

Comparación de la actividad catalítica de Ti-MCM-41 y Ti-BETA en la epoxidación de limoneno

*Jairo Antonio Cubillos Lobo, Lina María González Rodríguez y Consuelo Montes de Correa**

(Recibido el 1º. de octubre 2001)

Resumen

Se sintetizaron Ti-MCM-41 y Ti-BETA y su actividad catalítica de ambos materiales se comparó en la epoxidación de limoneno, utilizando peróxido de hidrógeno (H₂O₂) como agente oxidante. Se encontró que un tiempo igual o superior a tres días de calentamiento a 100 °C es suficiente para obtener la fase hexagonal MCM-41, pero cuando se calienta diez días, a 100 °C la fase mesoporosa, disminuye. Por otro lado, el aumento de titanio (Ti) en el gel de síntesis disminuye el rendimiento de dicha fase. Los análisis espectroscópicos en la región UV-VIS e IR revelaron que en ambos materiales el Ti se encuentra coordinado en un ambiente químico tetraedral. Las micrografías de alta resolución (SEM), de Ti-MCM-41, indican que la morfología cambia con la carga de Ti. El Ti-MCM-41 fue más activo (conversión 25%) que el Ti-BETA (conversión 5%) para la epoxidación de limoneno, aunque la selectividad del Ti-BETA (60%) es comparable a la del material Ti-MCM-41 sintetizado con mayor carga de Ti.

----- *Palabras clave:* Ti-MCM-41, Ti-BETA, limoneno, epoxidación.

Epoxidation of limonene over Ti-MCM-41 and Ti-BETA

Abstract

Ti-MCM-41 and Ti-BETA were synthesized and evaluated in the epoxidation of limonene, using hydrogen peroxide as oxidant. The characteristic hexagonal phase of Ti-MCM-41 was obtained by heating the precursor gel during three days at 100 °C. Further heating up to ten days leads to a decrease of this phase. The increase of Ti in the synthesis gel also decreases that phase. UV-VIS and FTIR spectroscopy indicates that Ti was incorporated in the lattice

* Grupo Catálisis Ambiental. Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia. catal@jaibana.udea.edu.co y cmontes@carios.udea.edu.co.

of Ti-MCM-41, as well as, in Ti-BETA. SEM micrographs of Ti-MCM-41 show that the morphology changes with the Ti loading. Ti-MCM-41 was most active than Ti-BETA for limonene epoxidation even though both show high selectivity to epoxides.

----- *Key words:* Ti-MCM-41, Ti-BETA, limonene, epoxidation.

Introducción

Cada vez crece el interés por el desarrollo de materiales heterogéneos que sean eficientes y selectivos para la obtención de productos de alto valor agregado [1]. Esto permitiría diseñar procesos continuos, los cuales son ventajosos desde el punto de vista económico [2]. Las mallas moleculares se han convertido en los soportes más deseados para la inmovilización de especies activas [3], dado que las especies incorporadas presentan mayor estabilidad en la matriz del sólido, cuando se usan en diferentes procesos.

Se ha demostrado que el titanio silicalita (TS-1), con estructura AFI, es muy útil para catalizar varias reacciones donde las moléculas por tratar son sencillas [4]. De esta manera se han realizado oxidaciones de alcanos, alcoholes, aldehídos y cetonas, epoxidaciones de alquenos, hidroxilación de aromáticos, hidrogenación de alquenos, y amoximación de aldehídos y cetonas, entre otras. Todas ellas bajo condiciones suaves y en fase líquida [5].

Sin embargo, la transformación de moléculas voluminosas es necesaria para la obtención de productos de alta demanda y gran valor agregado [6]. En este caso TS-1, no resulta conveniente, por consideraciones estéricas [6] ya que sólo se pueden procesar moléculas con diámetros cinéticos menores de 0,55 nm.

La imposibilidad de tratar moléculas más voluminosas con TS-1, condujo a la utilización de materiales con cavidades y tamaños de poro más grandes. En 1991 Beck *et al.* [7] reportaron por primera vez un nuevo grupo de silicatos y aluminosilicatos mesoporosos con una amplia distribución de tamaño (2,5 a 10 nm) y con estructura bien definida. Estos materiales se denominaron M41S. Un miembro representativo de tal estructura la MCM-41, cuyo sistema mesoporoso corresponde a un arreglo hexagonal [7, 8]. Posteriormente, Corma *et al.* [9] reportaron la introducción de titanio (Ti) en la MCM-41 (Ti-MCM-41). Desde entonces se han realizado muchos estudios de caracterización físicoquímicos para explicar la influencia de la

introducción de Ti, así como otras variables de síntesis, tales como: concentración y naturaleza de la fuente de Ti, concentración y naturaleza del agente surfactante, composición del gel precursor, temperatura y tiempo de cristalización. El objetivo ha sido determinar los efectos provocados sobre: la fase hexagonal (MCM-41), distribución y tamaño de poro, área superficial y morfología [9]. Además de las anteriores propiedades físicas, cobra interés establecer el ambiente químico que rodea los átomos de Ti, para lo cual se usan técnicas espectroscópicas: espectroscopia de infrarrojo con transformada de fourier (FT-IR) y espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) [10]. Este tipo de estudios es útil para explicar la actividad química de Ti-MCM-41 en procesos de epoxidación. Para el caso de la TS-1 se ha establecido que los átomos de titanio coordinados tetraédricamente mediante enlaces con grupos siloxi (Si-O) y distribuidos homogéneamente en la matriz de la silicalita, son los responsables de la buena actividad catalítica en reacciones de oxidación, cuando se emplea como agente oxidante peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30% acuoso) [11].

Cambor y col. [12] reportan la incorporación de Ti en la zeolita BETA (7,6-6,4 Å). Sin embargo, los resultados de actividad catalítica en procesos de epoxidación han sido deficientes [13]. Esto se ha atribuido a la presencia de aluminio (Al), el cual reduce el carácter hidrofóbico y conduce a la aparición de sitios ácidos. Debido a que ambos factores son negativos para procesos de epoxidación [14] se ha motivado la síntesis de Ti-BETA libre de Al. Prasad *et al.* reportaron [15] la obtención de Ti-BETA libre de Al por el método del gel seco (Dry-Gel Conversion, DGC). Este material fue muy activo en la epoxidación de ciclohexeno con H_2O_2 acuoso, aunque la cristalinidad de dicho material fue del 80%.

Para la oxidación de moléculas sencillas, la actividad química de Ti-MCM-41 y Ti-BETA libre de Al es menor con respecto a TS-1 [9, 14]. Estas diferencias en el comportamiento catalítico se deben a la presencia de defectos estructurales asociados con los grupos silanol (SiOH),

situados en la superficie catalítica. Estos grupos desarrollan sitios fuertes de adsorción que a la vez son de carácter ácido [14, 15]. Cuando se trabaja con agentes oxidantes acuosos como H_2O_2 y solventes polares (alcoholes de bajo peso molecular), se bloquean los sitios activos de Ti debido a que su superficie catalítica, adsorbe preferiblemente moléculas polares (comportamiento hidrofílico). Por otro lado, las condiciones de acidez del medio de reacción son desfavorables a la estabilidad del epóxido, lo cual, se traduce en una baja selectividad [15].

Se espera que los materiales Ti-MCM-41 y Ti-BETA sean más efectivos que TS-1 para moléculas más complejas, debido a su mayor tamaño de poro. Con el fin de suprimir el efecto de los grupos SiOH se ha propuesto emplear agentes oxidantes orgánicos como terbutil hidroperóxido (TBHP) [16]. Sin embargo, el empleo de H_2O_2 , es preferible, debido a múltiples ventajas, que están asociadas con su bajo costo, fácil manejo y mínimo impacto ambiental [17]. Por otro lado, aunque la sililación produce materiales más selectivos, la conversión se disminuye, resultando una eficiencia casi similar al material no tratado [17].

En este artículo, se reporta la síntesis y caracterización de Ti-MCM-41 y Ti-BETA libre de Al, por el método DGC con distintas cargas de Ti. Para la caracterización fisicoquímica se empleó: análisis de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (FT-IR), espectroscopia en la región ultravioleta visible (UV-Vis) y microscopía electrónica de alta resolución (SEM). Los mejores materiales se ensayaron en la epoxidación de limoneno con H_2O_2 . La figura 1 muestra la reacción de epoxidación (reacción deseada) y la reacción consecutiva de hidrólisis del epóxido (reacción no deseada).

Sección experimental

Síntesis de los catalizadores

Para la síntesis de Ti-MCM-41 y Ti-BETA sin Al, se empleó como fuente de Ti tetraetóxido de

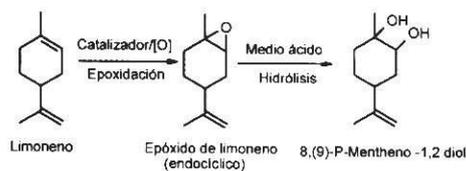


Figura 1 Reacciones de epoxidación del limoneno y reacción de hidrólisis del epóxido de limoneno

titanio ($Ti(OC_2H_5)_4$) 60% en etanol seco, marca ALDRICH. Como fuente de silicio se utilizó sílice precipitada ($SiO_2 \cdot 0,0572 H_2O$) obtenida en el laboratorio mediante neutralización del metasilicato de sodio pentahidratado ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) con ácido clorhídrico (HCl) [15]. Como fuente de sodio, hidróxido de sodio (NaOH) 98% de pureza, marca CARLO ERBA y fluoruro de sodio (NaF) 99% de pureza, marca CARLO ERBA. Como agentes estructurantes se emplearon: una solución de bromuro de dodecil trimetil amonio (DoDTABr) al 98% de pureza (ALDRICH) para Ti-MCM-41 e hidróxido de tetraetil amonio (TEAOH) 20% en H_2O (ACROS) para Ti-BETA.

Síntesis de Ti-MCM-41

El procedimiento de síntesis fue el siguiente [9]:

- Se disolvieron 1,38 g de $SiO_2 \cdot 0,0572 H_2O$ en 10,15 g de H_2O en un recipiente de propileno a temperatura ambiente y la solución se mantuvo una hora bajo agitación magnética (solución A).
- Por otro lado se disolvieron 12,6 g de bromuro de DoDTMABr en 37,8 g de H_2O (solución B).
- Se llevan 0,88 g de $Ti(OC_2H_5)_4$ 60% en etanol seco a un recipiente de teflón, se adiciona gota a gota y bajo agitación vigorosa 18,52 g de TEOH 20% en H_2O . Se debe evitar en esta parte la formación de espuma. La solución resultante se agita 1 hora. Cumplido este tiempo se adiciona la solución A y el sistema

resultante se deja en agitación una hora más. Luego se agrega la solución B a la solución anterior en forma lenta, de tal manera que se evite la formación de espuma. La mezcla resultante se agita por espacio de dos horas adicionales.

- Por último, se adiciona 6,30 g de $\text{SiO}_2 \cdot 0,0572 \text{H}_2\text{O}$ y se agita continuamente durante toda la noche a temperatura ambiente con el recipiente cerrado. El gel obtenido presenta la siguiente composición química: $\text{SiO}_2:0,01 \text{TiO}_2:0,62 \text{DoDTMABr}:0,28 \text{TEOH}:35 \text{H}_2\text{O}$.
- El gel resultante se lleva a una autoclave de acero inoxidable revestida con teflón y se calienta a 100 °C.
- El sólido se recupera por filtración, se lava varias veces con agua desionizada y se seca a temperatura ambiente. Luego se calcina utilizando 100 ml/min de helio usando el siguiente programa de temperatura: calentamiento desde temperatura ambiente a 1 °C/min hasta 120 °C, se deja el sistema dos horas a esta temperatura y luego, se calienta a la misma velocidad hasta 540 °C. Alcanzada dicha temperatura se suspende el flujo de helio y se cambia por aire. La calcinación se continúa durante seis horas más. Por último, se enfría hasta temperatura ambiente en presencia de helio.
- Con el procedimiento anterior se obtuvieron muestras a uno, dos, tres, cuatro, cinco, y diez días de calentamiento con un contenido de titanio en el gel de síntesis de $\text{Si}/\text{Ti} = 30$. También se prepararon otras muestras con $\text{Si}/\text{Ti} = 5$ y 20; obtenidas a cinco días de calentamiento. Las muestras se designan utilizando la siguiente convención: el primer número se refiere a la concentración de Ti en el gel precursor dado como la relación Si/Ti y el segundo corresponde al tiempo de cristalización. Por ejemplo TM-30-5, significa que esta muestra fue sintetizada con una relación $\text{Si}/\text{Ti} = 30$ y cinco días de cristalización.

Síntesis de Ti-BETA libre de Al

Ti-BETA se obtuvo a partir de modificaciones hechas al método propuesto por Prasad *et al.* [15]. El procedimiento utilizado fue el siguiente:

- En un recipiente de teflón se disuelven las cantidades requeridas de $\text{SiO}_2 \cdot 0,0572 \text{H}_2\text{O}$, NaOH, NaF y TEAOH en 15 ml de agua desionizada (solución A).
- Por otro lado, se mezcla 1,0 ml de H_2O , 1,0 ml de H_2O_2 con la cantidad calculada de $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ al 60% en etanol. La mezcla así obtenida se mantuvo bajo agitación magnética durante dos horas (solución B).
- Se agrega lentamente la solución B a la A y la mezcla obtenida se homogeneiza, durante una hora y media. Luego se calienta el sistema a 80 °C, manteniendo agitación continua hasta obtener un gel seco.
- El gel seco se introduce en una autoclave especial en donde se adicionan 5 ml de agua como fuente de vapor. La composición molar del gel seco es: $\text{SiO}_2:0,02 \text{TiO}_2:0,1 \text{NaOH}:0,1 \text{NaF}:0,44 \text{TEAOH}$.
- El sistema anterior se calentó a 140 °C durante dos días.
- El sólido obtenido se recupera por filtración, se lava con suficiente agua destilada y se seca a temperatura ambiente. Esta muestra fue obtenida con un contenido de titanio en el gel de síntesis de $\text{Si}/\text{Ti} = 48$.
- Finalmente el agente estructurante se retira por calcinación, empleando para ello una rata de calentamiento de 1 °C/min hasta 520 °C en presencia de helio como gas inerte, luego se retira el flujo de helio y se adiciona aire como gas de calcinación, durante diez horas.

Pruebas de caracterización

La cristalinidad de Ti-BETA y la estructura mesoporosa de Ti-MCM-41 se analizaron por

difracción de rayos X (DRX), en un equipo Bruker AXS con radiación Cu-Ka a 40 kV y 30 mA. Los análisis por espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta visible se realizaron en un equipo Perkin Elmer Lambda usando sulfato de Bario (BaSO_4), como estándar. Los análisis de infrarrojo se realizaron en un equipo Perkin Elmer Spectrum GX. Las micrografías electrónicas de barrido (SEM), se obtuvieron en un equipo Philips XL-20. Para el estudio de actividad catalítica a 1,0 mmol de limoneno y 5,0 g de acetonitrilo, se adicionó 8,0 mmol de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30% en agua), finalmente se adicionó 40 mg de catalizador y la mezcla resultante se calentó a 70 °C. La concentración del peróxido de hidrógeno comercial se determinó por cerimetría [18]. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases con un detector de llama (FID), empleando una columna capilar DB-1, de 0,32 mm de diámetro y 50 m de longitud. Se utilizaron los estándares puros para determinar sus tiempos de retención. La cantidad de sustrato (limoneno) que reaccionó se tomó como la suma de las áreas de

todos los productos detectados. La cantidad inicial de sustrato se calculó como la suma de las áreas de todos los productos detectados y el sustrato que no reaccionó. La conversión se calculó en términos de porcentaje como la relación entre la cantidad de sustrato que reaccionó y la cantidad inicial de sustrato. La selectividad al epóxido se obtuvo como la relación entre el área del epóxido y la cantidad de sustrato que reaccionó, expresada en porcentaje.

Resultados y discusión

Análisis de difracción de rayos X

La figura 2 presenta los difractogramas para las muestras sintetizadas a uno, dos, tres, cuatro, cinco y diez días de cristalización. En todas las muestras se presenta un pico correspondiente a la reflexión en el plano (100), el cual varía entre $2,6 \leq 2\theta \leq 3,0$. La aparición de este pico no es suficiente para asociarlo con una estructura hexagonal ordenada [19]. Se ha establecido, que la aparición de otros picos de menor intensidad,

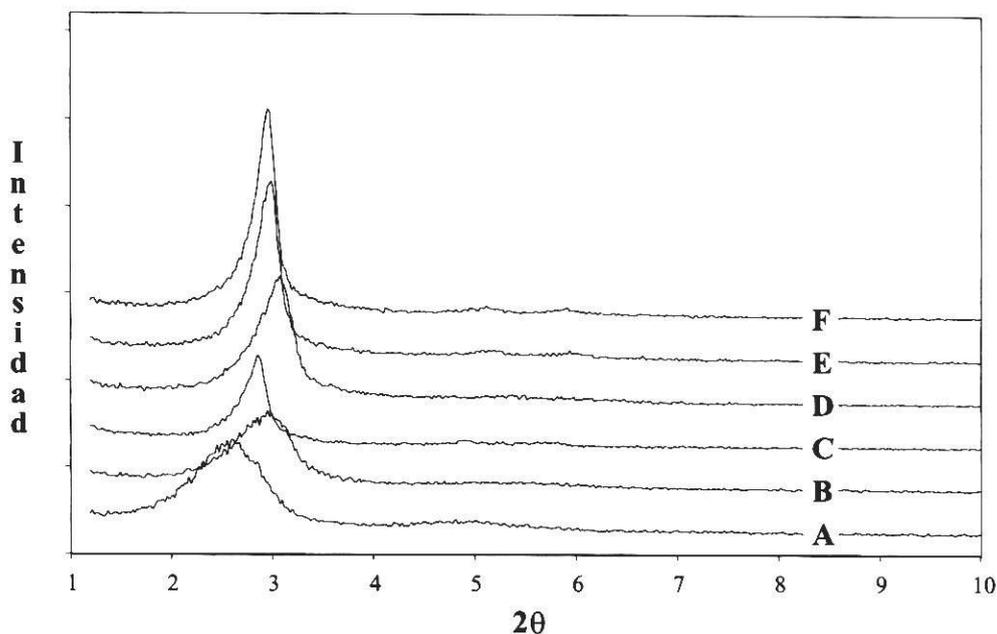


Figura 2 Difractogramas de rayos X para Ti-MCM-41, obtenidas a diferentes tiempos de calentamiento para una relación Si/Ti = 30. **A:** 1 día; **B:** 2 días; **C:** 10 días; **D:** 3 días; **E:** 4 días; **F:** 5 días

correspondientes a las reflexiones en los planos (110), (200) y (210) ubicados en el intervalo $4,0 \leq 2\theta \leq 6,0$, aseguran la obtención de la fase MCM-41 [19]. En esta parte las muestras obtenidas con menos de tres días carecen de dichos picos. Lo anterior indica, que con el método de síntesis utilizado aquí, la formación de la fase MCM-41 se efectúa después de tres días de calentamiento a 100 °C. Por otro lado, se nota un aumento del primer pico hasta los cinco días, excepto la muestra obtenida a los tres días. Para tiempos muy grandes (diez días), se observa gran disminución de dicho pico. Los anteriores resultados sugieren que el mejor tiempo de síntesis para Ti-MCM-41 es cinco días.

La figura 3 muestra el efecto de la carga de titanio en el gel precursor ($\text{Si/Ti} = 5, 20 \text{ y } 30$) sobre la estructura mesoporosa. Al igual que en la figura 2 todas las muestras presentan el pico correspondiente a la reflexión del plano (100). Se puede observar que a medida que aumenta el

contenido de Ti, la intensidad de dicho pico disminuye y los otros picos no aparecen. Un comportamiento similar reportaron Marchese *et al.* [20] en muestras de Ti-MCM-41 obtenidas por el método de inserción atómica ("grafting"). Varios autores [10, 21] han relacionado este comportamiento con la diferencia de los tamaños atómicos entre Ti y Si, lo mismo que la longitud y ángulo de enlaces de estos átomos con el oxígeno (Si-O y Ti-O).

La figura 4 muestra el difractograma patrón del silicato BETA (polimorfo A) [22]. Por otro lado, la figura 5 muestra el difractograma obtenido para la muestra Ti-BETA libre de Al. Estos difractogramas son diferentes a excepción de un pico ancho alrededor de $7,8^\circ$. Lo anterior se debe a que la muestra sintetizada es una mezcla de los polimorfos A y B, del silicato BETA. Por lo tanto, el pico a $7,8^\circ$, es un indicio en la obtención de la fase BETA.

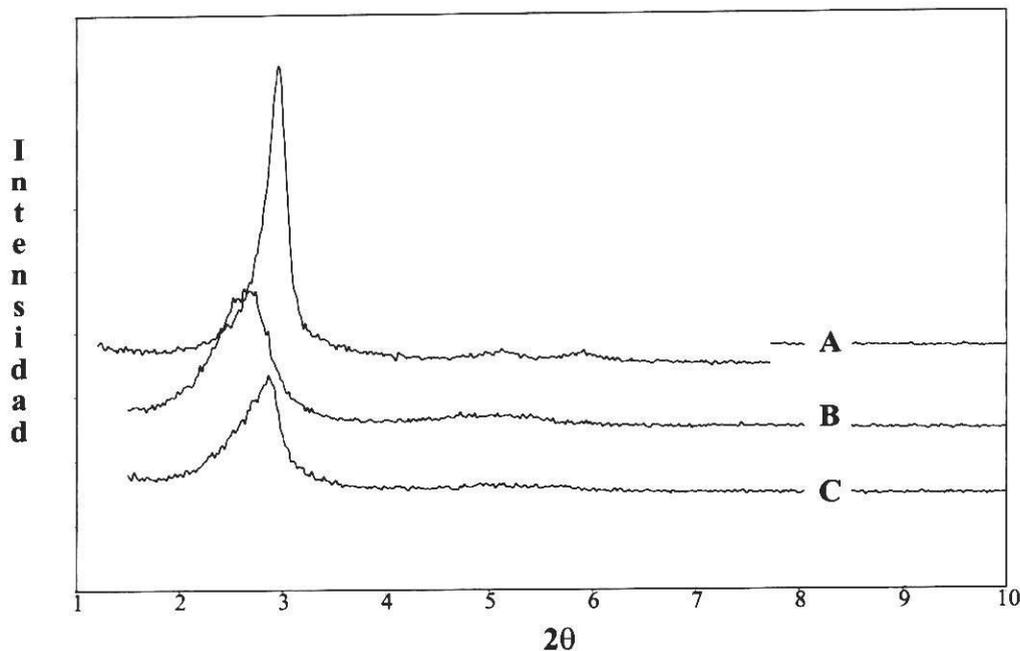


Figura 3 Difractograma de rayos X para Ti-MCM-41, sintetizada con diferentes contenidos de Ti en el gel de síntesis (Si/Ti). **A:** 30; **B:** 20; **C:** 5

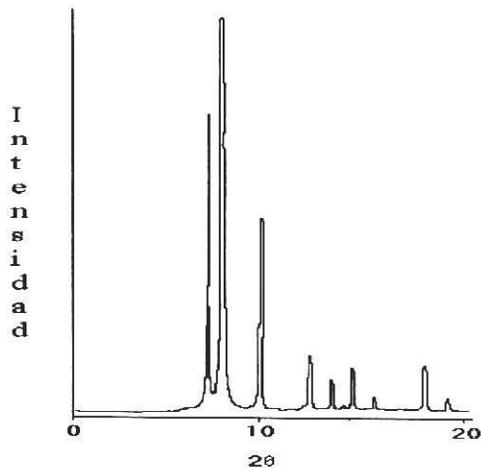


Figura 4 Difractograma de rayos X del silicato BETA (polimorfo A) [22]

Análisis espectroscópico en la región ultravioleta visible (UV-Vis)

Este tipo de análisis es útil para obtener información acerca del estado de coordinación de los sitios de Ti [20]. La figura 6 muestra los espectros de reflectancia difusa para las muestras Ti-MCM-41 obtenidas a distintos tiempos. Todas las muestras de Ti-MCM-41 presentan una

banda centrada alrededor de 230 nm. Esta banda ha sido reportada [20] como característica de la incorporación de átomos de Ti aislados y coordinados tetrahedralmente. Para el caso de Ti-BETA (ver figura 7) se obtiene una banda más inclinada a 215 nm, que se ha atribuido a la presencia de átomos de titanio incorporados en la estructura tipo BEA [23].

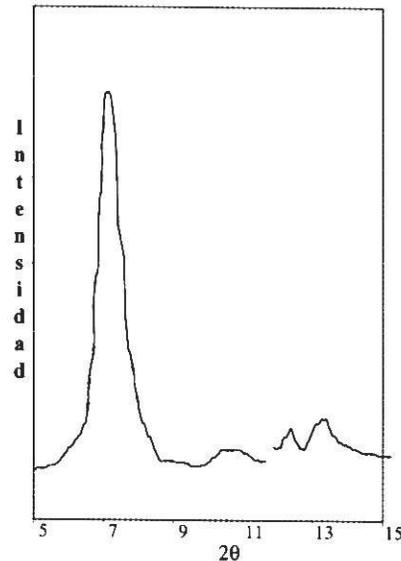


Figura 5 Difractograma de rayos X del silicato Ti-BETA, dos días

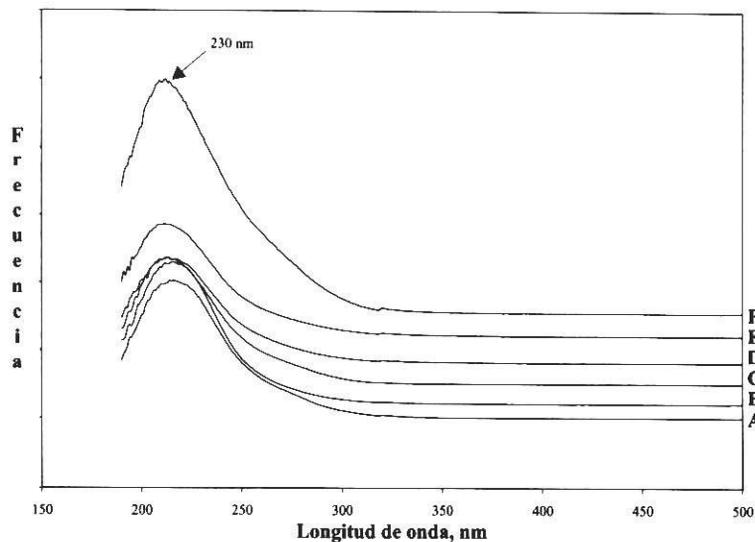


Figura 6 Espectros UV-Vis para Ti-MCM-41, obtenida a distintos días de calentamiento. **A:** 1 día; **B:** 2 días; **C:** 3 días; **D:** 4 días; **E:** 5 días; **F:** 10 días

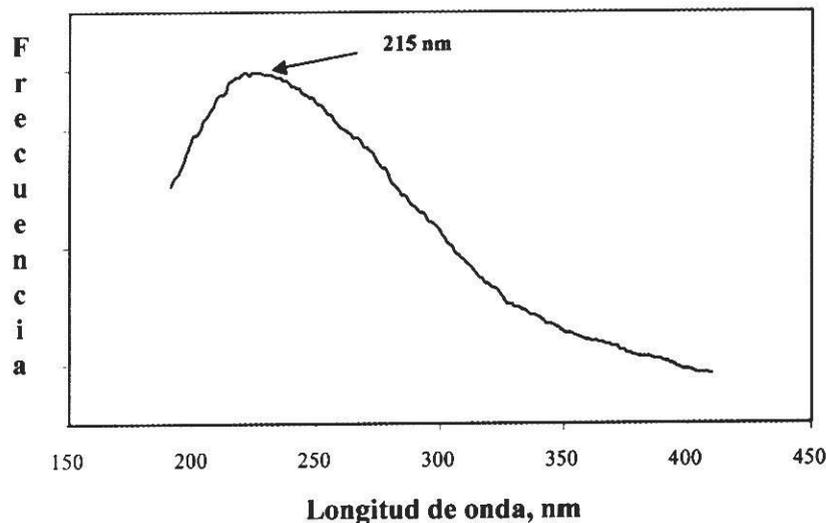


Figura 7 Espectro UV-Vis para Ti-BETA

Análisis espectroscópico en la región infrarroja (FT-IR)

La figura 8 presenta el espectro obtenido para las muestras TM-30-5 y TM-5-5. En ambos casos la presencia de una banda centrada alrededor de 960 cm^{-1} , la que se ha atribuido [23] a la vibración de estiramiento asimétrico de Si-O, polarizado al grupo Ti = O correspondiente al

titanio presente en la estructura zeolítica o al SiOH en mallas moleculares con muchos defectos estructurales.

Con respecto a la influencia de la carga de Ti, una inspección de los dos espectros nos indica que la banda considerada se encuentra más definida para el caso de la muestra con menor contenido de Ti. Algunos autores [20, 24] han

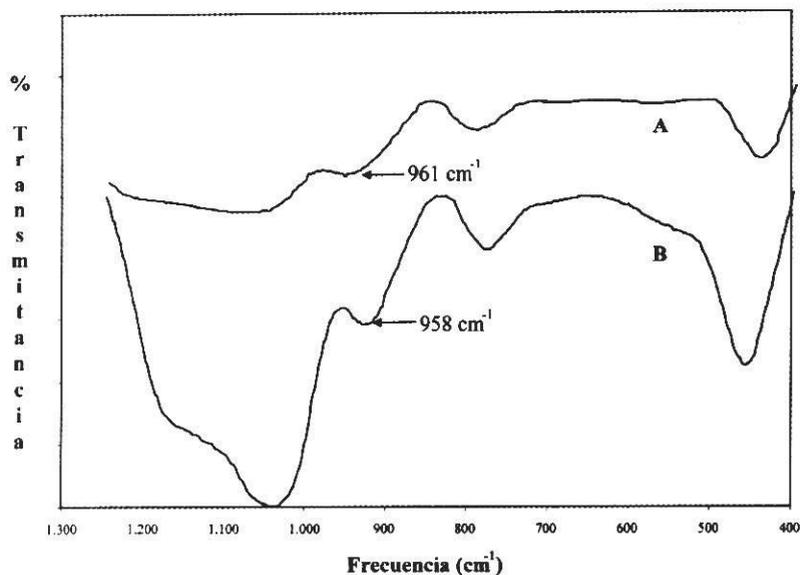


Figura 8 Espectros de FT-IR. A: TM-5-5; B: TM-30-5

asociado estas diferencias a la disminución de especies de Ti que se encuentran en coordinación tetraédrica.

La figura 9 muestra el espectro FT-IR para Ti-BETA. Se puede observar que la banda asignada para el Ti estructural (960 cm^{-1}), es relativamente débil. Esto sugiere que en dicha muestra el Ti incorporado en la estructura es poco.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la figura 10 se presenta, las micrografías electrónicas de barrido para TM-30-5 y TM-5-5. Al respecto se ha reportado [25] que la morfología de MCM-41 corresponde a partículas irregulares no definidas, tal como aparece para TM-30-5. Sin embargo, TM-5-5 presenta partículas más pequeñas con una morfología mucho menos

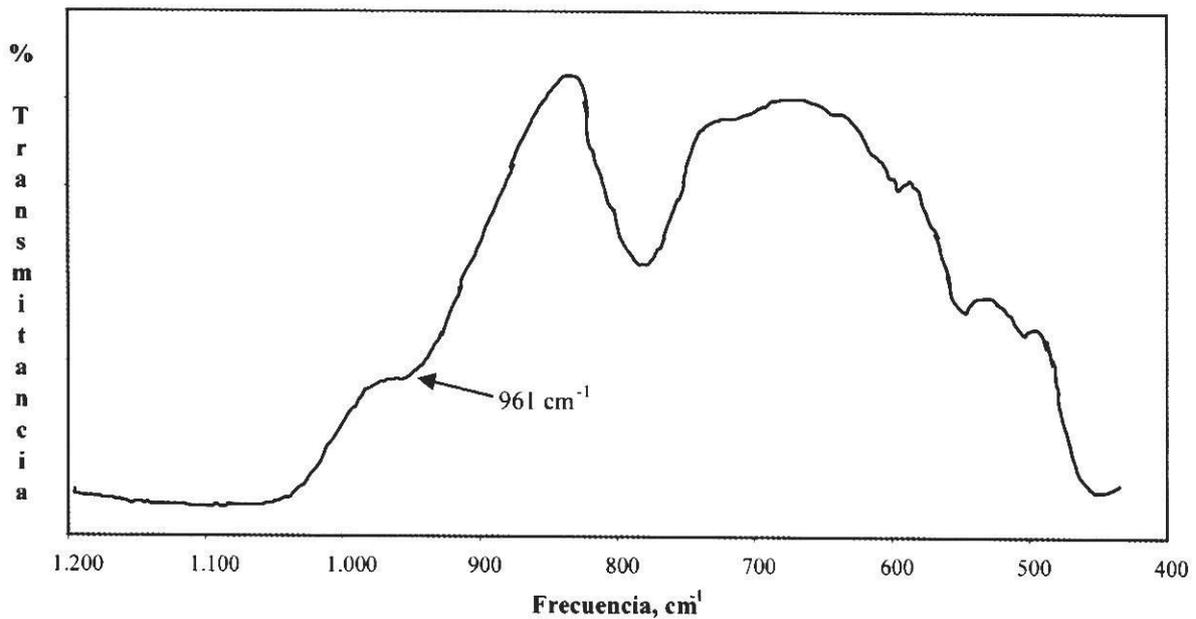


Figura 9 Espectro FT-IR para Ti-Beta

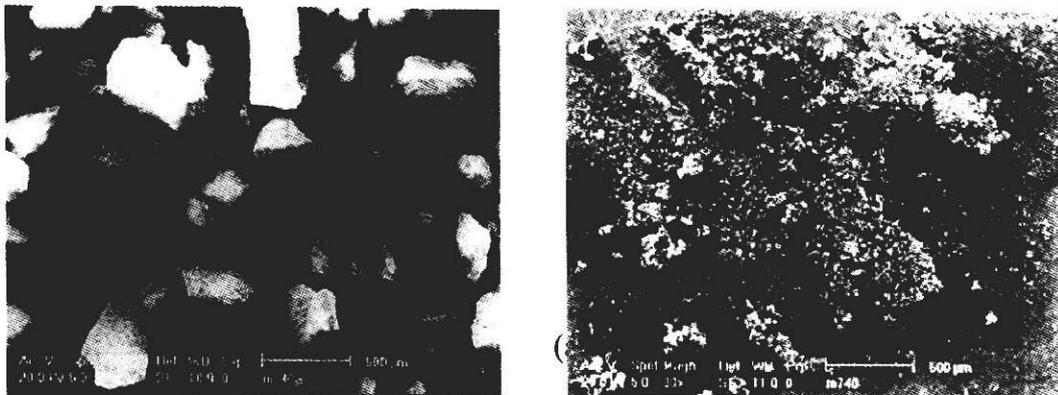


Figura 10 Imágenes SEM para Ti-MCM-41. a: TM-30-5 y b: TM-5-5 (500 μm, 30X)

definida. Lo anterior confirma que el aumento de titanio en el gel precursor conduce a la obtención de un material más desordenado.

Ensayos catalíticos

Los resultados de actividad catalítica para TM-30-5, TM-5-5 y Ti-BETA se muestran en la figura 11. En ausencia de catalizador la conversión alcanzada es similar a la encontrada para Ti-BETA (5%). Este pobre desempeño catalítico de Ti-BETA se puede relacionar con un bajo número de sitios activos de Ti, debido a que la banda ubicada a 960 cm^{-1} en su espectro infrarrojo es muy débil con respecto a las muestras de Ti-MCM-41 (TM-30-5 y TM-5-5).

Para las muestras de Ti-MCM-41 se puede ver que tanto la conversión como la selectividad de TM-30-5 superan los correspondientes valores de TM-5-5. Los anteriores resultados de caracterización mostraron que el aumento de Ti en el gel precursor produce un detrimento en la estructura de la MCM-41. Este detrimento también se traduce en una reducción de su actividad. En la figura 10 se observa que se obtiene mayor

selectividad en ausencia de catalizador. Al respecto, la disminución de la selectividad en los materiales con Ti (Ti-BETA, TM-5-5 y TM-30-5) se atribuye a reacciones consecutivas de hidrólisis catalizadas por sitios ácidos Lewis asociados al Ti [26] (ver figura 1).

Conclusiones

Los procedimientos de síntesis utilizados condujeron a la obtención de Ti-MCM-41 y Ti-BETA con Ti incorporado en la estructura de dichos materiales. La fase mesoporosa Ti-MCM-41 más ordenada se obtuvo usando una relación Si/Ti = 30 en el gel de síntesis y cinco días de calentamiento a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. La fase cristalina BEA se obtuvo con una relación molar Si/Ti = 48 durante un tiempo de cristalización de cuarenta y ocho horas a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ti-MCM-41 (TM-30-5) mostró ser más activa que Ti-BETA en la epoxidación de limoneno obteniéndose una conversión de 25% y una selectividad de aproximadamente 60%. La acidez Lewis asociada a los átomos de Ti, disminuyen la selectividad hacia el epóxido de limoneno.

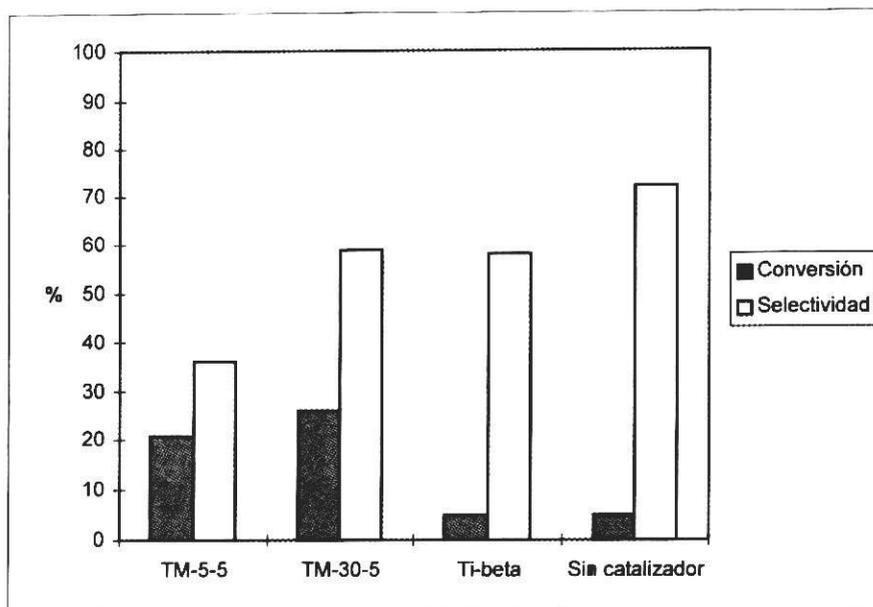


Figura 11 Actividad de Ti-Beta, TM-5-5 y TM-30-5. Condiciones de reacción: 1 mmol de limoneno, 8 mmol H_2O_2 (30%), 40 mg catalizador, 5 gr de MeCN, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 horas de reacción

Referencias bibliográficas

- Davis, M. E. "Zeolite-based catalysts for chemicals synthesis". En: *Microporous and mesoporous materials*. Vol. 21. Amsterdam. 1998. p. 173.
- Sheldon, R. A. *et al.* "Heterogeneous Catalytic Oxidation in the manufacture of fine chemicals". En: *Catalysis today*. Vol. 19. Amsterdam. 1994. p. 215.
- Holderich, W. *et al.* "The use of zeolites in the synthesis of fine and intermediate chemicals". En: *Catalysis today*. Vol. 37. Amsterdam. 1998. p. 353.
- Clark, J. H. *et al.* "Environmental Friendly catalytic methods". En: *Chem. Soc. Rev. New York*. 1996. p. 306.
- Sheldon, R. A. "Catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals, in New Developments in selective oxidation". En: *Stud. Surf. Sci. Catal., G. Centi and F. Tirifiro (Editors)*. New York. 1990.
- Butteworth, A. J. *et al.* *Environmental Friendly Catalysis of liquid phase organic reactions using chemicals modified mesoporous materials. 4 th international symposium on heterogenous catalysis*. September. 1996. p. 8.
- Beck, J. S. *et al.* "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism". En: *Nature*. Vol. 359. New Jersey. 1991. p. 710.
- Grun, M. "Novel Pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology". En: *Microporous and mesoporous materials*. Vol. 27. Amsterdam. 1999. p. 207.
- Blasco, T. *et al.* "Synthesis, characterization, and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures". En: *J. Catal.* Vol. 156. New York. 1995. p. 65.
- Tuel, A. "Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in the framework". En: *Microporous and mesoporous materials*. Vol. 27. Amsterdam. 1999. p. 187.
- Clerici, M. G. *et al.* "Epoxidation of lower olefins with hydrogen peroxide and titanium silicalite". En: *J. Catal.* Vol. 140. New York. 1993. p. 71.
- Blasco, T. *et al.* "Síntesis de la zeolita Ti-BETA y su aplicación catalítica en reacciones de oxidación de olefinas con H₂O₂". En: *XIV Simposio iberoamericano de catálisis*. 1994. p. 609.
- Blasco, T. *et al.* "Direct synthesis and Characterization of hydrofobic aluminium-free Ti-BETA zeolite". En: *J. Physical. Chemistry B*. Vol. 102 No. 1. New York. 1998. p. 75.
- Van der Waals, *et al.* "Synthesis and characterization of aluminium free zeolite Ti-BETA using di(cyclohexymethyl)dimethylamoniun as a new and selective template". En: *Microporous and mesoporous materials*. Vol. 25. Amsterdam. 1998. p. 43.
- Hari Prasad Rao, P. R. *et al.* "Synthesis of pure silica BETA an Al- free Ti-BETA using TEAOH and characterization". En: *12 th international zeolites conference*. Vol. 3. Baltimore. 1999. p. 1.515.
- Corma, A. "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis". En: *Chem. Rev.* Vol. 97. New York. 1997. p. 2.373.
- Dartt, C. B. *et al.* "Applications of zeolites to fine chemicals synthesis". En: *Catal. Today*. Vol. 19. Amsterdam. 1994. p. 154.
- Vogel, A. I. *Quantitative Inorganic Análisis*, 2th. ed. Longmans, London, 1964. p. 318.
- Ciesla, U. *et al.* "Ordered mesoporous materials". En: *Microporous and mesoporous materials*. Vol. 27. Amsterdam. 1999. p. 131.
- Marchesse, L. *et al.* "V. Structure-Functionality relationships of grafted Ti-MCM-41 silicas. Spectroscopy and catalytic studies". En: *Phys. Chem.* Vol. 19. New York. 1999. p. 585.
- Carati, A. *et al.* "Stability of Ti in MFI and BETA structure a comparative study". En: *Microporous and mesoporous materials*. Vol. 30. Amsterdam. 1999. p. 137.
- Treacy, M. M. J. *et al.* "Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites". En: *Zeolites*. Vol. 16. New York, 1996. p. 392.
- Jahn, S. L. *et al.* "Properties of [Ti,Al]-beta with different titanium content". En: *zeolites*. Vol. 19. New York, 1997. p. 416.
- Franke, O. *et al.* "New mesoporous titanosilicate molecular sieve". En: *Zeolites and related microporous materials*. Weitkamp, J., Karge, H., Holderich, W. (editors). Vol. 84. Amsterdam. 1994. p. 77.
- Tuel, A. *et al.* "Synthesis and catalytic properties of titanium-substituted silicoaluminophosphate TAPSO-5". En: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994. p. 1.667.
- Dusi, M. *et al.* "Epoxidation of functionalized olefins over solid catalysts". En: *Catal. Rev-Sci.Eng.* Vol. 42. New York. 2000. p. 213.