
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25			Volumen (ml)	39.4			
H ₂ O ₂ /carvona molar	1			Agitación (r.p.m.)	vigorosa			
mmol sustrato	10			Temperatura (°C)	50			
Sustrato/Ti molar	100			Tiempo (h)	72			
Disolvente	CH ₃ CN			Catalizador	---			
Resultados experimentales:								
Experimento	ET03		ET04		ET05		ET06	
Catalizador	Ti-X1		Ti-X2		Ti-X3		Ti-X4	
Secuencia de tratamientos ^a	C		E-C		S		E-S	
Tiempo (h)	X _C	X _{OX}	X _C	X _{OX}	X _C	X _{OX}	X _C	X _{OX}
1	5.4	18	10.1	14	7.8	22	10.3	18
3	14.5	34	15.9	27	10.9	53	13.5	40
5	19.7	48	21.3	35	13.0	69	14.7	55
8	25.5	60	23.2	48	17.9	85	19.7	72
24	41.5	90	35.0	79	23.3	97	28.0	93
48	48.7	94	44.6	96	25.1	97	31.6	98
72	50.5	94	48.3	99	25.9	96	33.9	98
Rend. a II _C (%)	39.8		41.9		21.4		28.8	
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	44		44		24		30	
S - trans I _C (%)	0.5		0.5		1.1		1.1	
S - cis I _C (%)	3.1		3.3		7.6		6.6	
S - II _C (%)	78.8		86.9		82.6		84.9	
S - Otros (%)	17.6		9.3		8.7		7.4	

^a C = calcinado a 550°C, E = envejecido durante 48 h, S = silanizado. X_C = Conversión de carvona (%), X_{OX} = Consumo de H₂O₂ (%).

7. APÉNDICE

Tabla 7.12. Influencia de la calcinación tras la silanización de xerogeles SiO₂-TiO₂ en la epoxidación de carvona.

Condiciones de reacción:								
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	39.4					
H ₂ O ₂ /carvona molar	1	Agitación (r.p.m.)	vigorosa					
mmol sustrato	10	Temperatura (°C)	50					
Sustrato/Ti molar	100	Tiempo (h)	72					
Disolvente	CH ₃ CN	Catalizador	---					
Resultados experimentales:								
Experimento	ET03	ET07	ET08	ET09				
Catalizador	Ti-X1	Ti-X3C	Ti-X4C	Ti-X5				
Secuencia de tratamientos ^a	C	S-C ₁	E-S-C ₁	E-S-C ₂				
Tiempo (h)	X _C	X _{Ox}	X _C	X _{Ox}	X _C	X _{Ox}	X _C	X _{Ox}
1	5.4	18	9.0	11	8.2	12	5.6	18
3	14.5	34	11.5	17	11.5	19	10.6	27
5	19.7	48	15.9	24	13.5	27	14.4	37
8	25.5	60	17.6	32	17.9	35	20.7	49
24	41.5	90	30.6	62	31.8	67	34.9	79
48	48.7	94	37.7	79	41.4	84	45.7	93
72	50.5	94	42.9	90	44.7	91	50.2	97
Rend. a II _C (%)	39.8		31.9		34.5		42.0	
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	44		40		42		48	
S - trans I _C (%)	0.5		1.3		1.1		1.3	
S - cis I _C (%)	3.1		8.9		8.0		8.6	
S - II _C (%)	78.8		74.3		77.2		83.6	
S - Otros (%)	17.6		15.5		13.7		6.5	

^a C₁ = calcinado a 350°C, C₂ = calcinado a 550°C, E = envejecido durante 48 h, S = silanizado. X_C = Conversión de carvona (%), X_{Ox} = Consumo de H₂O₂ (%).

Tabla 7.13. Estudio del carácter heterogéneo de distintos xerogeles SiO₂-TiO₂.

Condiciones de reacción:								
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25			Volumen (ml)	39.4			
H ₂ O ₂ /carvona molar	1			Agitación (r.p.m.)	vigorosa			
mmol sustrato	10			Temperatura (°C)	50			
Sustrato/Ti molar	100			Tiempo (h)	72 o 30			
Disolvente	CH ₃ CN			Catalizador	---			
Resultados experimentales:								
Experimento ^a	ET03			ET14			ET05	ET15
Catalizador	Ti-X1			Ti-X1			Ti-X5	Ti-X5
Tiempo (h)	X _C	X _{OX}	X _C	X _{OX}	X _C	X _{OX}	X _C	X _{OX}
1	5.4	18	---	---	5.6	18	---	---
2	---	---	14.7	26	---	---	10.6	18
3	14.5	34	---	---	10.6	27	---	---
5	19.7	48	22.7	46	14.4	37	14.4	34
8	25.5	60	23.6	56	20.7	49	16.8	42
24	41.5	90	23.7	57	34.9	79	16.3	44
30	---	---	23.9	57	---	---	16.5	44
48	48.7	94	---	---	45.7	93	---	---
72	50.5	94	---	---	50.2	97	---	---
Rend. a II _C (%)	39.8		19.2		42.0		13.9	
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	44		34		48		32	
S - trans I _C (%)	0.5		0.5		1.3		1.2	
S - cis I _C (%)	3.1		3.3		8.6		8.4	
S - II _C (%)	78.8		80.5		83.6		84.5	
S - Otros (%)	17.6		15.7		6.5		5.9	

^a ET03 y ET05 son ensayos estándar, ET14 y ET15 son ensayos con retirada del catalizador a las 8 horas de reacción. X_C = Conversión de carvona (%), X_{OX} = Consumo de H₂O₂ (%).

7. APÉNDICE

Tabla 7.14. Estudio de la reutilización del xerogel SiO₂-TiO₂ calcinado en la epoxidación de carvona.

Condiciones de reacción:						
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)		39.4		
H ₂ O ₂ /carvona molar	1	Agitación (r.p.m.)		vigorosa		
mmol sustrato	10	Temperatura (°C)		50		
Sustrato/Ti molar	100	Tiempo (h)		72		
Disolvente	CH ₃ CN	Catalizador		Ti-X1		
Resultados experimentales:						
Experimento	ET03	ET16		ET17		
Usos	1	2		3		
Tiempo (h)	X _C	X _{OX}	X _C	X _{OX}	X _C	X _{OX}
1	5.4	19	12.5	17	5.6	6
3	14.5	34	17.6	32	8.5	9
5	19.7	48	23.3	43	10.4	11
8	25.5	60	29.1	71	13.8	16
24	41.5	90	37.9	89	21.4	26
48	48.7	94	42.4	91	29.0	41
72	50.5	94	43.1	91	31.5	45
Rend. a II _C (%)	39.8		31.9		21.2	
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	44		39		58	
S - trans I _C (%)	0.5		1.3		2.2	
S - cis I _C (%)	3.1		7.8		13.1	
S - II _C (%)	78.8		74.1		67.1	
S - Otros (%)	17.6		16.8		17.6	

X_C = Conversión de carvona (%), X_{OX} = Consumo de H₂O₂ (%).

7. APÉNDICE

Tabla 7.15. Estudio de la reutilización del xerogel SiO₂-TiO₂ silanizado y posteriormente calcinado a 550°C en la epoxidación de carvona.

Condiciones de reacción:						
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	39.4			
H ₂ O ₂ /carvona molar	1	Agitación (r.p.m.)	vigorosa			
mmol sustrato	10	Temperatura (°C)	50			
Sustrato/Ti molar	100	Tiempo (h)	72			
Disolvente	CH ₃ CN	Catalizador	Ti-X5			
Resultados experimentales:						
Experimento	ET18	ET19	ET20			
Uso	1	2	3			
Tiempo (h)	X _C	X _{OX}	X _C	X _{OX}	X _C	X _{OX}
1	5.6	18	10.7	16	6.7	9
3	10.6	27	15.8	26	11.4	15
5	14.4	37	17.9	33	13.9	20
8	20.7	49	23.5	44	18.6	27
24	34.9	79	39.5	69	29.5	50
48	45.7	93	46.6	86	39.6	63
72	50.1	97	48.8	85	45.1	78
Rend. a II _C (%)	42.0		36.7		33.1	
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	48		48		49	
S - trans I _C (%)	1.3		1.3		1.6	
S - cis I _C (%)	8.6		7.8		10.5	
S - II _C (%)	83.6		75.2		73.5	
S - Otros (%)	6.5		15.7		14.4	

X_C = Conversión de carvona (%), X_{OX} = Consumo de H₂O₂ (%).

7. APÉNDICE

Tabla 7.16. Reproducibilidad de los experimentos de epoxidación de limoneno sobre alúmina.

Condiciones de reacción:				
Conc. limoneno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	39.4	
H_2O_2 /limoneno molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa	
mmol sustrato	10	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	60	
Al_2O_3 /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	72	
Disolvente	AcOEt	Alúmina	Básica	
Resultados experimentales:				
Experimento	EA01	EA74	EA75	EA78
Conv. limoneno (%)	77.6	78.5	80.6	78.5
Rend. a I_L (%)	62.9	63.0	63.5	62.3
H_2O_2 consumido (%)	61	62	62	61
Eficacia H_2O_2 (%)	68	68	71	71
S - trans I_L (%)	37.4	37.1	36.2	36.4
S - cis I_L (%)	43.6	43.2	42.6	43.0
S - II_L (%)	6.5	6.4	5.9	6.2
S - III_L (%)	9.4	10.5	12.6	11.7
S - Otros (%)	3.1	2.8	2.7	2.7

Tabla 7.17. Influencia de la acidez-basicidad superficial de la alúmina en la epoxidación de carvona.

Condiciones de reacción:				
Conc. carvona ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	39.4	
H_2O_2 /carvona molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa	
mmol sustrato	10	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	60	
Al_2O_3 /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	72	
Disolvente	AcOEt	Alúmina	---	
Resultados experimentales:				
Experimento	EA16	EA17	EA18	
Alúmina	Básica	Neutra	Ácida	
Conv. carvona (%)	32.5	23.3	21.0	
Rend. II_C (%)	31.0	20.9	18.6	
H_2O_2 consumido (%)	30	27	32	
Eficacia H_2O_2 (%)	52	40	30	
S - trans I_C (%)	0.7	1.0	1.1	
S - cis I_C (%)	1.7	2.6	3.0	
S - II_C (%)	95.4	89.8	88.2	
S - Otros (%)	2.2	6.6	7.7	

7. APÉNDICE

Tabla 7.18. Influencia de la acidez-basicidad superficial de la alúmina en la epoxidación de limoneno.

Condiciones de reacción:				
Conc. limoneno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	39.4	
H ₂ O ₂ /limoneno molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa	
mmol sustrato	10	Temperatura (°C)	60	
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	72	
Disolvente	AcOEt	Alúmina	---	
Resultados experimentales:				
Experimento	EA01	EA19	EA20	
Alúmina	Básica	Neutra	Ácida	
Conv. limoneno (%)	77.6	76.8	72.3	
Rend. a I _L (%)	62.9	60.9	57.6	
Conv. H ₂ O ₂ (%)	61	62	63	
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	68	67	62	
S - trans I _L (%)	37.4	36.9	37.0	
S - cis I _L (%)	43.6	42.4	42.7	
S - II _L (%)	6.5	5.9	7.0	
S - III _L (%)	9.4	11.1	8.9	
S - Otros (%)	3.1	3.7	4.4	

Tabla 7.19. Influencia de la presencia de agua en reacción en la epoxidación de limoneno sobre las alúminas básica y ácida.

Condiciones de reacción:				
Conc. limoneno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	39.4	
H ₂ O ₂ /limoneno molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa	
mmol sustrato	10	Temperatura (°C)	60	
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	72	
Disolvente	AcOEt	Alúmina	---	
Resultados experimentales:				
Experimento	EA01	EA21	EA20	EA22
Alúmina	Básica	Básica	Ácida	Ácida
mmol Agua	0	21	0	21
Conv. limoneno (%)	77.6	68.8	72.3	62.7
Rend. a I _L (%)	62.9	55.2	57.6	50.1
H ₂ O ₂ consumido (%)	61	53	63	54
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	68	68	60	59
S - trans I _L (%)	37.4	37.0	37.0	36.7
S - cis I _L (%)	43.6	43.2	42.7	43.2
S - II _L (%)	6.5	7.9	7.0	8.7
S - III _L (%)	9.4	8.2	8.9	6.6
S - Otros (%)	3.1	3.7	4.4	4.8

7. APÉNDICE

Tabla 7.20. Influencia del disolvente en la epoxidación de limoneno sobre alúmina.

Condiciones de reacción:						
Conc. limoneno (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)		39.4		
H ₂ O ₂ /limoneno molar	2	Agitación (r.p.m.)		vigorosa		
mmol sustrato	10	Temperatura (°C)		60		
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)		72		
Disolvente	---	Alúmina		Básica		
Resultados experimentales:						
Experimento	EA01	EA02	EA03	EA04	EA05	
Disolvente	AcOEt	MeOH	PrOH	CH ₃ CN	THF	
Conv. limoneno (%)	77.6	17.2	31.6	34.1	26.1	
Rend. a I _L (%)	62.9	5.4	14.5	19.7	8.2	
H ₂ O ₂ consumido (%)	61	42	49	56	41	
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	68	8	18	22	12	
S - trans I _L (%)	37.4	14.4	17.9	27.2	13.0	
S - cis I _L (%)	43.6	16.7	28.1	30.7	18.4	
S - II _L (%)	6.5	7.7	8.7	9.4	6.1	
S - III _L (%)	9.4	---	---	1.7	---	
S - Otros (%)	3.1	61.2	45.3	31.0	62.5	

Tabla 7.21. Actividad catalítica de la alúmina en la epoxidación de carvona.

Condiciones de reacción:					
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)		39.4	
H ₂ O ₂ /carvona molar	2	Agitación (r.p.m.)		vigorosa	
mmol sustrato	10	Temperatura (°C)		60	
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)		8	
Disolvente	AcOEt	Alúmina		Básica	
Resultados experimentales:					
Experimento	EA06		EA07		
Catalizador	SI		NO		
Conv. carvona (%)	8.7		0.8		
Rend. a II _C (%)	8.1		0.3		
H ₂ O ₂ consumido (%)	9		---		
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	48		---		
S - trans I _C (%)	1.0		2.3		
S - cis I _C (%)	2.6		12.1		
S - II _C (%)	93.8		39.5		
S - Otros (%)	2.6		46.1		

7. APÉNDICE

Tabla 7.22. Actividad catalítica de la alúmina en la epoxidación de limoneno.

Condiciones de reacción:			
Conc. limoneno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	39.4
H_2O_2 /limoneno molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa
mmol sustrato	10	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	60
Al_2O_3 /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	8
Disolvente	AcOEt	Alúmina	Básica
Resultados experimentales:			
Experimento	EA08	EA09	
Catalizador	SI	NO	
Conv. limoneno (%)	32.7	1.2	
Rend. a I_L (%)	26.9	0.4	
H_2O_2 consumido (%)	20	---	
Eficacia H_2O_2 (%)	80	---	
S - trans I_L (%)	38.4	11.0	
S - cis I_L (%)	43.8	20.7	
S - II_L (%)	10.4	6.8	
S - III_L (%)	3.2	2.7	
S - Otros (%)	4.2	58.8	

Tabla 7.23. Actividad catalítica de la alúmina en la epoxidación de terpinoleno.

Condiciones de reacción:			
Conc. terpinoleno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	39.4
H_2O_2 /terpinoleno molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa
mmol sustrato	10	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	60
Al_2O_3 /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	8
Disolvente	AcOEt	Alúmina	Básica
Resultados experimentales:			
Experimento	EA10	EA11	
Catalizador	SI	NO	
Conv. terpinoleno (%)	48.1	25.0	
Rend. a II_T (%)	36.3	7.5	
H_2O_2 consumido (%)	25	---	
Eficacia H_2O_2 (%)	83	---	
S - I_T (%)	4.6	3.3	
S - II_T (%)	75.4	30.1	
S - III_T (%)	2.1	1.1	
S - p-Cimeno (%)	4.3	29.3	
S - Otros (%)	13.6	36.2	

7. APÉNDICE

Tabla 7.24. Actividad catalítica de la alúmina en la epoxidación de γ -terpineno.

Condiciones de reacción:			
Conc. γ -terpineno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	39.4
$\text{H}_2\text{O}_2/\gamma$ -terpineno molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa
mmol sustrato	10	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	60
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sustrato}$ molar	0.25	Tiempo (h)	8
Disolvente	AcOEt	Alúmina	Básica
Resultados experimentales:			
Experimento	EA12	EA13	
Catalizador	SI	NO	
Conv. γ -terpineno (%)	37.1	22.5	
Rend. a $\text{I}_G + \text{II}_G$ (%)	24.9	0.0	
H_2O_2 consumido (%)	19	---	
Eficacia H_2O_2 (%)	61	---	
S - I_G (%)	33.5	---	
S - II_G (%)	33.5	---	
S - III_G (%)	1.8	---	
S - p-Cimeno (%)	27.5	100	
S - Otros (%)	3.7	---	

Tabla 7.25. Actividad catalítica de la alúmina en la epoxidación de α -terpineno.

Condiciones de reacción:			
Conc. α -terpineno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	39.4
$\text{H}_2\text{O}_2/\alpha$ -terpineno molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa
mmol sustrato	10	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	60
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sustrato}$ molar	0.25	Tiempo (h)	8
Disolvente	AcOEt	Alúmina	Básica
Resultados experimentales:			
Experimento	EA14	EA15	
Catalizador	SI	NO	
Conv. α -terpineno (%)	56.4	21.8	
Rend. a $\text{I}_A + \text{II}_A$ (%)	11.2	8.3	
H_2O_2 consumido (%)	28	---	
Eficacia H_2O_2 (%)	20	---	
S - I_A (%)	8.2	30.2	
S - II_A (%)	11.6	7.8	
S - III_A (%)	---	---	
S - p-Cimeno (%)	39.3	34.8	
S - Otros (%)	40.9	27.2	

7. APÉNDICE

Tabla 7.26. Influencia del oxígeno atmosférico en la epoxidación de terpinoleno.

Condiciones de reacción:				
Conc. terpinoleno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	39.4	
H_2O_2 /terpinoleno molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa	
mmol sustrato	10	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	60	
Al_2O_3 /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	72	
Disolvente	AcOEt	Alúmina	Básica	
Resultados experimentales:				
Experimento	EA67	EA68	EA69	EA70
Atmósfera	Aire	Aire	Aire	N_2
Al_2O_3	SI	---	---	---
H_2O_2	---	SI	---	SI
Conv. terpinoleno (%)	79.4	62.1	47.8	9.3
Rend. a II_T (%)	21.0	19.9	8.9	6.0
S - I_T (%)	2.4	2.3	2.9	3.8
S - II_T (%)	26.4	32.0	18.7	64.5
S - III_T (%)	0.6	1.0	---	2.1
S - p-Cimeno (%)	19.2	16.9	36.2	12.8
S - Otros (%)	51.4	47.8	42.2	16.8

Tabla 7.27. Estudio de la presencia de desecantes en la epoxidación de carvona sobre alúmina.

Condiciones de reacción:					
Conc. carvona ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	39.4		
H_2O_2 /carvona molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa		
mmol sustrato	10	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	60		
Al_2O_3 /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	72		
Disolvente	AcOEt	Alúmina	Básica		
Resultados experimentales:					
Experimento	EA16	EA24	EA25	EA26	EA27
Desecante ^a	---	MgSO_4	Na_2SO_4	GS^b	Cl_2Ca
Conv. carvona (%)	32.5	33.6	35.1	34.0	4.9
Rend. a II_C (%)	31.0	30.4	33.7	32.7	2.0
H_2O_2 consumido (%)	30	47	40	34	100
Eficacia H_2O_2 (%)	52	34	43	49	2
S - trans I_C (%)	0.7	0.8	0.6	0.6	4.5
S - cis I_C (%)	1.7	3.1	1.8	1.8	26.4
S - II_C (%)	95.4	90.5	96.0	96.1	40.1
S - Otros (%)	2.2	5.6	1.6	1.5	29.0

^a Se añade la misma masa de desecante que de alúmina. ^b Gel de sílice.

7. APÉNDICE

Tabla 7.28. Estudio de la presencia de desecantes en la epoxidación de carvona en ausencia de alúmina.

Condiciones de reacción:					
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	39.4		
H ₂ O ₂ /carvona molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa		
mmol sustrato	10	Temperatura (°C)	60		
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	72		
Disolvente	AcOEt	Alúmina	Básica		
Resultados experimentales:					
Experimento	EA28	EA29	EA30	EA31	EA32
Desecante ^a	---	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	GS ^b	Cl ₂ Ca
Conv. carvona (%)	8.8	15.8	12.0	13.2	8.8
Rend. a II _C (%)	5.7	8.3	7.2	8.2	3.9
H ₂ O ₂ consumido (%)	5	8	7	11	100
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	73	63	60	44	3
S - trans I _C (%)	2.6	2.6	2.3	2.2	4.8
S - cis I _C (%)	8.9	9.7	8.5	7.8	26.4
S - II _C (%)	64.4	52.8	60.4	61.8	43.6
S - Otros (%)	24.1	34.9	28.8	28.2	25.2

^a Se añade la misma masa de desecante que de alúmina si la hubiera. ^b Gel de sílice.

Tabla 7.29. Influencia de la carga de alúmina en la epoxidación de carvona.

Condiciones de reacción:								
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	39.4					
H ₂ O ₂ /carvona molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa					
mmol sustrato	10	Temperatura (°C)	60					
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	---	Tiempo (h)	72					
Disolvente	AcOEt	Alúmina	Básica					
Resultados experimentales:								
Experimento	EA28	EA33	EA34	EA16	EA35	EA36	EA23	
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.00	0.04	0.13	0.25	0.33	0.37	0.50	
Conv. carvona (%)	8.8	17.0	25.0	32.5	37.3	41.0	46.2	
Rend. a II _C (%)	5.7	12.5	22.8	31.0	35.4	38.9	44.0	
H ₂ O ₂ consumido (%)	5	11	21	30	44	49	59	
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	73	63	58	52	42	40	38	
S - trans I _C (%)	2.6	2.1	0.9	0.7	0.7	0.7	0.6	
S - cis I _C (%)	8.9	6.8	2.5	1.7	1.6	1.6	1.3	
S - II _C (%)	64.4	73.2	91.3	95.4	94.8	94.8	95.4	
S - Otros (%)	24.1	17.9	5.3	2.2	2.9	2.9	2.7	

Tabla 7.30. Influencia de la carga de alúmina en la epoxidación de limoneno.

Condiciones de reacción:								
Conc. limoneno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25				Volumen (ml)	39.4		
H_2O_2 /limoneno molar	2				Agitación (r.p.m.)	vigorosa		
mmol sustrato	10				Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	60		
Al_2O_3 /sustrato molar	---				Tiempo (h)	72		
Disolvente	AcOEt				Alúmina	Básica		
Resultados experimentales:								
Experimento	EA37	EA38	EA39	EA40	EA01	EA41	EA42	
Al_2O_3 /sustrato molar	0.00	0.04	0.08	0.13	0.25	0.33	0.50	
Conv. limoneno (%)	12.4	37.0	46.4	58.1	77.6	87.8	96.6	
Rend. a I_L (%)	6.6	30.5	37.7	48.1	62.9	68.1	68.7	
H_2O_2 consumido (%)	6	24	29	58	61	88	86	
Eficacia H_2O_2 (%)	63	75	79	75	68	70	68	
S - trans I_L (%)	19.2	37.6	37.8	38.3	37.4	35.8	32.8	
S - cis I_L (%)	33.8	44.9	43.5	44.4	43.6	41.8	38.3	
S - II_L (%)	8.0	10.0	9.2	8.6	6.5	4.8	2.1	
S - III_L (%)	1.7	2.1	4.9	5.6	9.4	14.6	24.0	
S - Otros (%)	37.3	5.4	4.6	3.1	3.1	3.0	2.8	

7. APÉNDICE

Tabla 7.31. Influencia de la carga de alúmina en el estudio cinético para determinar el orden de reacción.

Condiciones de reacción:				
Conc. sustrato (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	27.5	
H ₂ O ₂ /sustrato molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa	
mmol sustrato	7	Temperatura (°C)	60	
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	---	Tiempo (h)	72	
Disolvente	AcOEt	Alúmina	Básica	
Resultados experimentales:				
Experimento	EA40	EA79	EA41	EA80
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.13	0.25	0.33	0.25
Sustrato	Limoneno	Limoneno	Limoneno	Carvona
Tiempo (h)	Conversión sustrato (%)			
1	8.0	---	15.2	---
2	---	16.2	---	4.0
3	14.2	---	22.9	---
5	17.1	26.7	29.0	6.2
8	21.7	32.1	37.2	---
24	35.1	55.6	62.4	17.7
48	50.3	72.7	79.8	26.9
72	58.1	79.9	87.8	33.2
H ₂ O ₂ consumido (%)	58	61	88	30
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	75	68	70	53
S - trans I (%)	38.3	37.4	35.8	0.8
S - cis I (%)	44.4	43.6	41.8	1.9
S - II (%)	8.6	6.5	4.8	94.2
S - III (%)	5.6	9.4	14.6	---
S - Otros (%)	3.1	3.1	3.0	3.1

Tabla 7.32. Influencia de la carga de alúmina en la epoxidación de terpinoleno.

Condiciones de reacción:						
Conc. terpinoleno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)		39.4		
H_2O_2 /terpinoleno molar	2	Agitación (r.p.m.)		vigorosa		
mmol sustrato	10	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		60		
Al_2O_3 /sustrato molar	---	Tiempo (h)		72		
Disolvente	AcOEt	Alúmina		Básica		
Resultados experimentales:						
Experimento	EA43	EA44	EA45	EA46	EA47	EA48
Al_2O_3 /sustrato molar	0.00	0.04	0.13	0.25	0.33	0.50
Conv. terpinoleno (%)	62.1	83.7	96.6	99.9	100	100
Rend. a II_T (%)	16.4	48.0	63.2	63.9	59.3	52.6
H_2O_2 consumido (%)	---	---	---	56	60	66
Eficacia H_2O_2 (%)	---	---	---	78	80	84
S - I_T (%)	2.4	3.0	1.2	0.0	0.1	0.1
S - II_T (%)	26.4	57.4	65.4	64.0	59.3	52.6
S - III_T (%)	0.6	0.9	5.6	12.1	18.4	29.5
S - p-Cimeno (%)	19.2	10.8	8.6	10.0	6.5	6.5
S - Otros (%)	51.4	27.9	19.2	13.9	15.7	11.3

Tabla 7.33. Influencia de la carga de alúmina en la descomposición del peróxido de hidrógeno en ausencia de sustrato.

Condiciones de reacción:					
Conc. H_2O_2 ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.5	Volumen (ml)		39.4	
mmol H_2O_2	20	Agitación (r.p.m.)		vigorosa	
Al_2O_3 / H_2O_2 molar	0.25	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		60	
Disolvente	AcOEt	Tiempo (h)		72	
		Alúmina		Básica	
Resultados experimentales:					
Experimento	EA49	EA50	EA51	EA52	EA53
Al_2O_3 ($\text{g}\cdot\text{dm}^3$) ^a	1.1	3.2	6.5	8.5	12.9
<u>Tiempo (h)</u>	<u>H_2O_2 consumido (%)</u>				
2	7	10	17	17	24
5	10	14	21	30	35
8	12	18	33	36	43
24	19	36	50	56	65
48	26	47	62	70	80
72	31	56	71	77	87

^a La carga de alúmina de $6.5 \text{ g}\cdot\text{dm}^3$ utilizada en estos ensayos sin sustrato, equivale a la misma cantidad de alúmina empleada en las reacciones con sustrato con relación molar sustrato: H_2O_2 : Al_2O_3 de 4:8:1.

7. APÉNDICE

Tabla 7.34. Influencia de la dosificación del peróxido de hidrógeno en la epoxidación de limoneno y carvona sobre alúmina.

Condiciones de reacción:						
Conc. sustrato (mol·l ⁻¹)	0.25			Volumen (ml)	39.4	
H ₂ O ₂ /sustrato molar	2			Agitación (r.p.m.)	vigorosa	
mmol sustrato	107			Temperatura (°C)	60	
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.25			Tiempo (h)	72	
Disolvente	AcOEt			Alúmina	Básica	
Resultados experimentales:						
Experimento	EA76	EA16	EA77	EA01		
Sustrato	Carvona		Limoneno			
Dosificación ^a	SI	NO	SI	NO		
Conv. carvona (%)	25.5	32.5	68.5	77.6	Conv. limoneno (%)	
Rend. a II _C (%)	24.3	31.0	56.5	62.9	Rend. a I _L (%)	
H ₂ O ₂ consumido (%)	14	30	41	61	H ₂ O ₂ consumido (%)	
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	86	52	88	68	Eficacia H ₂ O ₂ (%)	
S - trans I _C (%)	0.7	0.7	38.4	37.4	S - trans I _L (%)	
S - cis I _C (%)	1.9	1.7	44.1	43.6	S - cis I _L (%)	
S - II _C (%)	95.1	95.4	7.5	6.5	S - II _L (%)	
S - Otros (%)	2.3	2.2	7.8	9.4	S - III _L (%)	
			2.2	3.1	S - Otros (%)	

^a La dosificación del H₂O₂ se realiza añadiendo 1/6 del H₂O₂ total cada 12 h.

Tabla 7.35. Estudio del carácter heterogéneo de la alúmina en la epoxidación de terpinoleno.

Condiciones de reacción:						
Conc. terpinoleno (mol·l ⁻¹)	0.25			Volumen (ml)	39.4	
H ₂ O ₂ /terpinoleno molar	2			Agitación (r.p.m.)	vigorosa	
mmol sustrato	10			Temperatura (°C)	60	
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.25			Tiempo (h)	72	
Disolvente	AcOEt			Alúmina	Básica	
Resultados experimentales:						
Experimento ^a	EA71	EA72	EA73			
Tiempo (h)	X _T	S _T	X _T	S _T	X _T	S _T
1	4.7	75	5.7	72	4.2	33
2	13.8	72	12.3	73	8.1	33
3	19.9	76	17.4	76	8.3	30
4	27.3	77	26.4	77	12.0	31
5	33.0	73	26.6	72	13.2	29
6	37.3	75	28.3	68	16.3	29
7	43.0	75	32.0	69	21.0	31
8	46.0	75	37.1	67	25.0	30

^a EA71 ensayo estándar, EA72 ensayo con retirada del catalizador a las 4 horas de reacción, EA73 ensayo sin catalizador. X_T = Conversión de terpinoleno (%), S_T = Selectividad hacia II_T (%).

7. APÉNDICE

Tabla 7.36. Estudio de reutilización de la alúmina en la epoxidación de limoneno (72 h/ensayo), con regeneración mediante lavado con disolvente y secado a 110°C, y lavado con NaOH.

Condiciones de reacción:				
Conc. limoneno (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	39.4	
H ₂ O ₂ /limoneno molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa	
mmol sustrato	10	Temperatura (°C)	60	
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	72	
Disolvente	AcOEt	Alúmina	Básica	
Resultados experimentales:				
Experimento	EA01	EA54	EA55	EA56
Uso	1	2	3	3
Lavado NaOH	NO	NO	NO	SI
Conv. limoneno (%)	77.6	40.4	39.7	85.6
Rend. a I _L (%)	62.9	33.0	32.6	68.1
H ₂ O ₂ consumido (%)	61	32	26	61
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	68	67	76	79
S - trans I _L (%)	37.4	37.8	37.7	36.9
S - cis I _L (%)	43.6	44.0	44.4	42.7
S - II _L (%)	6.5	9.8	9.4	5.2
S - III _L (%)	9.4	3.4	3.5	13.7
S - Otros (%)	3.1	5.0	5.0	1.5

Tabla 7.37. Estudio de reutilización de la alúmina en la epoxidación de limoneno (72 h/ensayo), con regeneración por calcinación a 500°C, y lavado con NaOH.

Condiciones de reacción:				
Conc. limoneno (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	39.4	
H ₂ O ₂ /limoneno molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa	
mmol sustrato	10	Temperatura (°C)	60	
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	72	
Disolvente	AcOEt	Alúmina	Básica	
Resultados experimentales:				
Experimento	EA01	EA57	EA58	EA59
Uso	1	2	3	3
Lavado NaOH	NO	NO	NO	SI
Conv. limoneno (%)	77.6	47.6	48.0	77.8
Rend. a I _L (%)	62.9	40.7	40.9	64.8
H ₂ O ₂ consumido (%)	61	34	30	47
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	68	70	80	89
S - trans I _L (%)	37.4	40.0	39.6	38.8
S - cis I _L (%)	43.6	45.6	45.6	44.5
S - II _L (%)	6.5	8.8	9.1	6.6
S - III _L (%)	9.4	3.4	3.3	9.0
S - Otros (%)	3.1	2.2	2.4	1.1

7. APÉNDICE

Tabla 7.38. Estudio de la reutilización de la alúmina en la epoxidación de terpinoleno (8 h/ensayo), con regeneración por calcinación a 500°C, y lavado con NaOH.

Condiciones de reacción:				
Conc. terpinoleno (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	39.4	
H ₂ O ₂ /terpinoleno molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa	
mmol sustrato	10	Temperatura (°C)	60	
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	8	
Disolvente	AcOEt	Alúmina	Básica	
Resultados experimentales:				
Experimento	EA10	EA60	EA61	EA62
Uso	1	2	3	3
Lavado NaOH	NO	NO	NO	SI
Conv. terpinoleno (%)	45.8	44.0	46.9	44.8
Rend. a II _T (%)	34.5	33.0	32.6	36.0
H ₂ O ₂ consumido (%)	23	22	23	22
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	84	82	76	92
S - I _T (%)	4.6	4.7	4.7	4.9
S - II _T (%)	75.4	74.9	69.5	83.4
S - III _T (%)	2.1	1.3	1.1	1.7
S - p-Cimeno (%)	4.3	4.8	7.2	4.5
S - Otros (%)	13.6	14.3	17.5	5.5

Tabla 7.39. Efecto de la calcinación y el lavado con NaOH de la alúmina virgen en la epoxidación de carvona.

Condiciones de reacción:			
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	39.4
H ₂ O ₂ /carvona molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa
mmol sustrato	10	Temperatura (°C)	60
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	72
Disolvente	AcOEt	Alúmina	Básica
Resultados experimentales:			
Experimento	EA16	EA63	EA66
Alúmina calcinada	NO	SI	NO
Lavado NaOH	NO	NO	SI
Conv. carvona (%)	32.5	30.7	37.2
Rend. a II _C (%)	31.0	29.4	36.0
H ₂ O ₂ consumido (%)	30	30	32
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	52	49	58
S - trans I _C (%)	0.7	0.7	0.6
S - cis I _C (%)	1.7	1.7	1.6
S - II _C (%)	95.4	95.7	96.7
S - Otros (%)	2.2	1.9	1.1

7. APÉNDICE

Tabla 7.40. Efecto de la calcinación y el lavado con NaOH de la alúmina virgen en la epoxidación de limoneno.

Condiciones de reacción:			
Conc. limoneno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	39.4
H ₂ O ₂ /limoneno molar	2	Agitación (r.p.m.)	vigorosa
mmol sustrato	10	Temperatura (°C)	60
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	72
Disolvente	AcOEt	Alúmina	Básica
Resultados experimentales:			
Experimento	EA01	EA64	EA65
Alúmina calcinada	NO	SI	NO
Lavado NaOH	NO	NO	SI
Conv. limoneno (%)	77.6	81.0	86.9
Rend. a I _L (%)	62.9	64.4	69.9
H ₂ O ₂ consumido (%)	61	62	70
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	68	71	71
S - trans I _L (%)	37.4	36.6	37.3
S - cis I _L (%)	43.6	42.8	43.1
S - II _L (%)	6.5	5.8	4.6
S - III _L (%)	9.4	11.8	14.1
S - Otros (%)	3.1	3.0	0.9

Tabla 7.41. Actividad catalítica de la alúmina básica en la epoxidación de carvona a temperatura y presión elevadas.

Condiciones de reacción:			
Conc. carvona ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	27.5
H ₂ O ₂ /carvona molar	2	Agitación (r.p.m.)	700
mmol sustrato	7	Temperatura (°C)	100
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	8
Disolvente	AcOEt	Presión (atm)	20
Resultados experimentales:			
Experimento	EP03	EP55	
Catalizador	SI	NO	
Conv. carvona (%)	41.5	39.9	
Rend. a II _C (%)	31.0	20.8	
H ₂ O ₂ consumido (%)	70	23	
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	26	34	
S - trans I _C (%)	3.2	4.3	
S - cis I _C (%)	11.0	21.9	
S - II _C (%)	74.7	52.2	
S - Otros (%)	11.1	21.6	

7. APÉNDICE

Tabla 7.42. Actividad catalítica de la alúmina básica en la epoxidación de limoneno a temperatura y presión elevadas.

Condiciones de reacción:			
Conc. limoneno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	27.5
H_2O_2 /limoneno molar	2	Agitación (r.p.m.)	700
mmol sustrato	7	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	100
Al_2O_3 /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	8
Disolvente	AcOEt	Presión (atm)	20
Resultados experimentales:			
Experimento	EP08	EP56	
Catalizador	SI	NO	
Conv. limoneno (%)	74.2	34.0	
Rend. a I_L (%)	57.3	16.3	
H_2O_2 consumido (%)	87	33	
Eficacia H_2O_2 (%)	45	31	
S - trans I_L (%)	35.0	17.5	
S - cis I_L (%)	42.1	30.5	
S - II_L (%)	7.7	12.4	
S - III_L (%)	10.0	2.9	
S - Otros (%)	5.2	36.7	

Tabla 7.43. Actividad catalítica de la alúmina básica en la epoxidación de terpinoleno a temperatura y presión elevadas.

Condiciones de reacción:			
Conc. terpinoleno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	27.5
H_2O_2 /terpinoleno molar	2	Agitación (r.p.m.)	700
mmol sustrato	7	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	100
Al_2O_3 /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	8
Disolvente	AcOEt	Presión (atm)	20
Resultados experimentales:			
Experimento	EP20	EP57	
Catalizador	SI	NO	
Conv. terpinoleno (%)	89.9	29.5	
Rend. a II_T (%)	65.1	18.3	
H_2O_2 consumido (%)	77	39	
Eficacia H_2O_2 (%)	51	29	
S - I_T (%)	2.5	4.1	
S - II_T (%)	72.4	58.0	
S - III_T (%)	6.6	2.5	
S - p-Cimeno (%)	4.1	12.3	
S - Otros (%)	14.4	23.1	

7. APÉNDICE

Tabla 7.44. Actividad catalítica de la alúmina básica en la epoxidación de γ -terpineno a temperatura y presión elevadas.

Condiciones de reacción:			
Conc. γ -terpineno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	27.5
$\text{H}_2\text{O}_2/\gamma$ -terpineno molar	2	Agitación (r.p.m.)	700
mmol sustrato	7	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	100
Al_2O_3 /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	8
Disolvente	AcOEt	Presión (atm)	20
Resultados experimentales:			
Experimento	EP26	EP28	
Catalizador	SI	NO	
Conv. γ -terpineno (%)	95.9	34.8	
Rend. a $\text{I}_G + \text{II}_G$ (%)	38.1	0.0	
H_2O_2 consumido (%)	72	31	
Eficacia H_2O_2 (%)	44	0	
S - I_G (%)	20.7	---	
S - II_G (%)	19.0	---	
S - III_G (%)	13.1	---	
S - p-Cimeno (%)	43.3	98.8	
S - Otros (%)	3.9	1.2	

Tabla 7.45. Efecto de la temperatura en la epoxidación de carvona sobre alúmina básica a presión elevada.

Condiciones de reacción:					
Conc. carvona ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	27.5		
H_2O_2 /carvona molar	2	Agitación (r.p.m.)	700		
mmol sustrato	7	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	---		
Al_2O_3 /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	8		
Disolvente	AcOEt	Presión (atm)	20		
Resultados experimentales:					
Experimento	EP01	EP02	EP03	EP04	EP05
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	60	80	100	120	140
Conv. carvona (%)	5.1	16.1	41.5	59.9	62.3
Rend. a II_C (%)	4.8	14.3	31.0	37.0	37.5
H_2O_2 consumido (%)	9	27	70	92	99
Eficacia H_2O_2 (%)	29	28	26	28	25
S - trans I_C (%)	0.8	1.3	3.2	6.1	5.5
S - cis I_C (%)	2.7	2.9	11.0	18.1	14.4
S - II_C (%)	94.4	88.8	74.7	61.8	60.2
S - Otros (%)	2.1	7.0	11.1	14.0	19.9

7. APÉNDICE

Tabla 7.46. Efecto de la temperatura en la epoxidación de limoneno sobre alúmina básica a presión elevada.

Condiciones de reacción:					
Conc. limoneno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25		Volumen (ml)	27.5	
H_2O_2 /limoneno molar	2		Agitación (r.p.m.)	700	
mmol sustrato	7		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	---	
Al_2O_3 /sustrato molar	0.25		Tiempo (h)	8	
Disolvente	AcOEt		Presión (atm)	20	
Resultados experimentales:					
Experimento	EP06	EP07	EP08	EP09	EP10
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	60	80	100	120	140
Conv. limoneno (%)	21.0	48.7	74.2	77.4	78.6
Rend. a I_L (%)	17.8	39.3	57.3	55.8	51.3
H_2O_2 consumido (%)	23	51	87	98	99
Eficacia H_2O_2 (%)	46	48	45	37	32
S - trans I_L (%)	39.9	37.3	35.0	34.2	32.9
S - cis I_L (%)	45.1	43.3	42.1	37.9	32.4
S - II_L (%)	10.6	9.9	7.7	8.9	9.5
S - III_L (%)	1.4	5.0	10.0	6.7	3.4
S - Otros (%)	3.0	4.5	5.2	12.3	21.8

Tabla 7.47. Efecto de la presión en la epoxidación de limoneno sobre alúmina básica a temperatura elevada.

Condiciones de reacción:					
Conc. limoneno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25		Volumen (ml)	27.5	
H_2O_2 /limoneno molar	2		Agitación (r.p.m.)	700	
mmol sustrato	7		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	100	
Al_2O_3 /sustrato molar	0.25		Tiempo (h)	8	
Disolvente	AcOEt		Presión (atm)	---	
Resultados experimentales:					
Experimento	EP11	EP12	EP08	EP13	EP14
Presión (atm)	4	14	20	27	39
Conv. limoneno (%)	72.4	73.8	74.2	74.0	72.2
Rend. a I_L (%)	58.4	57.3	57.3	57.1	56.3
H_2O_2 consumido (%)	75	81	87	81	80
Eficacia H_2O_2 (%)	51	49	45	49	48
S - trans I_L (%)	36.9	35.6	35.0	35.2	35.7
S - cis I_L (%)	43.8	42.1	42.1	42.0	42.4
S - II_L (%)	7.9	8.1	7.7	8.1	8.3
S - III_L (%)	9.1	11.0	10.0	11.0	10.4
S - Otros (%)	2.3	3.2	5.2	3.7	3.2

7. APÉNDICE

Tabla 7.48. Efecto de la velocidad de agitación en la epoxidación de limoneno sobre alúmina básica a temperatura y presión elevadas.

Condiciones de reacción:							
Conc. limoneno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)		27.5			
H_2O_2 /limoneno molar	2	Agitación (r.p.m.)		---			
mmol sustrato	7	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		100			
Al_2O_3 /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)		8			
Disolvente	AcOEt	Presión (atm)		20			
Resultados experimentales:							
Experimento	EP15	EP16	EP17	EP08	EP18	EP19	
Agitación (r.p.m.)	100	300	500	700	900	1100	
Conv. limoneno (%)	47.1	58.8	70.5	74.2	69.9	69.5	
Rend. a I_L (%)	38.9	47.1	55.3	57.3	54.6	55.0	
H_2O_2 consumido (%)	65	74	79	87	90	73	
Eficacia H_2O_2 (%)	37	41	47	45	40	51	
S - trans I_L (%)	37.1	36.5	35.8	35.0	35.0	36.1	
S - cis I_L (%)	45.4	43.7	42.6	42.1	43.0	42.9	
S - II_L (%)	10.5	9.7	8.5	7.7	8.9	8.5	
S - III_L (%)	3.9	6.8	9.7	10.0	8.5	9.7	
S - Otros (%)	3.1	3.3	3.4	5.2	4.6	2.8	

Tabla 7.49. Efecto de la presencia de agua en reacción en la epoxidación de terpinoleno sobre alúmina básica a temperatura y presión elevadas.

Condiciones de reacción:					
Conc. terpinoleno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)		27.5	
H_2O_2 /terpinoleno molar	2	Agitación (r.p.m.)		700	
mmol sustrato	7	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		100	
Al_2O_3 /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)		8	
Disolvente	AcOEt	Presión (atm)		20	
Resultados experimentales:					
Experimento	EP20	EP21	EP22	EP23	
mmol H_2O	0	7	14	21	
Conv. terpinoleno (%)	89.9	85.0	83.3	83.2	
Rend. a II_T (%)	65.1	60.9	59.2	59.0	
H_2O_2 consumido (%)	77	70	70	69	
Eficacia H_2O_2 (%)	51	53	52	51	
S - I_T (%)	2.5	2.6	2.8	3.0	
S - II_T (%)	72.4	71.6	71.1	70.9	
S - III_T (%)	6.6	7.0	6.3	4.7	
S - p-Cimeno (%)	4.1	3.0	3.9	4.3	
S - Otros (%)	14.4	15.8	15.9	17.1	

7. APÉNDICE

Tabla 7.50. Efecto de la presencia de agua en reacción en la epoxidación de carvona sobre alúmina básica a temperatura y presión elevadas.

Condiciones de reacción:			
Conc. carvona ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	27.5
H_2O_2 /carvona molar	2	Agitación (r.p.m.)	700
mmol sustrato	7	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	100
Al_2O_3 /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	8
Disolvente	AcOEt	Presión (atm)	20
Resultados experimentales:			
Experimento	EP03	EP24	
mmol H_2O	0	21	
Conv. carvona (%)	41.5	30.6	
Rend. a II_C (%)	31.0	23.3	
H_2O_2 consumido (%)	70	48	
Eficacia H_2O_2 (%)	26	27	
S - trans I_C (%)	3.2	2.1	
S - cis I_C (%)	11.0	7.1	
S - II_C (%)	74.7	76.3	
S - Otros (%)	11.1	14.5	

Tabla 7.51. Efecto de la presencia de agua en reacción en la epoxidación de limoneno sobre alúmina básica a temperatura y presión elevadas.

Condiciones de reacción:			
Conc. limoneno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	27.5
H_2O_2 /limoneno molar	2	Agitación (r.p.m.)	700
mmol sustrato	7	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	100
Al_2O_3 /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	8
Disolvente	AcOEt	Presión (atm)	20
Resultados experimentales:			
Experimento	EP08	EP25	
mmol H_2O	0	21	
Conv. limoneno (%)	74.2	58.8	
Rend. a I_L (%)	57.3	45.6	
H_2O_2 consumido (%)	87	67	
Eficacia H_2O_2 (%)	45	44	
S - trans I_L (%)	35.0	34.8	
S - cis I_L (%)	42.1	42.8	
S - II_L (%)	7.7	9.6	
S - III_L (%)	10.0	6.5	
S - Otros (%)	5.2	6.3	

7. APÉNDICE

Tabla 7.52. Efecto de la presencia de agua en reacción en la epoxidación de γ -terpineno sobre alúmina básica a temperatura y presión elevadas.

Condiciones de reacción:			
Conc. γ -terpineno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	27.5
H ₂ O ₂ / γ -terpineno molar	2	Agitación (r.p.m.)	700
mmol sustrato	7	Temperatura (°C)	100
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.25	Tiempo (h)	8
Disolvente	AcOEt	Presión (atm)	20
Resultados experimentales:			
Experimento	EP26	EP27	
mmol H ₂ O	0	21	
Conv. γ -terpineno (%)	95.9	93.5	
Rend. a I _G + II _G (%)	38.1	32.1	
H ₂ O ₂ consumido (%)	72	63	
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	44	26	
S - I _G (%)	20.7	15.9	
S - II _G (%)	19.0	18.4	
S - III _G (%)	13.1	0.3	
S - p-Cimeno (%)	43.3	61.0	
S - Otros (%)	3.9	4.4	

Tabla 7.53. Efecto de la carga de alúmina en la epoxidación de γ -terpineno sobre alúmina básica a temperatura y presión elevadas.

Condiciones de reacción:							
Conc. γ -terpineno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	27.5				
H ₂ O ₂ / γ -terpineno molar	2	Agitación (r.p.m.)	700				
mmol sustrato	7	Temperatura (°C)	100				
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	---	Tiempo (h)	8				
Disolvente	AcOEt	Presión (atm)	20				
Resultados experimentales:							
Experimento	EP28	EP29	EP30	EP26	EP31	EP32	
Al ₂ O ₃ / γ -terpineno molar	0.00	0.08	0.13	0.25	0.33	0.50	
Conv. γ -terpineno (%)	34.8	86.8	89.6	95.9	97.3	99.1	
Rend. a I _G + II _G (%)	0.0	25.8	31.0	38.1	38.9	32.6	
H ₂ O ₂ consumido (%)	31	44	47	70	77	87	
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	0	30	34	45	48	46	
S - I _G (%)	---	14.2	15.8	20.7	21.0	17.0	
S - II _G (%)	---	15.5	18.8	19.0	18.9	15.9	
S - III _G (%)	---	0.2	0.4	13.1	17.8	23.5	
S - p-Cimeno (%)	98.8	67.2	61.9	43.3	38.2	36.1	
S - Otros (%)	1.2	2.9	3.1	3.9	4.1	7.5	

7. APÉNDICE

Tabla 7.54. Influencia de la relación H₂O₂/sustrato en la epoxidación de limoneno sobre alúmina básica a temperatura y presión elevadas.

Condiciones de reacción:						
Conc. limoneno (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)		27.5		
H ₂ O ₂ /limoneno molar	---	Agitación (r.p.m.)		700		
mmol sustrato	7	Temperatura (°C)		100		
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.5	Tiempo (h)		8		
Disolvente	AcOEt	Presión (atm)		20		
Resultados experimentales:						
Experimento	EP37	EP38	EP39	EP40	EP41	EP42
H ₂ O ₂ /limoneno molar	1	1.6	2	2.2	2.5	3
Conv. limoneno (%)	56.1	77.0	86.4	88.7	94.4	97.0
Rend. a I _L (%)	45.5	61.3	67.2	67.2	66.8	64.4
H ₂ O ₂ consumido (%)	93	93	93	90	89	87
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	63	57	53	51	50	46
S - trans I _L (%)	37.1	36.6	35.6	34.6	32.4	30.2
S - cis I _L (%)	43.9	43.0	42.3	41.1	38.4	36.2
S - II _L (%)	10.4	7.2	5.5	5.1	3.5	2.3
S - III _L (%)	6.2	11.3	15.0	16.8	22.5	27.1
S - Otros (%)	2.5	1.8	1.6	2.5	3.2	4.2

Tabla 7.55. Influencia de la relación H₂O₂/sustrato en la epoxidación de terpinoleno sobre alúmina básica a temperatura y presión elevadas.

Condiciones de reacción:					
Conc. terpinoleno (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)		27.5	
H ₂ O ₂ /terpinoleno molar	---	Agitación (r.p.m.)		700	
mmol sustrato	7	Temperatura (°C)		100	
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.5	Tiempo (h)		8	
Disolvente	AcOEt	Presión (atm)		20	
Resultados experimentales:					
Experimento	EP43	EP44	EP45	EP46	EP47
H ₂ O ₂ /terpinoleno molar	1	1.5	1.75	2	2.5
Conv. terpinoleno (%)	55.1	88.5	96.3	99.1	100
Rend. a II _T (%)	44.2	66.7	70.7	67.2	59.0
H ₂ O ₂ consumido (%)	81	89	87	88	83
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	63	61	62	57	51
S - I _T (%)	4.8	2.2	1.2	0.3	0.0
S - II _T (%)	80.2	75.4	73.4	67.8	59.0
S - III _T (%)	3.6	7.3	11.2	16.7	23.6
S - p-Cimeno (%)	3.2	3.3	3.5	4.0	5.5
S - Otros (%)	8.2	11.8	10.7	11.2	11.9

7. APÉNDICE

Tabla 7.56. Influencia de la relación H₂O₂/sustrato en la epoxidación de γ -terpineno sobre alúmina básica a temperatura y presión elevadas.

Condiciones de reacción:					
Conc. γ -terpineno (mol·l ⁻¹)	0.25		Volumen (ml)	27.5	
H ₂ O ₂ / γ -terpineno molar	---		Agitación (r.p.m.)	700	
mmol sustrato	7		Temperatura (°C)	100	
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.5		Tiempo (h)	8	
Disolvente	AcOEt		Presión (atm)	20	
Resultados experimentales:					
Experimento	EP48	EP49	EP50	EP51	EP52
H ₂ O ₂ / γ -terpineno molar	0.7	1	1.2	1.5	2
Conv. γ -terpineno (%)	63.4	80.7	88.4	94.4	99.1
Rend. a I _G +II _G (%)	38.2	44.9	47.0	44.5	32.9
H ₂ O ₂ consumido (%)	95	90	91	89	87
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	66	61	63	58	49
S - I _G (%)	30.6	29.6	27.4	24.7	17.5
S - II _G (%)	29.6	26.1	25.8	22.4	15.7
S - III _G (%)	4.3	6.5	12.0	16.9	26.0
S - p-Cimeno (%)	31.9	34.7	30.9	31.5	35.6
S - Otros (%)	3.6	3.1	3.9	4.5	5.2

Tabla 7.57. Influencia de la relación H₂O₂/sustrato y del tiempo de reacción en la epoxidación de carvona sobre alúmina básica a temperatura y presión elevadas.

Condiciones de reacción:				
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25		Volumen (ml)	27.5
H ₂ O ₂ /carvona molar	---		Agitación (r.p.m.)	700
mmol sustrato	7		Temperatura (°C)	100
Al ₂ O ₃ /sustrato molar	0.5		Tiempo (h)	---
Disolvente	AcOEt		Presión (atm)	20
Resultados experimentales:				
Experimento	EP33	EP34	EP35	EP36
H ₂ O ₂ /carvona molar	2.5	4	2.5	4
Tiempo (h)	8	8	12	12
Conv. carvona (%)	45.2	57.3	50.6	70.5
Rend. a I _C (%)	42.0	51.5	47.2	63.4
H ₂ O ₂ consumido (%)	71	59	75	69
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	25	23	26	24
S - trans I _C (%)	1.0	0.9	1.0	0.9
S - cis I _C (%)	2.9	2.4	2.9	2.9
S - II _C (%)	92.9	90.0	93.2	89.9
S - Otros (%)	3.2	6.7	2.9	6.3

7. APÉNDICE

Tabla 7.58. Efecto de la concentración de los reactivos (H_2O_2 y sustrato) en la epoxidación de limoneno sobre alúmina básica a temperatura y presión elevadas.

Condiciones de reacción:			
Conc. limoneno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	---	Volumen (ml)	27.5
H_2O_2 /limoneno molar	2	Agitación (r.p.m.)	700
mmol sustrato	---	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	100
Conc. Al_2O_3 ($\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)	---	Tiempo (h)	8
Disolvente	AcOEt	Presión (atm)	20
Resultados experimentales:			
Experimento	EP40	EP53	EP54
Conc. Al_2O_3 ($\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)	12.9 ^a	12.9	25.8
Conc. limoneno ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	1	1
Conv. limoneno (%)	86.4	67.3	74.9
Rend. a I_L (%)	67.2	40.3	47.8
H_2O_2 consumido (%)	93	79	89
Eficacia H_2O_2 (%)	53	33	34
S - trans I_L (%)	35.6	28.1	31.5
S - cis I_L (%)	42.2	31.8	32.3
S - II_L (%)	5.5	8.9	7.7
S - III_L (%)	15.0	4.2	5.3
S - Otros (%)	1.7	27.0	23.2

^a Relación molar Al_2O_3 /limoneno = 0.5.

Tabla 7.59. Estudio cinético de la epoxidación de carvona con NaOH en medio homogéneo.

Condiciones de reacción:				
Conc. carvona ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	27.5	
H_2O_2 /carvona molar	4	Agitación (r.p.m.)	500	
mmol carvona	7	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	50	
Disolvente	MeOH	Tiempo (h)	2	
Resultados experimentales:				
Experimento	EB01	EB03	EB05	EB06
Carvona/NaOH molar	25	50	75	100
<u>Tiempo (h)</u>	<u>Conversión carvona (%)</u>			
0.25	86.4	57.8	27.3	7.9
0.5	93.2	59.8	29.0	8.7
0.75	95.3	66.4	32.0	10.2
1	96.0	66.9	32.9	10.5
1.5	96.5	69.2	36.1	12.8
2	96.5	70.3	38.1	14.9
H_2O_2 consumido (%)	26	19	10	4
Eficacia H_2O_2 (%)	92	92	92	91
S - trans I_C (%)	8.9	8.6	8.1	7.3
S - cis I_C (%)	91.1	91.4	91.9	92.7

7. APÉNDICE

Tabla 7.60. Influencia de la relación molar carvona/NaOH en la epoxidación de carvona en medio homogéneo.

Condiciones de reacción:						
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)		27.5		
H ₂ O ₂ /carvona molar	4	Agitación (r.p.m.)		500		
mmol carvona	7	Temperatura (°C)		50		
Disolvente	MeOH	Tiempo (h)		2		
Resultados experimentales:						
Experimento	EB01	EB02	EB03	EB04	EB05	EB06
Carvona/NaOH molar	25	37.5	50	62.5	75	100
Conv. carvona (%)	96.5	87.8	70.3	57.4	38.1	14.9
H ₂ O ₂ consumido (%)	26	24	19	16	10	4
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	92	93	92	93	92	91
S - trans I _C (%)	8.9	8.7	8.7	8.3	8.1	7.3
S - cis I _C (%)	91.1	91.3	91.3	91.7	91.9	92.7

Tabla 7.61. Influencia de la relación másica Mg:Al de hidrotalcitas en la epoxidación de carvona.

Condiciones de reacción:			
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	27.5
H ₂ O ₂ /carvona molar	4	Agitación (r.p.m.)	500
mmol carvona	7	Temperatura (°C)	50
Masa catalizador (g)	0.316	Tiempo (h)	2
Disolvente	MeOH		
Resultados experimentales:			
Experimento	EB07	EB08	EB09
Catalizador	MG30	MG50	MG70
Relación másica MgO:Al ₂ O ₃	30:70	50:50	70:30
Conv. carvona (%)	2.2	0.6	9.6
H ₂ O ₂ consumido (%)	14	10	14
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	4	1	17
S - trans I _C (%)	8.7	9.4	8.7
S - cis I _C (%)	91.3	90.6	91.3

7. APÉNDICE

Tabla 7.62. Reproducibilidad de los ensayos de epoxidación de carvona sobre resina básica.

Condiciones de reacción:								
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25				Volumen (ml)	27.5		
H ₂ O ₂ /carvona molar	4				Agitación (r.p.m.)	500		
mmol carvona	7				Temperatura (°C)	50		
Volumen resina (ml)	1				Tiempo (h)	2		
Disolvente	MeOH							
Resultados experimentales:								
Experimento	EB17	EB10	EB53	EB43	EB44	EB39	EB27	EB31
Conv. carvona (%)	31.5	30.4	29.8	29.6	30.7	28.6	30.1	32.4
H ₂ O ₂ consumido (%)	24	23	22	22	22	19	22	21
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	33	33	34	34	35	39	34	38
S - trans I _C (%)	8.7	8.9	8.9	8.8	8.8	8.7	8.7	8.8
S - cis I _C (%)	91.3	91.1	91.1	91.2	91.2	91.3	91.3	91.2

Tabla 7.63. Influencia del disolvente en la epoxidación de carvona sobre resina básica.

Condiciones de reacción:							
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25				Volumen (ml)	27.5	
H ₂ O ₂ /carvona molar	4				Agitación (r.p.m.)	500	
mmol carvona	7				Temperatura (°C)	50	
Volumen resina (ml)	1				Tiempo (h)	2	
Disolvente	---						
Resultados experimentales:							
Experimento	EB10	EB11	EB12	EB13	EB14	EB15	
Disolvente	MeOH	EtOH	PrOH	AcOEt	CH ₃ CN	THF	
Conv. carvona (%)	30.4	19.2	10.9	1.5	4.6	0.0	
H ₂ O ₂ consumido (%)	23	18	17	12	20	7	
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	33	26	16	3	6	0	
S - trans I _C (%)	8.9	9.5	9.9	3.3	11.5	---	
S - cis I _C (%)	91.1	90.5	90.1	21.7	26.9	---	
S - II _C (%)	---	---	---	69.3	58.9	---	
S - Otros (%)	---	---	---	5.7	2.7	---	

7. APÉNDICE

Tabla 7.64. Efecto de la temperatura en la epoxidación de carvona sobre resina básica.

Condiciones de reacción:				
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	35.5	
H ₂ O ₂ /carvona molar	4	Agitación (r.p.m.)	500	
mmol carvona	9	Temperatura (°C)	---	
Volumen resina (ml)	1.3	Tiempo (h)	2	
Disolvente	MeOH			
Resultados experimentales:				
Experimento	EB16	EB17	EB18	
Temperatura (°C)	40	50	60	
	Tiempo (h)	Conversión carvona (%)		
	0.25	6.0	8.8	13.8
	0.5	10.6	13.8	19.8
	1	17.7	22.0	29.1
	1.5	24.4	28.4	30.8
	2	27.9	31.5	31.9
H ₂ O ₂ consumido (%)	16	24	33	
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	45	33	24	
S - trans I _C (%)	7.8	8.7	9.5	
S - cis I _C (%)	92.2	91.3	90.5	

Tabla 7.65. Efecto de la velocidad de agitación en la epoxidación de carvona sobre resina básica.

Condiciones de reacción:						
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	27.5			
H ₂ O ₂ /carvona molar	4	Agitación (r.p.m.)	---			
mmol carvona	7	Temperatura (°C)	50			
Volumen resina (ml)	1	Tiempo (h)	2			
Disolvente	MeOH					
Resultados experimentales:						
Experimento	EB19	EB20	EB21	EB22	EB17	
Agitación (r.p.m.)	100	200	300	400	500	
Conv. carvona (%)	20.6	24.4	27.8	29.6	31.5	
H ₂ O ₂ consumido (%)	23	26	25	24	24	
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	23	24	28	31	33	
S - trans I _C (%)	8.9	8.8	8.9	8.9	8.7	
S - cis I _C (%)	91.1	91.2	91.1	91.1	91.3	

Tabla 7.66. Efecto de la carga de resina básica en la epoxidación de carvona.

Condiciones de reacción:				
Conc. carvona ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	27.5	
H_2O_2 /carvona molar	4	Agitación (r.p.m.)	500	
mmol carvona	7	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	50	
Volumen resina (ml)	---	Tiempo (h)	2	
Disolvente	MeOH			
Resultados experimentales:				
Experimento	EB23	EB17	EB24	EB25
Volumen resina (ml)	0.5	1	1.5	2
Conv. carvona (%)	9.9	31.5	50.7	63.7
H_2O_2 consumido (%)	8	24	36	50
Eficacia H_2O_2 (%)	31	33	35	32
S - trans I_C (%)	8.9	8.7	9.2	9.2
S - cis I_C (%)	91.1	91.3	90.8	90.8

Tabla 7.67. Efecto de la carga de resina básica en la descomposición del H_2O_2 en ausencia de sustrato.

Condiciones de reacción:				
Conc. H_2O_2 ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	1	Agitación (r.p.m.)	500	
mmol H_2O_2	28	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	50	
Disolvente	MeOH	Tiempo (h)	2	
Volumen (ml)	27.5			
Resultados experimentales:				
Experimento	EB35	EB36	EB37	EB38
Volumen resina (ml)	0.5	1	1.5	2
H_2O_2 consumido (%)	12	25	39	52

Tabla 7.68. Efecto de la dosificación del H_2O_2 en la epoxidación de carvona sobre resina básica.

Condiciones de reacción:				
Conc. carvona ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	27.5	
H_2O_2 /carvona molar	4	Agitación (r.p.m.)	500	
mmol carvona	7	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	50	
Volumen resina (ml)	1	Tiempo (h)	2	
Disolvente	MeOH			
Resultados experimentales:				
Experimento	EB46	EB17		
Dosificación ^a	SI	NO		
Conv. carvona (%)	31.7	31.5		
H_2O_2 consumido (%)	19	24		
Eficacia H_2O_2 (%)	41	33		
S - trans I_C (%)	8.2	8.7		
S - cis I_C (%)	91.8	91.3		

^a La dosificación del H_2O_2 se realizó añadiendo 1/4 del H_2O_2 total cada 30 min.

7. APÉNDICE

Tabla 7.69. Estudio de la relación molar H₂O₂/sustrato en la epoxidación de carvona con una carga de resina básica de 1 ml.

Condiciones de reacción:					
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	27.5		
H ₂ O ₂ /carvona molar	---	Agitación (r.p.m.)	500		
mmol carvona	7	Temperatura (°C)	50		
Volumen resina (ml)	1	Tiempo (h)	2		
Disolvente	MeOH				
Resultados experimentales:					
Experimento	EB26	EB28	EB44	EB29	EB30
H ₂ O ₂ /carvona molar	0.5	2	4	6	8
Conv. carvona (%)	18.4	31.9	30.7	32.4	31.8
H ₂ O ₂ consumido (%)	99	43	22	14	11
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	37	37	35	38	37
S - trans I _C (%)	8.3	8.2	8.8	8.3	8.5
S - cis I _C (%)	91.7	91.8	91.2	91.7	91.5

Tabla 7.70. Estudio de la relación molar H₂O₂/sustrato en la epoxidación de carvona con una carga de resina básica de 2 ml.

Condiciones de reacción:				
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	27.5	
H ₂ O ₂ /carvona molar	---	Agitación (r.p.m.)	500	
mmol carvona	7	Temperatura (°C)	50	
Volumen resina (ml)	2	Tiempo (h)	2	
Disolvente	MeOH			
Resultados experimentales:				
Experimento	EB32	EB33	EB25	EB34
H ₂ O ₂ /carvona molar	1	2	4	8
Conv. carvona (%)	35.3	51.8	63.7	63.2
H ₂ O ₂ consumido (%)	100	90	50	28
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	35	29	32	28
S - trans I _C (%)	8.9	9.1	9.2	9.5
S - cis I _C (%)	91.1	90.9	90.8	90.5

Tabla 7.71. Estudio del carácter heterogéneo de la resina básica en la epoxidación de carvona.

Condiciones de reacción:			
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	27.5
H ₂ O ₂ /carvona molar	4	Agitación (r.p.m.)	500
mmol carvona	7	Temperatura (°C)	50
Volumen resina (ml)	1	Tiempo (h)	2
Disolvente	MeOH		
Resultados experimentales:			
Experimento ^a	EB17	EB45	
Tiempo (h)	Conversión carvona (%)		
0.25	8.8	7.7	
0.5	13.8	13.1	
1	22.0	14.6	
1.5	28.4	13.6	
2	31.5	14.7	
H ₂ O ₂ consumido (%)	24	13	
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	33	28	
S - trans I _C (%)	8.7	8.8	
S - cis I _C (%)	91.3	91.2	

^a EB17 ensayo estándar, EB45 ensayo con retirada del catalizador a los 30 minutos de reacción.

Tabla 7.72. Estudio de la reutilización de la resina básica en la epoxidación de carvona, sin regeneración por lavado con NaOH.

Condiciones de reacción:			
Conc. carvona (mol·l ⁻¹)	0.25	Volumen (ml)	27.5
H ₂ O ₂ /carvona molar	4	Agitación (r.p.m.)	500
mmol carvona	7	Temperatura (°C)	50
Volumen resina (ml)	1	Tiempo (h)	2
Disolvente	MeOH		
Resultados experimentales:			
Experimento	EB44	EB52	
Usos	1	2	
Conv. carvona (%)	30.7	5.5	
H ₂ O ₂ consumido (%)	22	13	
Eficacia H ₂ O ₂ (%)	35	11	
S - trans I _C (%)	8.8	8.4	
S - cis I _C (%)	91.2	91.6	

7. APÉNDICE

Tabla 7.73. Estudio de reutilización de la resina básica en la epoxidación de carvona, con regeneración por lavado con NaOH y metanol como disolvente.

Condiciones de reacción:					
Conc. carvona ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	27.5		
H_2O_2 /carvona molar	4	Agitación (r.p.m.)	500		
mmol carvona	7	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	50		
Volumen resina (ml)	1	Tiempo (h)	2		
Disolvente	MeOH				
Resultados experimentales:					
Experimento	EB47	EB48	EB49	EB50	EB51
Usos	1	2	3	4	5
Conv. carvona (%)	29.9	35.0	37.8	33.4	32.6
H_2O_2 consumido (%)	22	74	85	92	68
Eficacia H_2O_2 (%)	33	12	11	9	12
S - trans I_C (%)	8.8	8.9	8.9	9.0	8.3
S - cis I_C (%)	91.2	91.1	91.1	91.1	91.7

Tabla 7.74. Estudio de la reutilización de la resina básica en la epoxidación de carvona, con regeneración por lavado con NaOH y propanol como disolvente.

Condiciones de reacción:				
Conc. carvona ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.25	Volumen (ml)	27.5	
H_2O_2 /carvona molar	4	Agitación (r.p.m.)	500	
mmol carvona	7	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	50	
Volumen resina (ml)	1	Tiempo (h)	2	
Disolvente	PrOH			
Resultados experimentales:				
Experimento	EB40	EB41	EB42	
Usos	1	2	3	
Conv. carvona (%)	10.9	11.5	11.9	
H_2O_2 consumido (%)	17	60	95	
Eficacia H_2O_2 (%)	16	5	3	
S - trans I_C (%)	9.9	9.6	9.6	
S - cis I_C (%)	90.1	90.4	90.4	

8. BIBLIOGRAFÍA

8. BIBLIOGRAFÍA

- Adam W., Malisch W., Roschmann K.J., Sahamöller C.R., Schenk W.A. "Catalytic oxidations by peroxy, peroxo and oxo metal complexes: an interdisciplinary account with a personal view". *J. Organometallic Chem.* 661 (2002) 3.
- Anastas P.T., Warner J.C. "Green Chemistry: Theory and practice". Oxford University Press (2000a).
- Anastas P.T., Bartlett L.B., Kirchoff M.M., Williamson T.C. "The role of catalysis in the design, development, and implementation of green chemistry". *Catal. Today* 55 (2000b) 11.
- Ando T., Clark J.H., Cork D.G., Hanafusa T., Ichihara J., Kimura T. "Fluoride-alumina reagents: The active basic species". *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 1421.

- Anelli P.L., Banfi S., Montanari F., Quici S. “Synergistic effect of lipophilic carboxylic acids and heterocyclic axial ligands in alkene epoxidation by hydrogen peroxide catalyzed by manganese(III) tetra-aryl porphyrins”. *Chem. Commun.* (1989) 779.
- Aramendía M.A., Borau V., Jiménez C., Luque J.M., Marinas J.M., Ruiz J.R., Urbano F.J. “Epoxidation of limonene over hydrotalcite-like compounds with hydrogen peroxide in the presence of nitriles”. *Appl. Catal. A: General* 216 (2001) 257.
- Arends I.W.C.E., Sheldon R.A. “Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments”. *Appl. Catal. A: General* 212 (2001) 175.
- Arends I.W.C.E., Sheldon R.A. “Recent developments in selective catalytic epoxidations with H₂O₂”. *Topics in Catalysis* 19 (2002) 133.
- Aricò A.S., Baglio V., Di Blasi A., Modica E., Antonucci P.L., Antonucci V. “Surface properties of inorganic fillers for application in composite membranes-direct methanol fuel cells”. *J. Power Sources* 128 (2004) 113.
- Ayame A., Uchida Y., Ono H., Miyamoto M., Sato T., Hayasaka H. “Epoxidation of ethylene over silver catalysts supported on α -alumina crystal carriers”. *Appl. Catal. A: General* 244 (2003) 59.
- Baggiolini E.G., Iacobelli J.A., Hennessy B.M., Batcho A.D., Sereno J.F., Uskokovic M.R. “Stereocontrolled total synthesis of 1 α ,25-dihydroxycholecalciferol and 1 α ,25-dihydroxyergocalciferol”. *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3098.
- Baran P. S., Richter J. M. “Enantioselective total syntheses of welwitindolinone A and fischerindoles I and G”. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 15394.
- Barker J. “Mass Spectrometry”. Second ed., John Wiley & Sons, Chichester (1999).
- Barman S., Maity S.K., Pradhan N.C. “Alkylation of toluene with isopropyl alcohol catalyzed by Ce-exchanged NaX zeolite”. *Chem. Eng. J.* 114 (2005) 39.
- Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. “The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms”. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.

- Béres A., Pálinkó I., Kiricsi I., Nagy J.B., Kiyozumi Y., Mizukami F. “Layered double hydroxides and their pillared derivatives - materials for solid base catalysis; synthesis and characterization”. *Appl. Catal. A: General* 182 (1999) 237.
- Berteau P., Kellens M.A., Delmon B. “Acid-base properties of modified aluminas” *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 87 (1991) 1425.
- Blasco T., Cambor M.A., Corma A., Esteve P., Martínez A., Prieto C., Valencia S. “Unseeded synthesis of Al-free Ti- β zeolite in fluoride medium: a hydrophobic selective oxidation catalyst”. *Chem. Commun.* (1996) 2367.
- Blasco T., Cambor M.A., Corma A., Esteve P., Guil J.M., Martínez A., Perdigón-Melón J.A., Valencia S. “Direct synthesis and characterization of hydrophobic aluminium-free Ti-Beta zeolite”. *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 75.
- Boyer B., Hambardzoumian A., Roque J.P. “Inverse phase transfer catalysis III - Optimization of the epoxidation reaction of α,β -unsaturated ketones by hydrogen peroxide”. *Tetrahedron* 55 (1999) 6147.
- Brinker C.J., Scherer G.W. “Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing”. Academic Press, Londres (1990).
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. “Adsorption of gases in multimolecular layers”. *J. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- Buffon R., Schuchardt U. “Heterogeneization of alkene epoxidation catalysts”. *J. Braz. Soc.* 14 (2003) 347.
- Busca G., Lorenzelli V., Escribano V.S., Guidetti R. “FT-113 study of the surface properties of the spinels NiAl₂O₄ and CoAl₂O₄ in relation to those of transitional aluminas”. *J. Catal.* 131 (1991) 167.
- Busca G., Lorenzelli V., Ramis G., Willey R.J. “Surface sites on spinel-type and corundum-type metal oxide powders”. *Langmuir* 9 (1993) 1492.
- Byrne C.M., Allen S.D., Lobkovsky E.B., Coates G.W. “Alternating copolymerization of limonene oxide and carbon dioxide”. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 11404.
- Cagnoli M.V., Casuscelli S.G., Alvarez A.M., Bengoa J.F., Gallegos N.G., Samaniego N.M., Crivello M.E., Ghione G.E., Pérez C.F., Herrero E.R., Marchetti S.G. “Clean limonene epoxidation using Ti-MCM-41 catalyst”. *Appl. Catal. A: General* 287 (2005) 227.

- Cambor M.A., Corma A., Martínez A., Pérez-Pariente J. “Synthesis of a titaniumsilicoaluminate isomorphous to zeolite beta and its application as a catalyst for the selective oxidation of large organic molecules”. *Chem. Commun.* (1992) 589.
- Capel-Sanchez M.C., Campos-Martín J.M., Fierro J.L.G. “Influence of solvent in the synthesis steps of titanium-supported amorphous silica epoxidation catalysts”. *J. Catal.* 217 (2003) 195.
- Carati A., Flego C., Massana E.P., Millini R., Carluccio L., Parker Jr. W.O., Bellusi G. “Stability of Ti in MFI and Beta structures: a comparative study”. *Micro. Meso. Mater.* 30 (1999) 137.
- Casuscelli S.G., Crivello M.E., Perez C.F., Ghione G., Herrero E.R., Pizzio L.R., Vázquez P.G., Cáceres C.V., Blanco M.N. “Effect of reaction conditions on limonene epoxidation with H₂O₂ catalyzed by supported Keggin heteropolycompounds” *Appl. Catal. A: General* 274 (2004) 115.
- Cattiviera C., Figueras F., Fraile J.M., García J.I., Mayoral J.A. “Hydrotalcite-promoted epoxidation of electron-deficient alkenes with hydrogen peroxide”. *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 4125.
- Cattiviera C., Fraile J.M., García J.I., Mayoral J.A. “A new titanium-silica catalyst for the epoxidation of alkenes”. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 112 (1996) 259.
- Chen K., Que L. Jr. “Evidence for the participation of a high-valent iron-oxo species in stereospecific alkane hydroxylation by a non-heme iron catalyst”. *Chem. Commun.* (1999) 1375.
- Chen X., Gottlieb L., Millar G. “Highly stereoselective synthesis of the sex pheromone components of the southern green stink bug *Nezara viridula* (L.) and the green stink bug *Acrosternum hilare* (Say)”. *Synthesis* (2000) 269.
- Choudary B.M., Kantam M.L., Bharanti B., Reddy C.V. “Superactive Mg-Al-O-t-Bu hydrotalcite for epoxidation of olefins”. *Synlett* (1998) 1203.
- Choudary B.M., Kantam M.L., Santhi P.L. “New and ecofriendly options for the production of speciality and fine chemicals”. *Catal. Today* 57 (2000) 17.
- Choudhary V.R., Patil N.S., Chaudhari N.K., Bhargava S.K. “Epoxidation of styrene by anhydrous hydrogen peroxide over boehmite and alumina catalysts with continuous removal of the reaction water”. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 227 (2004) 217.

- Climent M.J., Corma A., Iborra S., Epping K., Velty A. "Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures". *J. Catal* 225 (2004) 316.
- Corma A., Esteve P., Martínez A. "Solvent effect during the oxidation of olefins and alcohols with hydrogen peroxide on Ti-Beta catalyst: The influence of the hydrophilicity-hydrophobicity of the zeolite". *J. Catal.* 161 (1996) 11.
- D'Amore M.B., Schwarz S. "Trimethylsilylation of ordered and disordered titanosilicates: improvements in epoxidation with aqueous H₂O₂ from micro- to meso-pores and beyond". *Chem. Commun.* (1999) 121.
- Daniewski A.R., Garofalo L.M., Hutchings S.D., Kabat M.M., Liu W., Okabe M., Radinov R., Yiannikouros G.P. "Efficient synthesis of the A-ring phosphine oxide building block useful for 1 α ,25-dihydroxy vitamin D₃ and analogues". *J. Org. Chem.* 67 (2002) 1580.
- De Vos D.E., Sels B.F., Reynaers M., Subba Rao Y.V., Jacobs P.A. "Epoxidation of terminal or electron-deficient olefins with H₂O₂, catalyzed by Mn-trimethyltriazacyclonane complexes in the presence of an oxalate buffer". *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 3221.
- De Vos D.E., Sels B.F., Jacobs P.A. "Practical heterogeneous catalysts for epoxide production". *Adv. Synth. Catal.* 345 (2003) 457.
- Del Angel G., Guzmán C., Bonilla A., Torres G., Padilla J.M. "Lanthanum effect on the textural and structural properties of γ -Al₂O₃ obtained from boehmite". *Materials Lett.* 59 (2005) 499.
- Di Girolamo M., Marchionna M. "Acidic and basic ion exchange resins for industrial applications". *J. Mol. Catal. A: Chemical* 177 (2001) 33.
- Dusi M., Mallat T., Baiker A. "Epoxidation of functionalized olefins over solid catalysts". *Catal. Rev-Sci. Eng.* 42 (2000) 213.
- Dutoit D.C.M., Schneider M., Huttler R., Baiker A. "Titania-silica mixed oxides - IV. Influence of Ti content and aging on structural and catalytic properties of aerogels". *J. Catal* 161 (1996) 651.
- Evarts J.B., Fuchs P.L. Jr. "An efficient and convenient synthesis of enantiopure 4-(t-butyl dimethylsilyloxy)-cyclohex-2-en-1-one: a formal synthesis of (\pm)-mesembranol". *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 3673.

- Fiege H. "Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry". Sixth ed., Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- Flanigen E.M., Bennett J.M., Grose R.W., Cohen J.P., Patton R.L., Kirchner R.M., Smith J.V. "Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve". *Nature* 271 (1978) 512.
- Fowles I.A. "Gas Chromatography". Second ed., John Wiley & Sons, Chichester (1995).
- Fraile J.M., García J.I., Mayoral J.A., Menorval L.C., Rachdi F. "A new titanium-silica catalyst for the epoxidation of non-functionalized alkenes and allylic alcohols". *Chem. Commun.* (1995) 539.
- Fraile J.M., García J.I., Mayoral J.A., Figueras F. "Comparison of several heterogeneous catalysts in the epoxidation of α -isophorone with hydroperoxides". *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 5995.
- Fraile J.M., García J.I., Mayoral J.A. "Basic solids in the oxidation of organic compounds". *Catal. Today* 57 (2000) 3.
- French L.G., Charlton T.P. "Rearrangement of exo-1,4:2,3-diepoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene: Formation of a novel isochromene via Grob fragmentation". *Heterocycles* 35 (1993) 305.
- Gelbard G. "Organic synthesis by catalysis with ion-exchange resins". *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8468.
- Góra-Marek K., Derewiński M., Sarv P., Datka J. "IR and NMR studies of mesoporous alumina and related aluminosilicates". *Catal. Today* 101 (2005) 131.
- Grigoropoulou G., Clark J.H., Elings J.A. "Recent developments on the epoxidation of alkenes using hydrogen peroxide as an oxidant". *Green Chemistry* 5 (2003) 1.
- Grimm E.L., Methot J.L., Shamji M. "Total synthesis of (-)-clavukerin A". *Pure Appl. Chem.* 75 (2003) 231.
- Hâncu D., Green J., Beckman E.J. "H₂O₂ in CO₂: Sustainable production and green reactions". *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 757.
- Herrmann W.A., Fischer R.W., Rauch M.U., Scherer W. "Alkylrhenium oxides as homogeneous epoxidation catalysts: Activity, selectivity, stability, deactivation". *J. Mol. Catal.* 86 (1994) 243.

- Higgins J.B., La Pierre R.B., Schlenker J.L., Rohrman A.C., Wood J.D., Kerr G.T., Rohrbaugh W.J. "The framework topology of zeolite beta". *Zeolites* 8 (1988) 446.
- Ho T.L., Lee K.Y. "A new synthesis of (-)-furodysin". *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 947.
- Honma T., Nakajo M., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K. "Highly efficient epoxidation of α,β -unsaturated ketones by hydrogen peroxide with a base hydrotalcite catalyst prepared from metal oxides". *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 6229.
- Hori T., Sharpless K.B. "Synthetic applications of arylselenenic and arylseleninic acids. Conversion of olefins to allylic alcohols and epoxides". *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1689.
- Hulea V., Dumitriu E., Patcas F., Ropot R., Graffin P., Moreau P. "Cyclopentene oxidation with H_2O_2 over Ti-containing zeolites". *Appl. Catal. A: General* 170 (1998) 169.
- Hutter R., Dutoit D.C.M., Mallat T., Schneider M., Baiker A. "Novel mesoporous titania-silica aerogels highly active for the selective epoxidation of cyclic olefins". *Chem. Commun.* 163 (1995).
- Imamura S., Sasaki H., Shono M., Kanai H. "Structure of molybdenum supported on α -, γ -, χ -aluminas in relation to its epoxidation activity". *J. Catal* 177 (1998) 72.
- Jacobsen S.E., Mares F., Zambri P.M. "Biphase and triphase catalysis. Arsonated polystyrenes as catalysts for epoxidation of olefins by aqueous hydrogen peroxide". *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6946.
- Kabalka G.W., Pagni R.M. "Organic reactions on alumina". *Tetrahedron* 53 (1997) 7999.
- Kasprzyk-Hordern B. "Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment". *Adv. Coll. Interf. Sci.* 110 (2004) 19.
- Katime I. "Química física macromolecular". Servicio Editorial Universidad del País Vasco, Bilbao (1994).
- Kim Y.H., Hwang J.P., Yang S.G. "Practical epoxidation of α,β -unsaturated ketones with tetra-n-butylammonium peroxydisulfate". *Tetrahedron Lett.* 38 (1997) 3009.

- Kochkar H., Figueras F. "Synthesis of hydrophobic TiO₂-SiO₂ mixed oxides for the epoxidation of cyclohexene". *J. Catal.* 171 (1997) 420.
- Kokotailo G.T., Lawton S.L., Olson D.H., Meier W.M. "Structure of synthetic zeolite ZSM-5". *Nature* 272 (1978) 437.
- Koyano K.A., Tatsumi T. "Synthesis of titanium-containing mesoporous molecular sieves with a cubic structure". *Chem. Commun.* (1996) 145.
- Kustrowski P., Chmielarz L., Bozek E., Sawalha M., Roessner F. "Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg-Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH₃ and CO₂". *Mat. Res. Bull.* 39 (2004) 263.
- Lancaster M. "Green chemistry: An introductory text". University of York, RSC (2002).
- Landry C.C., Pappé N., Mason M.R., Apblett A.W., Tyler A.N., MacInness A.N., Barron A.R. "From minerals to materials: Synthesis of alumoxanes from the reaction of boehmite with carboxylic acids". *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 331.
- Lane B.S., Burgess K. "Metal-catalyzed epoxidations of alkenes with hydrogen peroxide". *Chem. Rev.* 103 (2003) 2457.
- Lee H.C., Kim H.J., Rhee C.H., Lee K.H., Lee J.S., Chung S.H. "Synthesis of nanostructured γ -alumina with a cationic surfactant and controlled amounts of water". *Micro. Meso. Mater.* 79 (2005) 61.
- Leffler J.E., Miller D.W. "Reaction of diacyl peroxides with alumina". *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 480.
- Levenspiel O. "Chemical reaction engineering". Their ed., John Wiley and Sons, New York (1999).
- Liu Q., Wang A., Wang X., Zhang T. "Mesoporous γ -alumina synthesized by hydro-carboxylic acid as structure-directing agent". *Micro. Meso. Mater.* 92 (2006) 10.
- Majetich G., Hicks R., Sun G., McGill P. "Carbodiimide-promoted olefin epoxidation with aqueous hydrogen peroxide" *J. Org. Chem.* 63 (1998) 2564.
- Mak K.K.W., Lai Y.M., Siu Y.H. "Regiospecific epoxidation of carvone: A discovery-oriented experiment for understanding the selectivity and mechanism of epoxidation reactions". *J. Chem. Educ.* 83 (2006) 1058.

- Mandelli D., van Vliet M.C.A., Arnold U., Sheldon R.A., Schuchardt U. "Epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide catalyzed by $\text{ReO}_4\text{-SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{ReO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ". *J. Mol. Catal. A: Chemical* 168 (2001a) 165.
- Mandelli D., van Vliet M.C.A., Sheldon R.A., Schuchardt U. "Alumina-catalyzed alkene epoxidation with hydrogen peroxide". *Appl. Catal A: General* 219 (2001b) 209.
- McLafferty F.W., Tureček F. "Interpretation of mass spectra". Fourth ed., University Science Books, Sausalito, California (1992).
- McMurry J. "Química orgánica". Quinta ed., International Thomson, México (2001).
- McNair H.M., Miller J.M. "Basic gas chromatography". John Wiley & Sons, New York (1998).
- Mehta G., Chattopadhyay S.K., Umarye J.D. "A new carvone based construction of the ring-A of taxoids". *Tetrahedron Lett.* 40 (1999) 4881.
- Morterra C., Chiorino A., Ghiotti G., Garrone E. "Surface acidity of η -alumina: Part 1.- Pyridine chemisorption at room temperature". *J Chem. Soc. Farad. Trans. I* 75 (1979) 271.
- Morterra C., Magnacca G., Cerrato G., Del Favero N. "X-ray diffraction, high-resolution transmission electron microscopy and Fourier-transform infrared study of Ca-doped Al_2O_3 ". *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 89 (1993) 135.
- Neimann K., Neumann R. "A new non-metal heterogeneous catalyst for the activation of hydrogen peroxide: a perfluorinated ketone attached to silica for oxidation of aromatic amines and alkenes". *Chem. Commun.* (2001) 487.
- Newsam J.M., Treacy M.M.J., Koetsier W.T., De Gruyter C.B. "Structural characterization of zeolite Beta". *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 420 (1988) 375.
- Notari B. "Titanium silicalites". *Catal. Today* 18 (1993) 163.
- Olson D.H., Kokotailo G.T., Lawton S.L., Meier W.M. "Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5". *J. Phys. Chem. B* 85 (1981) 2238.
- O'Neill P.M., Stocks P.A., Pugh M.D., Araujo N.C., Korshin E.E., Bickley J.F., Ward S.A., Bray P.G., Pasini E., Davies J., Verissimo E., Bachi M.D. "Design and synthesis of endoperoxide antimalarial prodrug models". *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 4193.

- Ono Y., Baba T. "Selective reactions over solid base catalysts". *Catal. Today* 38 (1997) 321.
- Palomeque J., Lopez J., Figueras F. "Epoxidation of activated olefins by solid bases". *J. Catal.* 211 (2002) 150.
- Perego G., Bellusi G., Corno C., Taramasso M., Buonomo F., Esposito A. "Titanium-silicalite: A novel derivative in the pentasil family". *Proceeding 7th Int. Zeolite Conference Tokyo, Elsevier, Kodansha Pub.* (1986) 129.
- Pesek J.J., Matyska M. "Methods for the modification and characterization of oxide surfaces". *Interface Sci.* 5 (1997) 103.
- Pillai U.R., Sahle-Demessie E. "Epoxidation of olefins and α,β -unsaturated ketones over sonochemically prepared hydroxyapatites using hydrogen peroxide". *Appl. Catal. A: General* 261 (2004) 69.
- Pisoni D.S., Silva D.B., Schenato R.A., Ceschi M.A. "Preparation of (5R)-4,8-dimethylbicyclo[3.3.0]oct-1(8),3-dien-2-one from (-)-limonene oxide. A novel intermediate to the synthesis of 4-5-5 fused tricyclic core present in terpenic natural products". *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 652.
- Podrebarac G.G., Ng F.T.T., Rempel G.L. "A kinetic study of the aldol condensation of acetone using an anion exchange resin catalyst". *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 2991.
- Porter Q.N., Baldas J. "Mass spectrometry of heterocyclic compounds". Wiley-Interscience, London-New York (1971).
- Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W. "Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos". Tercera ed., Springer, Barcelona (1998).
- Priya G.K., Padmaja P., Warriar K.G.K., Damodaran A.D., Aruldas G. "Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy". *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 1584.
- Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. "The properties of gas and liquids". Fourth ed, McGraw-Hill, New York (1988).
- Rebek J., McCready R. "New epoxidation reagents derived from alumina and silicon". *Tetrahedron Lett.* 45 (1979) 4337.

- Rinaldi R., Schuchardt U. “Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of cis-cyclooctene with aqueous H₂O₂”. *J. Catal.* 227 (2004) 109.
- Rinaldi R., Schuchardt U. “On the paradox of transition metal-free alumina-catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide”. *J. Catal.* 236 (2005) 335.
- Rinaldi R., Fujiwara F.Y., Schuchardt U. “Chemical and physical changes related to the deactivation of alumina used in catalytic epoxidation with hydrogen peroxide”. *J. Catal.* 245 (2007) 454.
- Rios L.A., Weckes P., Schuster H., Hoelderich W.F. “Mesoporous and amorphous Ti-silicas on the epoxidation of vegetable oils”. *J. Catal.* 232 (2005) 19.
- Rives V., Ulibarri M.A. “Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates”. *Coord. Chem. Rev.* 181 (1999) 61.
- Rives V. “Layered double hydroxides: Present and future”. Nova Science Publishers Inc., New York (2001).
- Roberge D.M., Buhl D., Niederer J.P.M., Hölderich W.F. “Catalytic aspects in the transformation of pinenes to p-cymene”. *Appl. Catal. A: General.* 215 (2001) 111.
- Rodríguez L.M., Alcaraz J., Hernandez M., Dufaux M., Taârit Y.B, Vrinat M. “Fluorinated alumina: characterization of acid sites and relationship between acidity and activity in benzene alkylation”. *Appl. Catal. A: General* 189 (1999) 53.
- Rodríguez R., Ollivier C., Santelli M. “Vitamin D: a concise synthesis of the C₁₉ hydroxylated enyne A-ring, an interesting precursor for the preparation of C₁₉ substituted vitamin D analogues”. *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 2289.
- Roy A., Gurudutt K.N. “Chemistry of terpinolene oxide”. *J. Sci. Ind. Res.* 56 (1997) 513.
- Roy A. “Chemoenzymatic synthesis of homochiral (R)- and (S)-karaehanaenol from (R)-limonene”. *J. Agric. Food. Chem.* 47 (1999) 5209.
- Rudolph J., Reddy K.L., Chiang J.P., Sharpless K.B. “Highly efficient epoxidation of olefins using aqueous H₂O₂ and catalytic methyltrioxorhenium/pyridine: Pyridine-mediated ligand acceleration”. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 6189.

- Sasidharan M., Wu P., Tatsumi T. “Epoxidation of α,β -unsaturated carbonyl compounds over various titanosilicates”. *J. Catal.* 205 (2002) 332.
- Schneider M., Baiker A. “Aerogels in catalysis”. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 37 (1995) 515.
- Sels B.F., De Vos D.E., Jacobs P.A. “Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions”. *Catal. Rev.* 43 (2001) 443.
- Sepulveda J., Teixeira S., Schuchardt U. “Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide”. *Appl. Catal. A: General* 318 (2007) 213.
- Serrano D.P., Uguina M.A., Ovejero G., van Grieken R., Camacho M. “Synthesis of TS-1 by wetness impregnation of amorphous $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ solids prepared by the sol-gel method”. *Micro. Mater.* 4 (1995) 273.
- Smitt O., Högberg H.E. “Syntheses of a prenylbisabolane diterpene, a natural insecticide from *Croton linearis*, and of the bisabolane sesquiterpenes (-)-delobanone and (-)-epi-delobanone”. *Tetrahedron* 58 (2002) 7691.
- Sotelo J.L., van Grieken R., Martos C. “Catalytic aerogel-like materials dried at ambient pressure for liquid-phase epoxidation”. *Chem. Commun.* (1999) 549.
- Stelzer J., Paulus M., Hunger M., Weitkamp J. “Hydrophobic properties of all-silica zeolite Beta”. *Micro. Meso. Mater.* 22 (1998) 1.
- Suzuki M. “Chemical engineering monographs 25: Adsorption engineering”. Kodansha-Elsevier, Tokyo (1990).
- Takikawa H., Yamazaki Y., Mori K. “Synthesis and absolute configuration of rotundial, a mosquito repellent from the leaves of *Vitex rotundifolia*”. *Eur. J. Org. Chem.* (1998) 229.
- Tanev P.T., Chibwe M., Pinnavaia T.J. “Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds”. *Nature* 368 (1994) 321.
- Taran M., Delmond B. “Diterpenic skeleton transformations: Alumina catalysed rearrangements of epoxides”. *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5535.
- Ueno S., Yamaguchi K., Yoshida K., Ebitani K., Kaneda K. “Hydrotalcite catalysis: Heterogeneous epoxidation of olefins using hydrogen peroxide in the presence of nitriles”. *Chem. Commun.* (1998) 295.

- Uguina M.A., Ovejero G., van Grieken R., Serrano D.P., Camacho M. "Synthesis of titanium silicalite-1 from an SiO₂-TiO₂ cogel using a wetness impregnation method". Chem. Commun. (1994) 27.
- Uguina M.A., Serrano D.P., Ovejero G., van Grieken R., Camacho M. "Preparation of TS-1 by wetness impregnation of amorphous SiO₂-TiO₂ solids: Influence of the synthesis variables". Appl. Catal. A: General 124 (1995a) 391.
- Uguina M.A., Ovejero G., van Grieken R., Serrano D.P., Camacho M. "Preparation by the sol-gel method of raw materials for the synthesis of Ti containing zeolites". Stud. Surf. Sci. Catal. 98 (1995b) 24.
- Usman U., Takaki M., Kubota T., Okamoto Y. "Effect of boron addition on a MoO₃/Al₂O₃ catalyst physicochemical characterization". Appl. Catal. A: General 286 (2005) 148.
- Vaccari A. "Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays". Catal. Today 41 (1998) 53.
- Van der Waal J.C., van Bekkum H. "Zeolite titanium Beta: A versatile epoxidation catalyst. Solvent effects". J. Mol. Catal. A: Chemical 124 (1997) 137.
- Van der Waal J.C., Rigutto M.S., van Bekkum H. "Zeolite titanium beta as selective catalyst in the epoxidation of bulky alkenes". Appl. Catal. A: General 167 (1998) 331.
- Van Grieken R., Sotelo J.L., Martos C., Fierro J.L.G., López-Granados M., Mariscal R. "Surface modified amorphous titanosilicate catalysts for liquid fase epoxidation". Catal. Today 61 (2000) 49.
- Van Vliet M.C.A., Arends I.W.C.E., Sheldon R.A. "Perfluoroheptadecan-9-one: a selective and reusable catalyst for epoxidations with hydrogen peroxide". Chem. Commun. (1999) 263.
- Van Vliet M.C.A., Arends I.W.C.E., Sheldon R.A. "Fluorinated alcohols: Effective solvents for uncatalysed epoxidations with aqueous hydrogen peroxide". Synlett (2001a) 248.
- Van Vliet M.C.A., Mandelli D., Arends I.W.C.E., Schuchardt U., Sheldon R.A. "Alumina: a cheap, active and selective catalyst for epoxidations with (aqueous) hydrogen peroxide". Green Chemistry 3 (2001b) 243.

- Vargas A., Maldonado C., Montoya J.A., Noreña L., Morales J. “Properties of sol-gel derived mesoporous aluminas as metal traps”. *Appl. Catal. A: General* 273 (2004) 269.
- Vayssilov G.N. “Structural and physicochemical features of titanium silicalites”. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 39 (1997) 209.
- Venturello G., Alneri E., Ricci M. “A new, effective catalytic system for epoxidation of olefins by hydrogen peroxide under phase-transfer conditions”. *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3831.
- Wang B., Kang Y.R., Yang L.M., Suo J.S. “Epoxidation of α,β -unsaturated carbonyl compounds in ionic liquid/water biphasic system under mild conditions”. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 203 (2003) 29.
- Ward D.A., Ko E.I. “Preparing catalytic materials by the sol-gel method”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 421.
- Weinstock L.M., Stevenson J.M., Tomellini S.A., Pan S.H., Utme T., Jobson R.B., Reinhold D.F. “Characterization of the actual catalytic agent in potassium fluoride on activated alumina systems”. *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 3845.
- Wiberg K.B. “The mechanisms of hydrogen peroxide reactions. I - The conversion of benzonitrile to benzamide”. *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 3961.
- Yadav V.K., Kapoor K.K. “Al₂O₃ supported KF: An efficient mediator in the epoxidation of electron deficient alkenes with t-BuOOH”. *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 9481.
- Yadav V.K., Kapoor K.K. “KF adsorbed on alumina effectively promotes the epoxidation of electron deficient alkenes by anhydrous t-BuOOH”. *Tetrahedron* 52 (1996) 3659.
- Yamaguchi K., Ebitani K., Kaneda K. “Hydrotalcite-catalyzed epoxidation of olefins using hydrogen peroxide and amide compounds”. *J. Org. Chem.* 64 (1999) 2966.
- Yamaguchi K., Mori K., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K. “Epoxidation of α,β -unsaturated ketones using hydrogen peroxide in the presence of basic hydrotalcite catalysts”. *J. Org. Chem.* 65 (2000) 6897.
- Yao H., Richardson D.E. “Epoxidation of alkenes with bicarbonate-activated hydrogen peroxide”. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 3220.

- Yao N., Xiong G., Zhang Y., He M., Yang W. "Preparation of novel uniform mesoporous alumina catalyst by the sol-gel method". *Catal. Today* 68 (2001) 97.
- Yokogawa H., Yokoyama M. "Hydrophobic silica aerogels". *J. Non-Cryst. Solids* 186 (1995) 23.
- Zahedi-Niaki M. H., Kapor M.P., Kaliaguine S. "H₂O₂ oxidation and epoxidation of hydrocarbons and alcohols over titanium aluminophosphates TAPO-5, TAPO-11 and TAPO-36". *J. Catal.* 177 (1998) 231.
- Zhang X., Zhang F., Chan K.Y. "The synthesis of large mesopores alumina by microemulsion templating, their characterization and properties as catalyst support". *Materials Lett.* 58 (2004) 2872.