

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Catalizadores estudiados**

Se han estudiado tres grupos de catalizadores para la obtención selectiva de 2-feniletanol en la reacción de hidrogenación del óxido de estireno: catalizadores de Ni y Ni-MgO, catalizadores obtenidos a partir de precursores tipo hidrotalcita de Ni/Mg/Al y, catalizadores de Ni-Mordenita preparados a partir de NaMordenita intercambiada con níquel en fase líquida y en estado sólido. Las condiciones de preparación y caracterización se describirán ampliamente en los apartados 4.1, 4.2 y 4.3, para los precursores catalíticos y sus correspondientes catalizadores.

En este apartado se hará un resumen de los precursores y catalizadores estudiados así como de la nomenclatura utilizada para nombrarlos.

##### **3.1.1 Sistemas catalíticos de Ni y Ni-MgO**

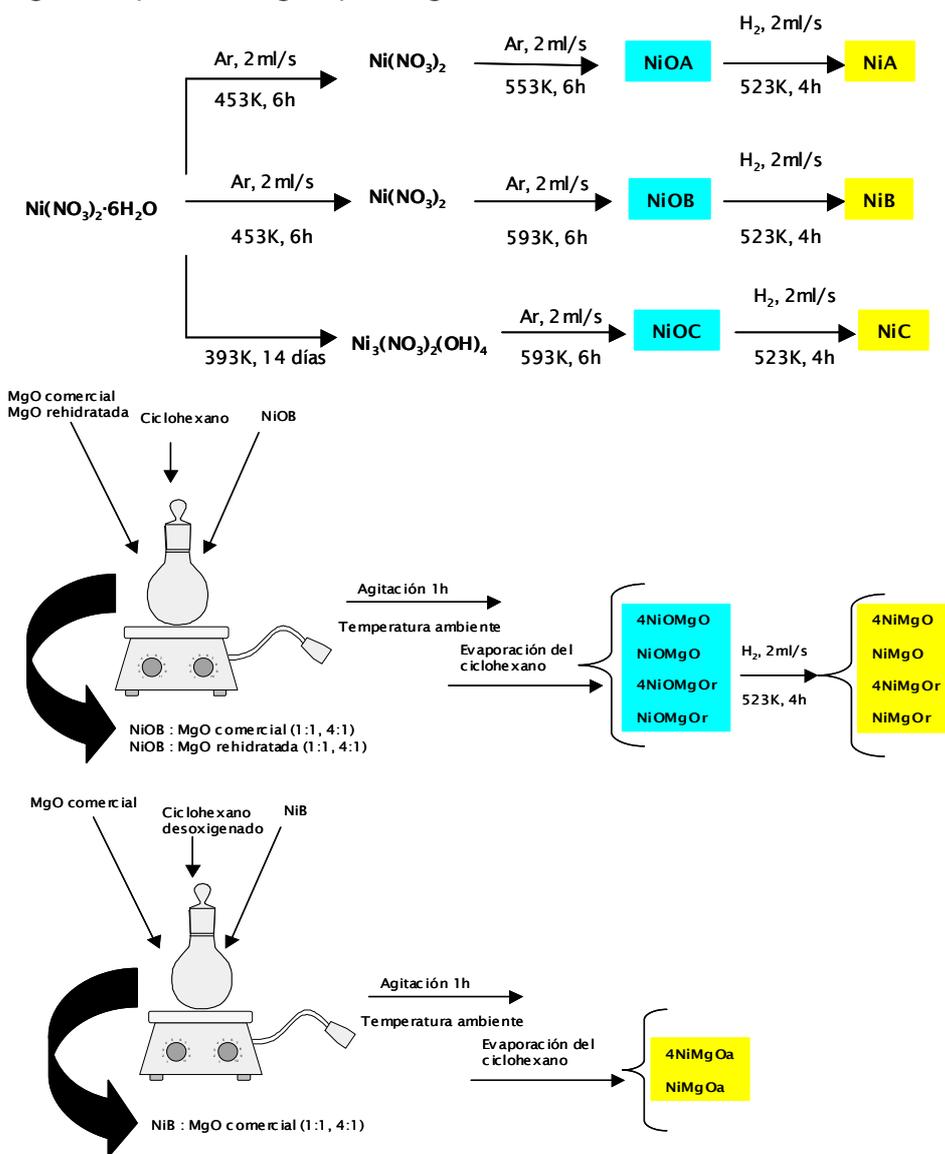
El esquema 10 nos muestra la preparación y la nomenclatura utilizada para los precursores y los correspondientes catalizadores de Ni y Ni-MgO probados en la reacción de hidrogenación del óxido de estireno.

Se han utilizado tres catalizadores de níquel máxicos preparados por descomposición térmica de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Panreac, 99%) hacia diferentes especies intermedias que posteriormente fueron calcinadas para la obtención de óxidos de níquel con diferentes características morfológicas (NiOA, NiOB y NiOC). Estos óxidos se han reducido con hidrógeno para la obtención de los correspondientes catalizadores (NiA, NiB y NiC).

Los catalizadores de Ni-MgO se han preparado mediante mezcla con agitación magnética en ciclohexano del óxido de níquel NiOB con MgO comercial (MgO) o con MgO rehidratada (MgOr) en distintas proporciones en peso NiO:MgO (1:1 y 4:1), con la finalidad de obtener óxidos con diferentes características básicas (NiOMgO, 4NiOMgO, NiOMgOr y 4NiOMgOr). Éstos han

**Parte experimental**

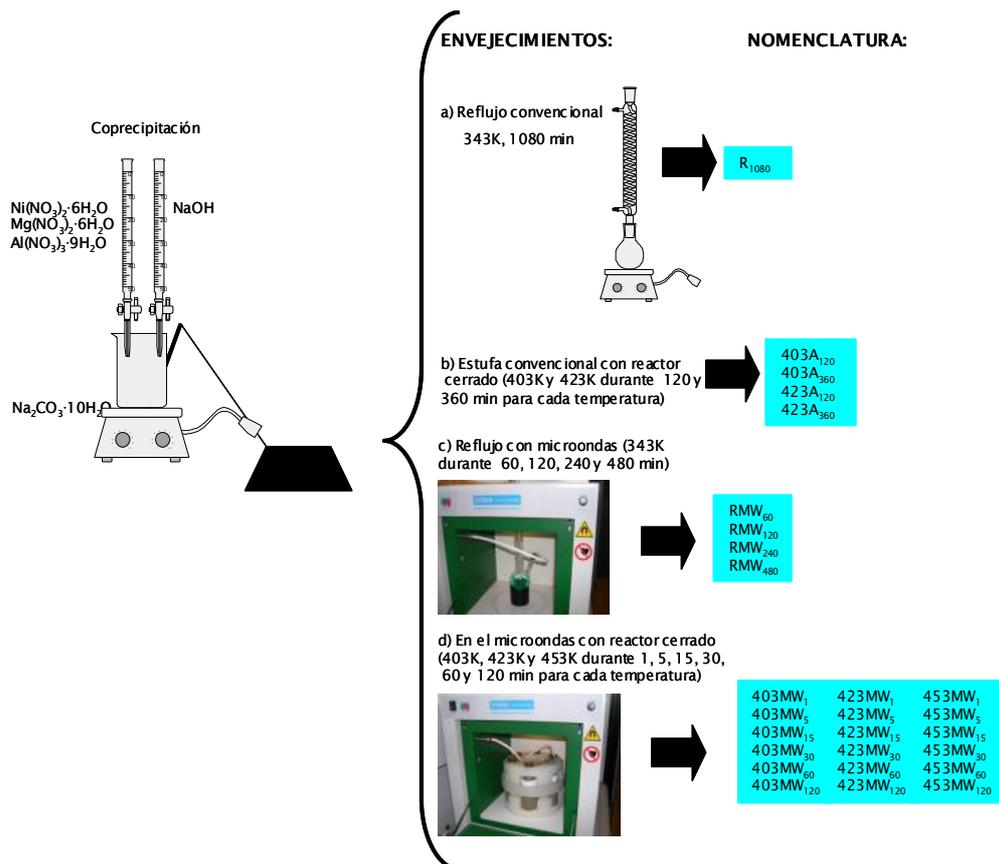
sido posteriormente reducidos para la obtención de los correspondientes catalizadores (NiMgO, 4NiMgO, NiMgOr y 4NiMgOr). Otros dos catalizadores se han preparado por mezcla mediante agitación magnética de la fase níquel ya reducida (NiB) con magnesia comercial en diferentes proporciones en peso Ni:MgO (1:1 y 4:1) (NiMgOa y 4NiMgOa).



Esquema 10. Preparación de los precursores y de los correspondientes catalizadores de los sistemas de Ni y Ni-MgO.

### 3.1.2 Sistemas catalíticos basados en compuestos tipo hidrotalcita

El esquema 11 nos muestra la preparación y nomenclatura utilizada en los compuestos tipo hidrotalcita preparados.



Esquema 11. Preparación de los compuestos tipo hidrotalcita de Ni/Mg/Al.

El gel fue sintetizado mediante el método de coprecipitación a temperatura ambiente y pH constante ( $\text{pH}=8 \pm 0.1$ ). El gel resultante fue envejecido mediante reflujo convencional ( $R_{1080}$ ), en reactor cerrado calentando en un horno a diferentes temperaturas (403 y 423K) y tiempos (120 y 360 min) ( $403A_{120}$ ,  $403A_{360}$ ,  $423A_{120}$ ,  $423A_{360}$ ), a reflujo en el microondas a 343 K a diferentes tiempos (60, 120, 240 y 480 min) ( $RMW_{60}$ ,  $RMW_{120}$ ,  $RMW_{240}$ ,  $RMW_{480}$ ) y

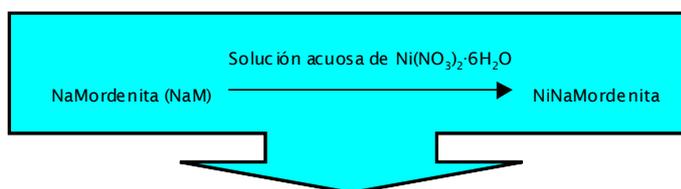
en reactor cerrado en el microondas a diferentes temperaturas (403, 423 y 453K) y tiempos (1, 5, 15, 30, 60 y 120 min) ( $403MW_1$ ,  $403MW_5$ ,  $403MW_{15}$ ,  $403MW_{30}$ ,  $403MW_{60}$ ,  $403MW_{120}$ ,  $423MW_1$ ,  $423MW_5$ ,  $423MW_{15}$ ,  $423MW_{30}$ ,  $423MW_{60}$ ,  $423MW_{120}$ ,  $453MW_1$ ,  $453MW_5$ ,  $453MW_{15}$ ,  $453MW_{30}$ ,  $453MW_{60}$ ,  $453MW_{120}$ ). El microondas utilizado, Milestone ETHOS-TOUCH CONTROL, está equipado con un controlador de temperatura.

Los sistemas catalíticos probados en la reacción de hidrogenación de óxido de estireno se obtuvieron mediante calcinación bajo flujo continuo de  $N_2$  (2 ml/s) a 623 K durante 3h ( $R_{1080\_C}$ ,  $403A_{360\_C}$ ,  $RMW_{120\_C}$ ,  $403MW_{15\_C}$  y  $453MW_{120\_C}$ ) y posterior reducción con  $H_2$  (2ml/s) a 623K durante 6h ( $R_{1080\_R}$ ,  $403A_{360\_R}$ ,  $RMW_{120\_R}$ ,  $403MW_{15\_R}$  y  $453MW_{120\_R}$ )

### 3.1.3 Sistemas catalíticos de Ni-Mordenita

El esquema 12 nos muestra la preparación de las muestras de NaMordenita intercambiadas con níquel.

NaMordenita comercial (Si/Al = 6.5, Zeolist) fue intercambiada con níquel mediante diferentes procedimientos para la obtención de las muestras deseadas. Las muestras M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 y M10 se obtuvieron por intercambio en el microondas con diferentes concentraciones (0.14 y 1 M) y volúmenes de solución de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (50 y 25 ml) y, diferentes tiempos (15-45 min) y temperaturas (333 y 393 K). M11 y M12 se prepararon mediante el método convencional, utilizando 50 ml  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  1M durante 24h a 333 y 298 K, respectivamente. Para mejorar la difusión del  $Ni^{2+}$  y aumentar el % de intercambio se prepararon dos muestras más, M13 y M14, mediante dos intercambios en microondas con 50 ml de una disolución de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  1M durante 15 min a 333 K pero con un tratamiento térmico intermedio entre los dos intercambios: M13 se calentó en una mufla a 673 K durante 12 h y M14, en el microondas a 453 K durante 6h.

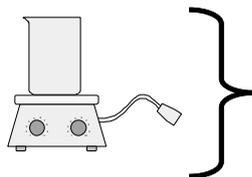


Diferentes procedimientos de intercambio:

1) Con reactor cerrado con microondas

Nombreclatura	Cantidad de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Tiempo de intercambio	Temperatura de intercambio (K)
M1	50 ml, 0.14M	15 min	333
M2	50 ml, 0.14M	30 min	333
M3	50 ml, 0.14M	45 min	333
M4	50 ml, 0.14M	15 min	353
M5	50 ml, 0.14M	15 min	373
M6	50 ml, 0.14M	15 min	393
M7	25 ml, 0.14M	15 min	333
M8	25 ml, 0.14M	15 min	393
M9	50 ml, 1M	15 min	333
M10	50 ml, 1M	15 min	393

2) Método convencional:



M11 y M12  
 50 ml Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 1M durante  
 24 h a 33 y 298 K, respectivamente.

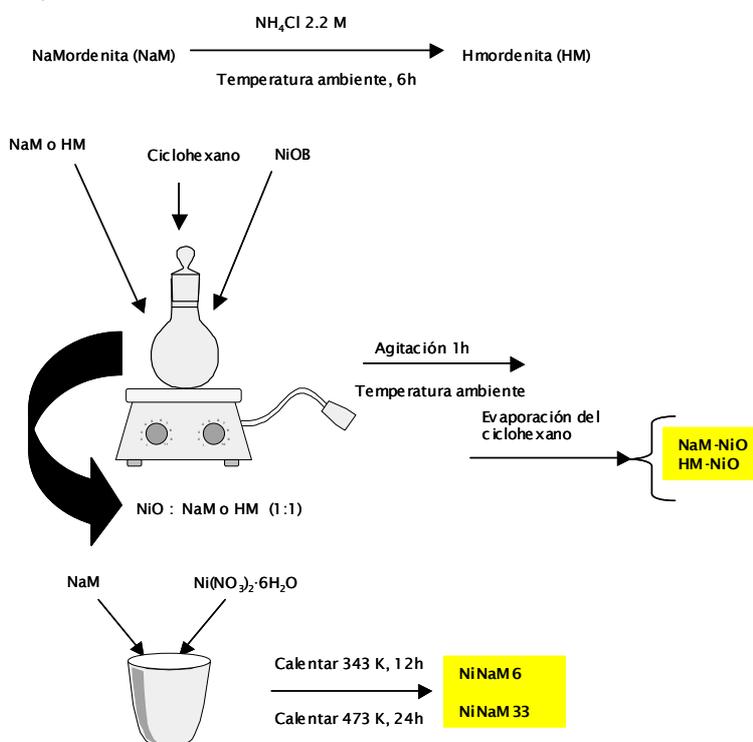
Esquema 12. Preparación de las muestras de NaMordenita intercambiadas con níquel.

Para mejorar la migración del níquel en el interior de la NaMordenita, se obtuvieron otras dos muestras en fase sólida. Una se preparó mediante 2.5 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y 1g de NaMordenita. Los dos sólidos se mezclaron en una cápsula de porcelana y la mezcla resultante se calentó, en una primera etapa a 343 K durante 12 h, en la que se consigue la fusión del Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y después se calentó hasta 473 K durante 24 h (NiNaM33) (Esquema 13). La segunda muestra se preparó siguiendo el mismo procedimiento anterior pero se utilizó 0.4 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Esta cantidad fue calculada a partir del CEC

**Parte experimental**

(Cation Exchange Capacity) de la NaMordenita (2.32 meqNa<sup>+</sup>/g zeolita) y es la necesaria para obtener un intercambio total. La muestra resultante se ha llamado NiNaM6 (Esquema 13).

La muestra HMordenita (HM) se preparó previamente a partir de la NaMordenita (1 g) por intercambio con una solución 2.2 M de NH<sub>4</sub>Cl durante 6h a temperatura ambiente. Después se lavó con agua destilada y se dejó secar a 393 K durante toda la noche. A continuación se calcinó a 673 K durante 12 h para la obtención de HM (Esquema 13). Para utilizar como referencia se obtuvieron dos muestras por agitación magnética de NaM con NiOB (su obtención se ha explicado en el apartado 3.1.1), y de HM con NiOB, con relación 1:1, en ciclohexano y posterior evaporación del disolvente. Las muestras obtenidas se han denominado NaM-NiO y HM-NiO, respectivamente (Esquema 13).



Esquema 13. Preparación de las muestras de Ni-Mordenita en estado sólido.

Los precursores probados en la reacción de hidrogenación de óxido de estireno para la obtención selectiva de 2-feniletanol se calcinaron a 623 K durante 12h y se redujeron con hidrógeno puro utilizando diferentes condiciones (623-773 K).

## **3.2 Técnicas de caracterización**

### **3.2.1 Fisisorción de nitrógeno.**

La técnica fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de sólidos.

Esta técnica se basa en la adsorción de nitrógeno a 77 K. Las isotermas obtenidas (representación del volumen de nitrógeno fisisorbido en el sólido respecto a la presión relativa de nitrógeno) corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción. Los sólidos se pueden clasificar en función del tipo de isotermas que presenten. Las isotermas de adsorción, mayoritariamente, se pueden agrupar en cinco tipos diferentes:

- La isoterma del tipo I es característica de los sólidos microporosos con una superficie externa muy pequeña. El volumen de gas adsorbido está limitado a la accesibilidad de los microporos.
- La isoterma del tipo II la presentan los sólidos no porosos o macroporosos.
- La isoterma del tipo III nos indica que en el sistema existe una interacción de adsorbato-adsorbato más fuerte que de adsorbato-adsorbente, por lo que no se refleja una porción lineal de la formación de la monocapa.
- La isoterma del tipo IV se asocia con la condensación capilar en los mesoporosos, indicado por la pendiente elevada que se forma a altas presiones relativas, mientras que en su comienzo se parece a la isoterma III.

- La isoterma del tipo V se parece a la del tipo III pero nos indica la existencia de mesoporos en el sólido.

La presencia de histéresis entre adsorción y desorción es característico de las isotermas del tipo IV y V. Existen cinco tipos de histéresis según De Boer. Cada tipo de histéresis se relaciona con una forma particular de poro.

En la gráfica de la distribución de poros se representa la variación del volumen de poros en función del tamaño de poros correspondiente. Uno de los cálculos de la distribución de poros se basa en el método de B. J. H. (Barret, Joyner and Halenda) considerando el espesor de la capa adsorbida en el momento de la condensación o de la desorción capilar y se ha empleado sobre todo para calcular la distribución del tamaño de poros bajo la suposición de una forma cilíndrica del mismo.

Para la determinación de áreas superficiales, el método BET es ampliamente utilizado, aunque presenta importantes limitaciones principalmente en los sólidos microporosos. Esta teoría permite estimar el área de la superficie de la muestra a partir del volumen de la monocapa. Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa ( $V_m$ ) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato ( $N_2$  en una mezcla  $N_2/He$ ) comprendidas entre 5 y 20 %. Representando  $P/P_0$  frente a  $P/[V(P/P_0)]$ , y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación (1) se obtienen la pendiente,  $(C-1)/V_m C$  y la ordenada en el origen,  $1/V_m C$ . De esta manera quedan determinados los valores de  $C$  y  $V_m$ .

$$V/V_m = C(P/P_0)/[(1-P)/P_0(1-(1-C))(P/P_0)] \quad (1)$$

donde  $V$  es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales) a una presión parcial  $P$  de adsorbato,  $V_m$  es el volumen de gas requerido para formar una monocapa (en condiciones normales),  $P_0$  es la presión de saturación de nitrógeno a 77 K y  $C$  es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie (S) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa ( $V_m$ ), se obtiene a partir de la ecuación 2:

$$S = (V_m AN)/M \quad (2)$$

dónde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de  $N_2$  adsorbida ( $0.162 \text{ nm}^2$ ).

Para la determinación del área de microporo De Boer y Lippens desarrollaron el método de la curva-t.

**Equipo utilizado:**

El equipo utilizado para la determinación de áreas BET, distribución de poro y área de microporo es un analizador de superficies Micromeritics ASAP 2000.

**Condiciones experimentales:**

La temperatura de calentamiento durante las desgasificaciones fue de 693 K para las muestras con Mordenita y 393 K para el resto de muestras analizadas. La cantidad de muestra utilizada para los análisis fue la suficiente para tener un área BET superior a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### **3.2.2 Difracción de Rayos X (XRD)**

La técnica de difracción de Rayos X se fundamenta en la difracción de un haz de rayos X después de incidir sobre una muestra cristalina con un determinado ángulo  $\theta$ .

Se produce difracción cuando se cumplen las condiciones mostradas en la ley de Bragg (3). Esta ecuación indica la relación entre el espaciado interplanar ( $d_{hkl}$ ), la longitud de onda de la radiación X ( $\lambda$ ) y el ángulo de incidencia del haz de rayos X ( $\theta$ ) siendo n un número entero.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (3)$$

Dada la naturaleza de las muestras se ha utilizado la difracción de polvo cristalino y el difractómetro está configurado según la geometría de Bragg-Brentano. La información que puede obtenerse de un difractómetro de polvo es: a) espaciado interlaminar, b) índices de Miller de las reflexiones, c) dimensiones de la celda y del tipo de red, d) intensidad relativa de las difracciones, e) identificación cualitativa de los compuestos cristalinos, f) análisis cuantitativo de mezclas cristalinas y g) determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura de los picos de difracción. Generalmente, para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utiliza la base de datos JCPDS (Joint Committee for Power Diffraction Sources). En este trabajo se han utilizado las fichas JCPDS siguientes: 04-0850-Ni (Níquel) ; 04-0835-NiO (Bunsenita); 45-0946-MgO (Periclasa); 089-0460-Hidrotalcita; 044-1482-Mg(OH)<sub>2</sub> (Brucita) y 029-1257-NaMordenita.

En el caso de las hidrotalcitas estudiadas en este trabajo se han calculado los parámetros de celda a y c a partir de las siguientes correlaciones (4) y (5):

$$a = 2d_{(110)} \quad (4)$$

$$c = 3d_{(003)} \quad (5)$$

La cristalinidad de la muestra esta relacionada en todos los casos con la anchura de los picos, de forma que, picos más estrechos corresponden a muestras más cristalinas y por tanto, con un tamaño de cristalito mayor. La anchura del pico y el tamaño de cristalito se relacionan mediante la ecuación de Scherrer (6):

$$dp = k\lambda / (B\cos\theta) \quad (6)$$

donde dp es el diámetro de partícula,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $\theta$  es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0.9 y B, es la anchura del pico a altura media (FWHM) expresada en radianes.

**Equipo utilizado:**

Los experimentos se han realizado utilizando un difractor Siemens D5000.

**Condiciones experimentales:**

El difractor se ha configurado según la geometría Bragg-Brentano y goniómetro vertical  $\theta$ - $\theta$ . La radiación  $\text{CuK}_\alpha$  se obtuvo a partir de un tubo de rayos X de cobre a un potencial de 40 kV y 30 mA. Se ha utilizado un monocromador de grafito para eliminar la componente  $\text{K}_\alpha$  de la radiación. Los difractogramas se realizaron de 5 a 90 ° ( $2\theta$ ) con un paso de 0.05° y un tiempo de paso de 3s.

### 3.2.3 Espectroscopia FT-IR

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se utiliza principalmente en el análisis cualitativo de grupos funcionales.

Al absorber radiación infrarroja, las unidades y agrupaciones estructurales de los sólidos experimentan un cambio neto en su momento dipolar, el cual es consecuencia de sus movimientos de vibración y de rotación.

El espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano, lo que corresponde a longitudes de onda entre 0.78 y 1000  $\mu\text{m}$ . La mayoría de aplicaciones se han centrado en la región del infrarrojo medio comprendida entre los 4000 y los 400  $\text{cm}^{-1}$  (de 2.5 a 25  $\mu\text{m}$ ). Las unidades para medir la radiación infrarroja pueden ser la longitud de onda ( $\mu\text{m}$ ) o el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

En el presente trabajo se ha utilizado esta técnica para la identificación del grupo  $\text{OH}^-$  en la magnesia rehidratada (MgOr), para estudiar variaciones de basicidad en las hidrotalcitas a través de las bandas correspondientes de carbonato y bicarbonato y, para estudiar la posible desaluminación de la mordenita por efecto de las microondas.

### **Equipo utilizado:**

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Bruker-Equinox-55 FTIR.

### **Condiciones experimentales:**

Los espectros se adquirieron acumulando 32 “scans” con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  en el rango entre  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras (hidrotalcitas, magnesia rehidratada y mordenitas) se prepararon mezclando los sólidos en polvo con KBr con una relación 15:85, para formar una pastilla.

Por otra parte, en los espectros en que se ha utilizado el  $\text{CO}_2$  como molécula sonda se ha seguido el siguiente procedimiento: de cada muestra de hidrotalcita se ha hecho dos pastillas. Una se ha utilizado para registrar el espectro de la muestra mientras que, en la segunda pastilla se le ha pasado  $\text{CO}_2$  a temperatura ambiente para registrar posteriormente el espectro infrarrojo después de la adsorción de  $\text{CO}_2$ .

## **3.2.4 Desorción a temperatura programada (TPD)**

La desorción a temperatura programada se basa en la quimisorción de un gas o un líquido sobre un sólido y su posterior desorción mediante aumento de la temperatura. La cantidad de especies adsorbidas se puede detectar mediante diferentes tipos de detectores, ya sea el TCD (detector de conductividad térmica) o el espectrómetro de masas. En función de las características de la superficie, el gas se puede adsorber dando lugar a distintas especies, de manera que la desorción se producirá a diferentes temperaturas, según la fuerza de la interacción entre el gas y el centro en cuestión.

Cuando las posiciones activas de la superficie del sólido adsorben gas, se forman varias capas de adsorción, dándose la quimisorción entre la primera capa de gas y la superficie del sólido. Por tanto, antes de realizar un experimento, se deben eliminar las multicapas formadas por fisorción calentando a bajas temperaturas. Posteriormente, se calienta progresivamente

la muestra de forma que se va produciendo la eliminación de las especies adsorbidas, las cuales se conducen hasta un detector, pudiendo así obtener un registro de las especies desorbidas en función de la temperatura.

En este trabajo se han utilizado distintas moléculas sonda tales como  $\text{NH}_3$ , el  $\text{CO}_2$  o el  $\text{H}_2$ , para obtener información de la acidez, basicidad y tipos de centros metálicos del material, respectivamente.

A partir de estos estudios se ha obtenido información sobre las propiedades ácidas de las muestras de NaMordenita intercambiadas con níquel, las propiedades básicas de precursores y catalizadores de Ni, Ni-MgO y de derivados de hidrotalcita, así como sobre los diferentes centros metálicos de catalizadores obtenidos a partir de precursores del tipo hidrotalcita, mediante TPD de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ , respectivamente.

#### **Equipo utilizado:**

Se ha utilizado un equipo Thermo Finnigan TPDRO 1100 equipado con un horno de temperatura programable y un detector TCD. A la salida de gases se acopló un espectrómetro de masas cuadrupolo Pfeiffer GSD300.

#### **Condiciones experimentales:**

Para realizar los TPDs de  $\text{CO}_2$ , en primer lugar se colocaron, aproximadamente, 100 mg de muestra (Ni-MgO e hidrotalcitas) entre lana de cuarzo dentro de un reactor de cuarzo. La muestra se pretrató con Ar a 393 K durante 30 minutos y se enfrió hasta 353 K previamente a la adsorción de  $\text{CO}_2$  a la misma temperatura. Después de la adsorción de  $\text{CO}_2$  (3 % vol.  $\text{CO}_2$  en He a 20  $\text{cm}^3/\text{min}$  durante 90 minutos), se pasó He (20  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) durante 30 minutos a 423 K para eliminar el  $\text{CO}_2$  fisisorbido. Posteriormente, se procedió a la desorción de  $\text{CO}_2$  quimisorbido calentando la muestra desde 423 K hasta 1073 K a una velocidad de calentamiento de 5 K/min.

Para los TPDs de  $\text{NH}_3$  se siguió el siguiente método. Aproximadamente 100 mg de muestra (Mordenitas) se colocaron entre lana de cuarzo dentro de un reactor de cuarzo. La muestra se pretrató con Ar a 673 K durante 60 minutos y se enfrió hasta 373 K para realizar la adsorción de  $\text{NH}_3$  (20  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) a esta temperatura durante 60 minutos. Después de la

adsorción de  $\text{NH}_3$ , a la muestra se le pasó He ( $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) durante 30 minutos a 423 K para eliminar el  $\text{NH}_3$  fisisorbido. Posteriormente, se procedió a la desorción de  $\text{NH}_3$  quimisorbido calentando la muestra de 423 K hasta 1073 K a una velocidad de calentamiento de 5 K/min.

Los TPDs de  $\text{H}_2$  se llevaron a cabo con, aproximadamente 200 mg de las hidrotalcitas reducidas. La muestra se colocó entre lana de cuarzo dentro de un reactor de cuarzo y se pretrató con  $\text{H}_2/\text{Ar}$  5% durante 60 min a 623 K. Para eliminar la parte fisisorbida se pasó Ar a través de la muestra durante 60 min a 323 K. El análisis se realizó mediante el paso de  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$  de Ar calentando desde 323 K hasta 1073 K a 5 K/min.

### 3.2.5 Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS)

La espectroscopia de absorción atómica es una técnica que se utiliza para determinar la composición química de las muestras. En este método se utiliza una cámara de nebulización para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga. En un atomizador con llama la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante mezclado con el gas combustible y se transforma en una llama donde se produce la atomización. La temperatura de la llama es lo bastante baja para que no excite los átomos de la muestra de su estado fundamental. El nebulizador y la llama se utilizan para desolvatar y atomizar la muestra, pero la excitación de los átomos del analito se consigue con lámparas de diferentes longitudes de onda en función del analito. En la Absorción Atómica la intensidad de luz absorbida es proporcional a la cantidad de analito en la muestra. Debido a la buena sensibilidad y selectividad del método es comúnmente utilizado para analizar elementos traza en muestras acuosas y otros líquidos.

#### **Equipo utilizado:**

El equipo en el que se han realizado los análisis es un Hitachi Z-8200 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer.

### **Condiciones experimentales:**

Dado que es necesario tener los elementos a analizar en disolución ha sido necesario la digestión previa de los solutos. El tratamiento se ha realizado de diferente manera dependiendo de la naturaleza de las mismas. La digestión de las hidrotalcitas se ha realizado con  $\text{HNO}_3$  concentrado con aproximadamente 100 mg de muestra. La digestión de las Mordenitas intercambiadas se ha realizado con HF diluido en un Anton Para Pressurized Microwave Decomposition System con aproximadamente 100 mg de muestra.

Todos los análisis se han realizado por triplicado.

### **3.2.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR)**

La reducción a temperatura programada es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de 5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  sobre la muestra en las condiciones de temperatura programadas.

En este trabajo, el instrumento utilizado para llevar a cabo estos experimentos es una termobalanza que nos permite obtener en función del tiempo o de la temperatura las variaciones de peso que experimenta la muestra durante el proceso de reducción.

La reducción a temperatura programada es una técnica interesante cuando el tipo de materiales a caracterizar son óxidos que se quieren reducir para obtener el correspondiente metal, que es la fase activa de muchos catalizadores. Esta técnica nos permite conocer el grado de reducción en el catalizador y nos aporta información sobre las propiedades superficiales y de reducibilidad del precursor catalítico. Los datos obtenidos nos permiten entender el comportamiento catalítico ya que este es consecuencia de las características superficiales y éstas, dependen de las propiedades del óxido precursor del metal, si bien el procedimiento de reducción puede modificar las características superficiales y morfológicas.

### **Equipo utilizado:**

El equipo utilizado para realizar los experimentos de Reducción a Temperatura Programada es una termobalanza Perkin-Elmer TGA 7 equipada con un horno de temperatura programable de 273-1273 K. La precisión es de  $\pm 1 \mu\text{g}$ .

### **Condiciones experimentales:**

La cantidad de muestra ( Ni másico y sistemas Ni-MgO) utilizada en cada análisis fue de 30 mg. Se hizo una estabilización del peso con Ar a 393 K. La reducción se hizo con  $\text{H}_2/\text{Ar}$  al 5% con un flujo de  $80 \text{ cm}^3/\text{min}$  calentando desde 393 K hasta 1173 K a 15 K/min.

## **3.2.7 Quimisorción de Hidrógeno. Determinación de áreas metálicas.**

La quimisorción se diferencia de la fisorción en la especificidad de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente (sólo se produce en unos centros determinados) y la formación de un enlace químico de elevada energía. Esta especificidad permite emplear la quimisorción en la determinación del área metálica de un catalizador cuando se utiliza como adsorbato una molécula capaz de interactuar exclusivamente con los centros metálicos aunque en algunas ocasiones se pueden producir adsorciones sobre el soporte (spill-over) cuando existen fuertes interacciones metal-soporte. Para poder utilizar este procedimiento en el cálculo de las áreas metálicas es necesario conocer la estequiometría centro metálico-molécula sonda. Los gases más utilizados para la determinación de área metálica mediante quimisorción son el  $\text{H}_2$  y el CO. Las técnicas para la obtención de área metálica a partir de la quimisorción incluyen métodos volumétricos, gravimétricos y de flujo.

### **Equipo utilizado:**

El equipo utilizado fue un analizador de superficies Micromeritics, ASAP 2010C, equipado con una bomba turbomolecular.

### **Condiciones experimentales:**

Las muestras fueron reducidas utilizando H<sub>2</sub> puro, reproduciendo las velocidades de calentamiento utilizadas en el sistema de reacción catalítica. El exceso de H<sub>2</sub> se eliminó mediante 15 cm<sup>3</sup>/min de He a una temperatura 10 K superior a la temperatura de reducción durante 180 minutos. Posteriormente, la muestra se enfría a 303 K con el mismo flujo de He. El análisis se lleva a cabo con H<sub>2</sub> a 303 K.

Se calcula la superficie metálica (aportada por el Ni en nuestros catalizadores) asumiendo una estequiometría de una molécula de hidrógeno para cada dos átomos de níquel y una área atómica de  $6.49 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup>/átomo Ni.

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

La microscopía electrónica se fundamenta en el bombardeo mediante un haz de electrones de la superficie a visualizar. Este haz de electrones, enfocado por las lentes electromagnéticas a través de una columna con alto vacío, se proyecta sobre la superficie de la muestra donde los electrones rebotan o provocan la emisión de electrones secundarios de la muestra. Estos electrones dispersados o emitidos son recogidos por unos detectores y proyectados sobre una pantalla de televisión que proporciona una imagen tridimensional del objeto.

Para llevar a cabo la observación se necesita poca cantidad de muestra, la cual es depositada sobre un portamuestras que contiene una capa de doble adhesión de grafito. Así, las partículas quedan adheridas a él. Las muestras conductoras son las más fáciles de estudiar, aunque se han desarrollado muchas técnicas que permiten obtener imágenes SEM de muestras no conductoras. El procedimiento habitual consiste en el recubrimiento de la superficie de la muestra con una película delgada, normalmente de oro o grafito. El grosor de esta película debe ser el adecuado para que sea conductor y no enmascare los detalles de la superficie.

Esta técnica nos proporciona información sobre la morfología y la topografía del sólido que se pretende estudiar.

**Equipo utilizado:**

Las micrografías se han realizado con un microscopio JEOL JSM6400.

**Condiciones experimentales:**

Los precursores de Ni y Ni-MgO y precursores tipo hidrotalcita se han recubierto, previamente, con una película delgada de oro.

Se ha utilizado un voltaje entre 30 y 35 kV, distancias focales entre 8-15 mm y se ha trabajado con un aumento máximo de 50000x.

### **3.2.9 Microanálisis de Rayos X**

El microscopio electrónico de barrido, también ofrece la oportunidad de analizar la composición de la muestra. Los Rayos X emitidos por la muestra al ser bombardeada por el haz de electrones, son característicos para cada elemento y hacen posible determinar la distribución (mapas de distribución química) y composición química de una zona en particular de la muestra. En este trabajo se ha utilizado esta técnica para determinar los mapas de distribución de los átomos de Ni, Al, Na y Si presentes en las muestras de mordenita.

**Equipo utilizado:**

Los experimentos se han realizado en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM6400.

**Condiciones experimentales:**

Los experimentos se han realizado con un voltaje de aceleración de 15 kV y una distancia de trabajo de 15 mm. Las muestras analizadas se han recubierto con una capa de grafito para mejorar su conductividad. El tiempo de acumulación utilizado fue de 120 segundos.

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

La microscopía electrónica de transmisión se basa en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. El haz de electrones atraviesa la muestra, que ha sido contrastada con átomos pesados, y se pueden dar dos situaciones básicas: que los electrones del haz atraviesen la muestra o que choquen con un átomo de la muestra y terminen su viaje. De este modo se obtiene información estructural específica de la muestra según las pérdidas específicas de los diferentes electrones del haz. El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente.

#### **Equipo utilizado:**

El equipo en el que se realizó la caracterización fue un microscopio de electrones JEOL (Modelo 1011)

#### **Condiciones experimentales:**

Se ha preparado una suspensión de los precursores de hidrotalcita a analizar en etanol y se ha dejado caer una gota de la suspensión sobre un polímero de carbón *Quantifoil* soportado en una rejilla de cobre. Se ha dejado secar a temperatura ambiente

Se ha trabajado con un voltaje de 80 kV y con unos valores de ampliación entre 100-500 k.

### **3.2.11 Análisis termogravimétrico (TGA).**

Esta técnica se fundamenta en la variación de peso de una muestra cuando se somete a determinado tratamiento térmico en una atmósfera seleccionada (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>).

A partir de la representación de variación de peso en función de la temperatura (termograma) se pueden identificar las diferentes etapas que

tienen lugar durante el tratamiento, pudiéndose representar sobre la gráfica la derivada de la función que permite diferenciar con más claridad dichas etapas.

En este trabajo se utilizó el análisis termogravimétrico para conocer la cantidad de agua en la fórmula molecular de las hidrotalcitas sintetizadas.

**Equipo utilizado:**

Los experimentos se han realizado en una termobalanza, Perkin-Elmer TGA7 con una precisión de  $\pm 1 \mu\text{g}$ .

**Condiciones experimentales:**

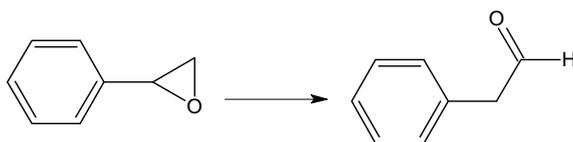
Aproximadamente 30 mg de muestra fueron calentados con una corriente de  $\text{N}_2$  gas desde 298 K hasta 873 K a una velocidad de 5 K/min.

### 3.2.12 Reacciones modelo para estudios de acidez.

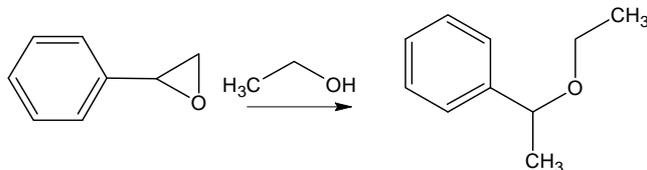
Se han realizado estudios catalíticos en reacciones catalizadas por centros ácidos como procedimiento de caracterización de algunos de los catalizadores preparados, de forma que se puedan diferenciar fuerza y naturaleza de los centros ácidos (Brønsted o Lewis) [44].

En este trabajo se han escogido dos reacciones modelo:

- La isomerización de óxido de estireno para la obtención de  $\beta$ -fenilacetaldehído (Esquema 14).
- La apertura del anillo del óxido de estireno para la obtención de 2-etoxi-2-feniletanol (Esquema 15)



Esquema 14. Isomerización de óxido de estireno.



Esquema 15. Apertura del anillo de óxido de estireno.

La reacción de isomerización de óxido de estireno para la obtención de  $\beta$ -fenilacetaldehído ha sido escogida debido al gran interés de este aldehído a escala industrial en química fina para la producción de fragancias, fármacos, insecticidas, funguicidas y herbicidas [45]. Esta reacción está catalizada por centros ácidos (principalmente centros ácidos de Brønsted). En cambio, la reacción de apertura del anillo de óxido de estireno está principalmente catalizada tanto por centros ácidos de Brønsted como de Lewis. [46].

**Equipo utilizado:**

El sistema utilizado para llevar a cabo las reacciones de isomerización de óxido de estireno y la apertura del anillo de óxido de estireno en fase líquida consta de un matraz de fondo redondo de 250 ml, un refrigerante y una placa agitadora, tal como se representa en la figura 4.

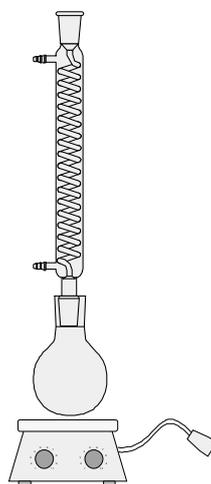


Figura 4. Montaje utilizado para la reacción de isomerización y de apertura del anillo de óxido de estireno.

El análisis de los productos de reacción se ha realizado mediante cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo modelo Shimadzu GC-2010, equipado con un detector de ionización de llama (FID), y una columna del tipo capilar de 30 metros de longitud, con el nombre comercial "DB-1" que contiene como fase mayoritaria fenilmetilsilicona.

### **Condiciones experimentales:**

La reacción de isomerización del óxido de estireno se ha realizado en fase líquida, a presión atmosférica y a temperatura ambiente. Para las pruebas catalíticas se han utilizado 0.8 g de catalizador (NaM, M9, M12, M13 y M14) 20 ml de tolueno y 4 mmol de óxido de estireno.

La reacción de apertura del anillo del óxido de estireno se ha llevado a cabo en las mismas condiciones que la anterior con la única diferencia que el medio de reacción ha sido 20 ml de etanol en lugar de tolueno.

### 3.3 Montaje del sistema de reacción e identificación analítica para la reacción de hidrogenación del óxido de estireno

La hidrogenación de óxido estireno para la obtención selectiva de 2-feniletanol se ha llevado a cabo en fase líquida en un sistema como el de la figura 5.

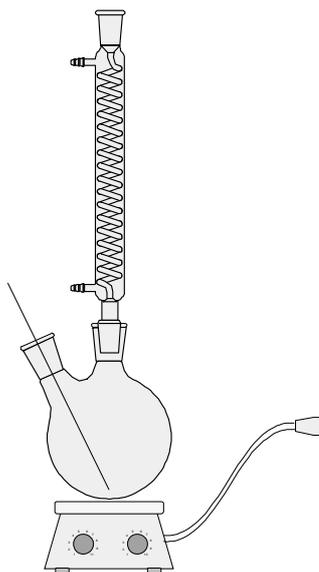


Figura 5. Montaje utilizado para llevar a cabo la reacción de hidrogenación de óxido de estireno en fase líquida.

El sistema utilizado consiste en un matraz de dos bocas de 250 ml, un refrigerante, un borboteador por dónde se hace pasar el gas hidrógeno, un imán y una manta calefactora con agitación.

En todas las pruebas catalíticas se ha utilizado 20 ml de etanol absoluto (Panreac, 99.5 %) y 4 mmol de óxido de estireno (Aldrich, 97 %) con un flujo de hidrógeno puro de 2 ml/s y una agitación de 700 rpm. La cantidad de catalizador depende del tipo de catalizador testado.

El rango de temperatura utilizado va desde temperatura ambiente a 323 K.

Los productos de reacción se han analizado mediante cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo modelo Shimadzu GC-2010, equipado con un detector de ionización de llama (FID), y una columna del tipo capilar de 30 metros de longitud, con el nombre comercial "DB-1" que contiene como fase mayoritaria fenilmetilsilicona.

La detección se lleva a cabo a una temperatura de inyector y detector de 598 K y desde 343 K hasta 473 K con una rampa de 5 K/min.

Para poder identificar los productos de reacción de la hidrogenación del óxido de estireno se han utilizado muestras patrones, en la que se compara los tiempos de retención en columna con los tiempos de retención de los productos de reacción, y rectas de calibrado para cuantificación de productos y reactivos. Para ello se han preparado muestras patrones de distintas concentraciones con cada uno de los productos de reacción y reactivos (2-feniletanol y óxido de estireno), usando etanol como disolvente y ciclohexanol como patrón interno.