

## Modificación de las condiciones de síntesis de los materiales Ti(III)APO-5 para la mejora de su actividad catalítica en la oxidación de ciclohexeno

Almudena Alfayate<sup>a</sup>, Rubén Sepúlveda-San José<sup>b</sup>, Manuel Sánchez-Sánchez<sup>c</sup>, Joaquín Pérez-Pariente<sup>d\*</sup>.

*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), Madrid, España, 28049*

Email: <sup>a</sup> [almudenaal@icp.csic.es](mailto:almudenaal@icp.csic.es), <sup>b</sup> [ruben.sepulveda@estudiante.uam.es](mailto:ruben.sepulveda@estudiante.uam.es), <sup>c</sup> [manuel.sanchez@icp.csic.es](mailto:manuel.sanchez@icp.csic.es),  
<sup>d</sup> [jperez@icp.csic.es](mailto:jperez@icp.csic.es).

### Resumen

Los nuevos materiales Ti(III)APO, descritos recientemente, superan las prestaciones catalíticas de los convencionales TAPO y, bajo ciertas condiciones, son comparables a las Ti-zeolitas en reacciones de oxidación de olefinas. En el presente trabajo se estudia la influencia de la disminución de pH y la presencia de silicio en el gel de síntesis sobre la actividad catalítica de los materiales Ti(III)APO-5 en la reacción de oxidación de ciclohexeno con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La disminución de pH en el gel se llevó a cabo mediante la adición de HCl, para estabilizar los iones de Ti(III) y favorecer su incorporación en dicho estado de oxidación. La introducción de Si se realizó en geles preparados en medio acuoso y en medio bifásico mediante la adición de una fase orgánica. Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X, análisis químico, espectroscopía UV-visible y microscopía electrónica de barrido. La muestra sintetizada con adición de HCl tiene una mayor proporción de especies Ti-O-Ti y un mayor tamaño de cristal, ambas características indeseadas para propósitos catalíticos. La adición de Si en medio acuoso provoca un aumento del tamaño de cristal, mientras que su adición en medio bifásico lo reduce considerablemente. De acuerdo con estos resultados, la actividad catalítica por centro de Ti fue mayor en las muestras con Si y menor en las preparadas a pH bajo que en los materiales Ti(III)APO-5 reportados anteriormente.

**Palabras clave:** Ti(III)APO-5; TAPSO-5; efecto del pH; adición de Si; oxidación de ciclohexeno.

## 1. Introducción

La incorporación de Ti en la red de zeolitas, reportada por primera vez hace más de dos décadas, convirtió a estos materiales microporosos en importantes catalizadores heterogéneos con carácter redox en diferentes procesos (1). Desde entonces, las aplicaciones industriales de las Ti-zeolitas (2) han ido en continuo aumento. Sin embargo, tal éxito logrado no ha sido compartido por sus homólogos de tipo  $\text{AlPO}_4$  que contienen Ti, denominados TAPO. Por ese motivo, hemos desarrollado un método de síntesis (3) para lograr centros de Ti más activos en los materiales TAPO, lo que los convierte en catalizadores de oxidación más competitivos. La introducción de titanio como iones de Ti(III) en los geles de síntesis, en lugar de Ti(IV), como se ha realizado tradicionalmente, conlleva su incorporación a través de un mecanismo diferente con un consecuente cambio en su entorno de coordinación. Así, la introducción de Ti(III) en la estructura de APO-5 da lugar a catalizadores denominados Ti(III)APO-5, más activos en la oxidación de ciclohexeno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  que los materiales TAPO-5 convencionales preparados con Ti(IV) (4, 5).

A partir del conocimiento de estos materiales, se pueden diseñar estrategias racionales de síntesis para la mejora de su actividad catalítica. Por un lado, es importante la estabilización de los iones de Ti(III) en el gel de síntesis hasta que se produce su incorporación a la estructura microporosa, ya que son fácilmente oxidables a Ti(IV) por el oxígeno atmosférico y su oxidación por el agua está favorecida termodinámicamente a valores de pH superiores a 1 (6). En este sentido, una disminución en el pH del gel de partida se presenta como una alternativa adecuada. Por otro lado, según se ha descrito en bibliografía, las propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas de las Ti-zeolitas (7) y del material Ti-MCM-41 (8) juegan un papel importante en su actividad en reacciones de oxidación en fase líquida. Por tanto, es de esperar que modificaciones en el entorno más cercano de los centros de Ti en TAPO, asemejándolos a los de las Ti-zeolitas, puedan contribuir a una mejora de su comportamiento catalítico. Con ese objetivo, en este trabajo se describe la preparación de materiales tipo TAPSO mediante la incorporación de Si en los materiales Ti(III)APO-5, al igual que se ha descrito con los materiales TAPO convencionales preparados a partir de Ti(IV) (9), para aumentar el grado de hidrofobicidad del material y facilitar, así, la adsorción de las moléculas orgánicas de carácter hidrofóbico utilizadas como sustratos en la reacción de oxidación. Además, si la incorporación del Si en la red  $\text{AlPO}_4$  se hace en un medio bifásico orgánico-acuoso, se favorece la generación de islas de Si hidrofóbicas (10).

## 2. Sección experimental

Las síntesis de todos los materiales se llevaron a cabo por tratamiento hidrotérmico de geles que contenían  $TiCl_3$  en polvo como fuente de Ti(III) y N-metildiciclohexilamina (MCHA) como agente director de estructura. La preparación de los geles de síntesis, así como el llenado y el cierre de los autoclaves, se llevó a cabo en el interior de una bolsa de guantes bajo atmósfera inerte para evitar la oxidación de Ti(III) por el aire. El efecto producido sobre los materiales por la disminución del pH del gel se estudió añadiendo deliberadamente HCl 37 % p/p al gel. La incorporación de Si se realizó empleando tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de este heteroátomo, y preparándose geles tanto en medio acuoso como en medio bifásico, en este último caso según el procedimiento descrito anteriormente para materiales tipo SAPO (10). Las síntesis en medio bifásico conllevan la preparación en paralelo de la fase acuosa convencional y de la fase orgánica. Esta segunda fase contiene la fuente de silicio, hexanol (Hex) como disolvente orgánico y un surfactante (bromuro de cetiltrimetilamonio, CTABr) para hacer aumentar la superficie de contacto de las dos fases mediante la creación de microemulsiones. Tras el tratamiento hidrotérmico a la temperatura y durante el tiempo que se indican en la Tabla 1, los sólidos obtenidos se recuperaron de manera convencional, por filtración o centrifugación, lavado con agua desionizada y secado a temperatura ambiente. La Tabla 1 recoge, además, la composición molar de los geles de síntesis de los catalizadores, incluyendo el material Ti(III)APO-5 preparado a partir de un gel de pH aproximadamente neutro y en ausencia de Si, como se ha descrito en la bibliografía (3).

Las reacciones de oxidación catalítica se llevaron a cabo según el procedimiento descrito en las referencias (4) y (5), empleando ciclohexeno como sustrato y agua oxigenada como oxidante en condiciones anhidras.

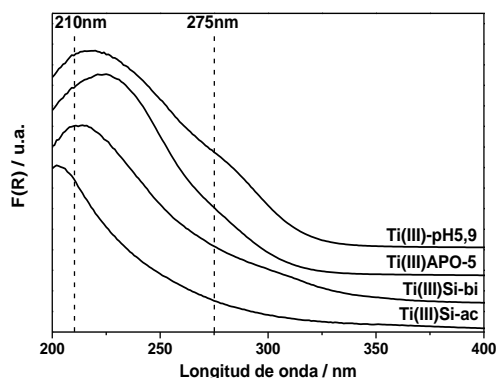
**Tabla 1.** Condiciones de síntesis de los catalizadores y contenido de Ti y Si en el sólido final.

Catalizador	Composición molar de gel	$T$ (°C)	t (h)	mol Ti <sup>a</sup>	mol Si <sup>a</sup>
Ti(III)APO-5	0,99Al: 1,0P: 0,01Ti(III): 0,8MCHA: 25H <sub>2</sub> O	175	4	0,009	
Ti(III)-pH5,9	0,99Al: 1,0P: 0,01Ti(III): 0,8MCHA: 25H <sub>2</sub> O: 0,4HCl	175	4	0,024	
Ti(III)Si-ac	0,99Al: 0,8P: 0,01Ti(III): 0,2Si: 0,8MCHA: 25H <sub>2</sub> O	175	48	0,007	0,278
Ti(III)Si-bi	0,99Al: 0,8P: 0,01Ti(III): 0,2Si: 0,8MCHA: 2,2Hex: 0,036 CTABr: 25H <sub>2</sub> O	175	48	0,010	0,242

<sup>a</sup> moles de Ti y Si expresados de tal modo que Ti+Si+Al+P=2, correspondiendo con la fórmula general T<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

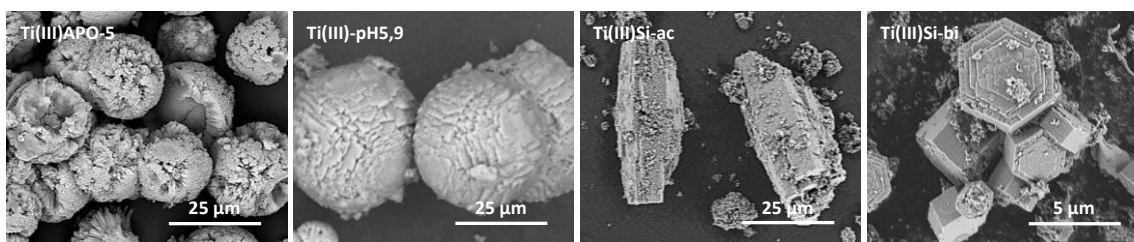
### 3. Resultados y discusión

De acuerdo a los difractogramas de rayos X (no mostrados), todos los materiales presentaron estructura de AlPO-5 como única fase cristalina. El contenido final de Ti y Si en los sólidos obtenidos, determinado por análisis químico, se recoge en la Tabla 1. El contenido de Ti en la muestra Ti(III)-pH5,9 es excepcionalmente más alto que en las demás. En la Figura 1 se representa la región UV de los espectros de UV-visible por reflectancia difusa de las muestras calcinadas. La presencia de Si desplaza el máximo de la banda más intensa hacia longitudes de onda menores, especialmente en la muestra Ti(III)Si-ac que según los resultados de análisis químico tiene una mayor relación Si/Ti (Tabla 1), asemejándose al espectro típico de Ti-zeolitas libres de Al (7), lo que induce a pensar en la presencia de un entorno de coordinación de Ti parcialmente silíceo. Por otra parte, la segunda contribución en torno a 275 nm, asignada a especies Ti-O-Ti, indeseadas en Ti-zeolitas para propósitos de catálisis (11), se intensifica con la disminución de pH en el gel de síntesis, al contrario de lo esperado por la mayor estabilización de los iones Ti(III) que tendría lugar a ese menor pH. Probablemente, este resultado sea consecuencia del mayor contenido de Ti en el sólido resultante (Tabla 1), lo que aumentaría la probabilidad de encontrar átomos de Ti vecinos. Sin embargo, cabe destacar que esta contribución es considerablemente menos significativa en las muestras que contienen Si.



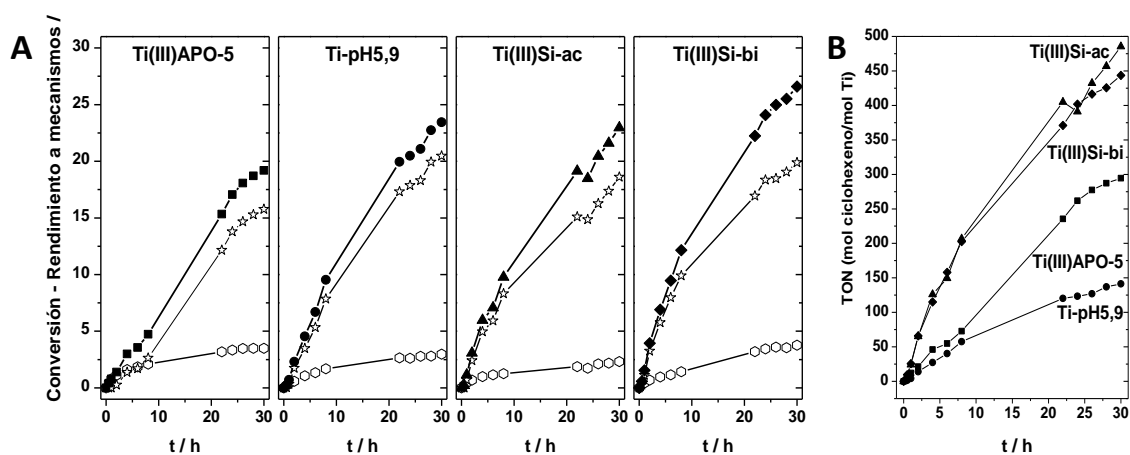
**Figura 1.** Región UV del espectro de UV-visible por reflectancia difusa de las muestras calcinadas

La morfología y tamaño de los cristales fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (Figura 2). Tanto la adición de HCl como de Si en medio acuoso a los geles de síntesis conduce a cristales de mayor tamaño que los formados en la muestra Ti(III)APO-5 original. Por el contrario, es destacable la disminución de tamaño cuando el Si se introduce en medio bifásico, obteniéndose cristales de dimensiones inferiores a 5  $\mu\text{m}$ .



**Figura 2.** Micrografías electrónicas de barrido de los catalizadores indicados.

La Figura 3A muestra la actividad catalítica de los materiales en la reacción de oxidación de ciclohexeno con  $H_2O_2$  en condiciones anhidras. La conversión global se incrementa en los tres materiales preparados bajo condiciones de síntesis modificadas, destacando el material Ti(III)Si-bi, de menor tamaño de cristal, lo que en principio facilita la difusión de las moléculas de reactivos. En todos los casos, se obtienen como productos mayoritarios de reacción los resultantes de la oxidación alílica. Las actividades por centro de Ti (TON) mostradas en la Figura 3B alcanzan los valores más altos con los catalizadores obtenidos por la adición de Si al gel tanto en medio acuoso como en medio bifásico. Sin embargo, la acidificación del gel conduce a un material con una actividad por centro de Ti significativamente menor, en concordancia con su mayor contribución en torno a 275 nm en el espectro de UV-visible así como su considerable tamaño de cristal.



**Figura 3.** A) Cinética de la conversión global (símbolos llenos) de los catalizadores Ti(III)APO-5 (cuadrados), Ti(III)-pH5,9 (círculos), Ti(III)Si-ac (triángulos) y Ti(III)Si-bi (rombos). Rendimiento a los productos de los dos mecanismos de reacción (símbolos vacíos): epoxidación (hexágonos) oxidación alílica (estrellas). B) Evolución del TON (moles ciclohexeno convertido/moles Ti) con el tiempo de reacción.

#### 4. Conclusiones

Una modificación racional de las condiciones de síntesis de los materiales Ti(III)APO-5 permite mejorar su actividad catalítica en la oxidación de ciclohexeno con agua oxigenada en condiciones anhidras. Mientras que la disminución del pH del gel de partida lo hace a costa de una incorporación de Ti más alta para un contenido de Ti dado, la introducción de Si genera centros de Ti catalíticamente más activos que los obtenidos en su ausencia. De acuerdo con el desplazamiento de la banda más intensa en los espectros de UV-visible hacia menores longitudes de onda y la atenuación de la segunda contribución a 275 nm, cabe pensar que la introducción de Si da lugar a entornos de Ti parcialmente silíceos, asemejándose a los centros activos de Ti-zeolitas y mejorando así su comportamiento catalítico.

#### 5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de este trabajo al MINECO (MAT-2012-31127). A. Alfayate agradece al CSIC la concesión de una beca de doctorado JAE-Predoc.

#### 6. Referencias

1. B. Notari, *Advances in Catalysis* **41**, 253, (1996).
2. C. Perego, A. Carati, P. Ingallina, M.A. Mantegazza, G. Bellussi, *Applied Catalysis A: General* **221**, 63, (2001).
3. A. Alfayate, M. Sánchez-Sánchez, J. Pérez-Pariente, ES Patent, 46pp., PCT/ES2012/070436, (2011).
4. A. Alfayate, C. Márquez-Álvarez, M. Grande-Casas, B. Bernardo-Maestro, M. Sánchez-Sánchez, J. Pérez-Pariente, *Catalysis Today* **213**, 211, (2013).
5. A. Alfayate, C. Márquez-Álvarez, M. Grande-Casas, M. Sánchez-Sánchez, J. Pérez-Pariente, *Catalysis Today*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.034>, (2013).
6. M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*, (1974).
7. T. Blasco, M.A. Cambor, A. Corma, P. Esteve, J.M. Guil, A. Martínez, J.A. Perdigón-Melón, S. Valencia, *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 75, (1998).
8. A. Corma, M. Domine, J.A. Gaona, J.L. Jorda, M.T. Navarro, F. Rey, J. Pérez-Pariente, J. Tsuji, B. McCulloch, L.T. Nemeth, *Chemical Communications*, 2211, (1998).
9. A. Tuel, *Zeolites* **15**, 228, (1995).
10. M.J. Franco, A. Mifsud, J. Perez-Pariente, *Zeolites* **15**, 117, (1995).
11. B. Notari, in *Innovation in zeolite materials science*, (Elsevier, 1988), vol. 37, pp. 413-425.