



**Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química
Departament d'Enginyeria Química**



Universitat Rovira i Virgili

Memoria presentada por:

ILHAM KIRM

Para obtener el título de

Doctor en Ingeniería Química

por la Universitat Rovira i Virgili

*Nuevas rutas más respetuosas con el medio ambiente
para la síntesis de
2-feniletanol y óxido de estireno*

Tesis dirigida por los doctores:

Francisco Medina Cabello

Jesús Eduardo Sueiras Romero

Tarragona, 2005

Agradecimientos

Es justo reconocer, al final de este trabajo, el apoyo y la ayuda de todas aquellas personas e instituciones que han influido en el desarrollo del mismo.

En primer lugar, quiero agradecer al Dr. Francisco Medina Cabello por aceptarme en su laboratorio, por ser mi director y porque desde el principio guió el trabajo a realizar. Le agradezco tanto su orientación y sus consejos durante todo el tiempo que he estado dentro de su grupo como por la confianza depositada en mí al concederme la beca de la cual he disfrutado durante mi estancia en el laboratorio.

Al Dr. Jesús Eduardo Sueiras Romero por aceptarme en su grupo y por ser mi director.

A las Dras. Pilar Salagre y Yolanda Cesteros por sus consejos durante toda mi estancia.

A Dr. François Figueras por ofrecerme una estancia en su laboratorio en Lyon, por sus consejos y su ayuda, que me hacía sentir como en casa.

Al Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Rovira i Virgili y a su ex-director Dr. Azael Fabregat y el equipo de secretaría: Samuel, Dolores y Núria.

Al Dr. Xavier Farriol Roigés, sin su ayuda del cual, quizás nunca habría conseguido continuar mis cursos en mi primer año.

A Lluís Vázquez y Sandra Ramos por el soporte profesional y personal que me han ofrecido

A mis amigos y compañeros de despacho Sònia, David, Claudia, Oliver, Clara, Albert, Marco, Noelia, Antón, Chimentao, Carles, Vanesa, Débora por haber estado a mi lado en los momentos más difíciles.

A la Dra Mónica Blanco por su amistad y su apoyo.

Al Dr. Abdelali El Aroudi por su amistad y su apoyo.

*A mi madre Fatima
A mi hermana Samira y sus hijos Zakaria y Nohaila
A mis hermanos Fouad y Mounir*

*The most beautiful thing we can experience is the mysterious.
It is the source of all true art and science.
Albert Einstein*

Resumen

El 2-feniletanol es uno de los principales componentes del aceite de rosas. Éste posee innumerables propiedades que le hacen apto para su utilización en perfumería, en cosmética, en detergentes, en medicina, etc., así como en alimentación.

Industrialmente, este compuesto suele ser sintetizado mediante una tecnología tradicional como es la alquilación de Friedel-Crafts empleando benceno y óxido de etileno como reactivos y cantidades estequiométricas de AlCl_3 como catalizador. No obstante, la utilización de tricloruro de aluminio genera importantes problemas medioambientales y de corrosión en los equipos. Por este motivo, últimamente se están investigando nuevas tecnologías más limpias y respetuosas con el medio ambiente que además reduzcan los costes de producción de 2-feniletanol. Una vía alternativa es la **hidrogenación catalítica selectiva de óxido de estireno**. Los estudios realizados hasta ahora se han hecho mayoritariamente en fase líquida empleando reactores discontinuos. La información de este proceso se encuentra principalmente en forma de patentes. Por esta razón, no se tiene suficiente información básica de diferentes aspectos de esta reacción como pueden ser: el mecanismo de reacción, las fases metálicas más activas y más selectivas, la correlación de la actividad y selectividad con la fase activa del catalizador y su preparación, la influencia de las propiedades ácido-base del soporte sobre la fase activa, la vida activa del catalizador, el efecto del disolvente sobre la actividad y selectividad, etc.

No obstante un posible inconveniente en la viabilidad de obtener el 2-feniletanol a partir de la hidrogenación de óxido de estireno, desde un punto de vista industrial, puede residir en la disponibilidad de óxido de estireno a un precio de mercado aceptable. Por esta razón, hemos creído interesante estudiar también procesos que nos permitan la obtención del óxido de estireno a partir de intermedios más baratos o más accesibles en el mercado como puede ser el estireno.

Es por todo ello, que en este trabajo de investigación hemos estudiado la reacción de hidrogenación del óxido de estireno mediante el empleo de reactores tanto en discontinuo trabajando en fase líquida, como en continuo trabajando en fase gas. Se han preparado diferentes catalizadores con fases activas de Pd, Pt y Ni, y se han empleado diferentes soportes (magnesia, alúmina y carbón activo) para estudiar el efecto del soporte sobre el comportamiento catalítico.

Para la oxidación selectiva de estireno se han estudiado dos estrategias diferentes. La primera ha sido estudiar el comportamiento catalítico de materiales tipo hidrotalcitas con diferentes relaciones Mg/Al en la epoxidación de estireno en fase líquida empleando agua oxigenada como agente oxidante, en presencia de nitrilos y mediante el empleo de un reactor discontinuo. La segunda ha sido estudiar la oxidación selectiva de estireno empleando aire como agente oxidante, trabajando en fase gas y con el empleo de un reactor continuo. En esta segunda estrategia se ha iniciado el desarrollo de nuevos materiales catalíticos a base de nanopartículas de plata de diferentes morfologías (nanofilamentos, nanopoliedros) en diferentes soportes como son corindón y óxido de magnesio.

Résumé

Le 2-phenylethanol est un composant principal des huiles du rose obtenues à partir des fleurs du rosier, et l'un des produits chimiques les plus utilisés dans la parfumerie. Industriellement, le 2-phenylethanol peut être synthétisé par alkylation de Friedel-Crafts à partir du benzène et l'oxyde d'éthylène, en présence des quantités stoechiométrique de chlorure d'aluminium comme catalyseur. Cependant, cette utilisation du chlorure d'aluminium, fortement corrosif, pose des problèmes dus à la formation de l'oxychlorure d'aluminium durant le processus. Par conséquent, la synthèse du 2-phenylethanol, nécessite de développer de nouvelles technologies qui seront propres et respectant l'environnement.

Une autre alternative plus intéressante est l'hydrogénation sélective de l'oxyde de styrène. Un grand nombre de travaux réalisés jusqu'à présent sur ce sujet se trouvent sous forme de brevets utilisant des réacteurs discontinus (batch) travaillant en phase liquide, et les informations concernant le mécanisme de réaction, la corrélation entre l'activité et la sélectivité de la phase active du catalyseur avec son mode de préparation, l'effet des propriétés acido-basiques du support sur la phase active, la vie de catalyseur, etc. sont mal connues.

Cependant, l'inconvénient principal de ce processus est le prix élevé de l'oxyde de styrène. Pour cette raison nous avons étudié l'oxydation sélective du styrène pour obtenir l'oxyde de styrène et/ou le phénylacétaldéhyde afin de l'hydrogéner et obtenir le 2-phenylethanol.

Ce travail comporte donc deux parties. Le but de la première partie est l'étude de l'hydrogénation de l'oxyde de styrène à l'échelle du laboratoire dans un réacteur continu en phase gazeuse ainsi que dans un réacteur discontinu en utilisant différents catalyseurs de nickel, de palladium et de platine supportés sur différents supports (magnésie, alumina et charbon actif). Nous avons comparé également ces résultats à ceux publiés dans la littérature. Dans une deuxième partie, nous avons étudié l'oxydation sélective du styrène en phase liquide, avec le peroxyde d'hydrogène comme oxydant, dans un réacteur discontinu et en présence du catalyseurs de type hydrotalcites, et en phase gazeuse, avec l'air ou l'oxygène comme oxydant, dans un réacteur continu, en présence de nouveaux matériaux catalytiques tels que les nanoparticules de l'argent de différentes morphologies (nanofilaments, nanopolyhedres) sur différents supports tels que l'alumine α et la magnésie.

Abstract

2-Phenylethyl alcohol (commonly known as 2-phenethyl alcohol) is the main component of rose oils obtained from rose blossoms. It is one of the most widely used of all perfume chemicals. Industrially, 2-phenethyl alcohol can be synthesized by Friedel-Crafts alkylation of benzene using ethylene oxide with molar quantities of aluminium chloride as catalyst. However, the stoichiometric use of the highly corrosive aluminium chloride causes important effluent disposal problems due to the formation of aluminium oxychloride during the process. Therefore, it is necessary to develop new technologies cleaner and more respectful with the environment to produce 2-phenethyl alcohol.

An interesting alternative is the selective hydrogenation of styrene oxide. Although several patents are available, mainly in discontinuous reactors in liquid phase, published basic information is conspicuously absent. The reaction mechanism, correlation between activity and selectivity with the active phase of the catalyst and its preparation, the effect of the acid-base properties of the support on the active phase, the catalyst life etc., are not well known.

The aim of this work is the study at laboratory scale the selective hydrogenation of styrene oxide to obtain 2-phenethyl alcohol. The reaction is carried out using different reactors design such as continuous reactor in gas phase and batch reactor in liquid phase. Several active phases such as Ni, Pd and Pt on different supports (magnesia, alumina and activated carbon) will be tested.

However, one possible disadvantage for the industrial application of this process could be the price and/or the availability of styrene oxide. For this reason, another aim of this work is the study of the selective oxidation of styrene to obtain styrene oxide or/and phenylacetaldehyde in order to hydrogenate it in a second stage to obtain 2-phenyethanol.

The selective oxidation of styrene was investigated in phase gas (using air or oxygen as oxidant) using a continuous reactor, as well as in batch reactor working in liquid phase with hydrogen peroxide as oxidant. In gas phase we have study the catalytic behaviour of silver nanoparticles with different morphologies (nanowires, nanopolyhedra and amorphous particles) on different supports such as corundum and magnesia in order to correlate the

crystalline planes exposed on the surface of the nanoparticles with their catalytic behaviour. In liquid phase we have study the synthesis of hydrotalcite-like materials with different Mg/Al molar ratios to see the influence of the textural and basic properties of these materials in the catalytic properties.

Índice

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I. GENERALIDADES

I.1.- INTRODUCCIÓN GENERAL	1
I.2.- OBJETIVOS	3
I.3.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	6
I.3.1.- Fisisorción de N ₂ (área BET).....	6
I.3.2.- Difracción de rayos X (XRD).....	9
I.3.3.- Microscopía Electrónica de barrido (SEM).....	11
I.3.4.- Espectroscopia de infrarrojo (IR)	12
I.3.5.- Análisis termogravimétrico (TGA)	13
I.3.6.- Desorción a temperatura programada (TPD).....	13
I.3.7.- Reducción a temperatura programada (TPR)	15
I.3.8.- Resonancia magnética nuclear ²⁷ Al RMN.....	15
I.4.- MONTAJE DEL SISTEMA E IDENTIFICACIÓN ANALÍTICA	17
I.4.1.- Reactor tipo continuo bifásico	17
I.4.2.- Reactor tipo batch.....	21

CAPÍTULO II. HIDROGENACIÓN DE ÓXIDO DE ESTIRENO

II.1.- ANTECEDENTES	24
II.2.- PARTE EXPERIMENTAL.....	34
II.2.1.- Preparación de los catalizadores	34
II.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
II.3.1.- Caracterización de los catalizadores	37
II.3.2.- Actividad catalítica en fase gas	61
II.3.3.- Actividad catalítica en fase líquida	74
II.4.- CONCLUSIONES	84

CAPÍTULO III. EPOXIDACIÓN DE ESTIRENO EN FASE LÍQUIDA

III.1.- ANTECEDENTES	88
III.2.- MATERIALES TIPO HIDROTALCITAS	91
III.2.1.- Introducción	91
III.2.2.- Estructura de las hidrotalcitas	92

III.2.3.- Métodos de preparación de las hidrotalcitas.....	94
III.2.4.- Otros métodos de preparación de HDL	99
III.2.5.- Propiedades de las HDL.....	99
III.2.6.- Actividad catalítica de las hidrotalcitas	103
III.3.- PARTE EXPERIMENTAL.....	107
III.3.1.- Presentación de las hidrotalcitas estudiadas en este trabajo	107
III.3.2.- Preparación de las hidrotalcitas	107
III.4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	109
III.4.1.- Caracterización de los materiales.....	109
III.4.2.- Actividad catalítica de las hidrotalcitas	127
III.5.- CONCLUSIONES	136

CAPÍTULO IV. EPOXIDACIÓN DE ESTIRENO EN FASE GAS

IV.1.- ANTECEDENTES	143
IV.2.- PARTE EXPERIMENTAL	147
IV.2.1.- Preparación de los catalizadores.....	147
IV.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	149
IV.3.1.- Caracterización de los materiales	149
IV.3.2.- Actividad Catalítica	156
IV.4.- CONCLUSIONES.....	164

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reacción de alquilación de Friedel-Crafts para obtener 2-feniletanol	1
Figura 2: Cromatograma común en la reacción de la hidrogenación de óxido de estireno. ...	20
Figura II.1: Difractograma de rayos X del catalizador C1 (0.2% Pd/MgO).....	38
Figura II.2: Difractograma de rayos X del catalizador C3 (2% Pd/ γ -Al ₂ O ₃).	39
Figura II.3: Difractograma de rayos X del catalizador C4 (2% Pd/CA)	39
Figura II.4: TPR de las muestras de paladio.....	41
Figura II.5: H ₂ -TPD de 2% Pd/ γ -Al ₂ O ₃ (A) y 2% Pd/MgO (B).....	42
Figura II.6: TPD de óxido de estireno de los catalizadores de paladio	43
Figura II.7: TPD de NH ₃ de las muestras de paladio.....	44
Figura II.8: Difractograma de rayos X del catalizador T1 (2% Pt/ γ -Al ₂ O ₃).	46
Figura II.9: Difractograma de rayos X del catalizador T2 (2% Pt/MgO).	47
Figura II.10: Difractograma de rayos X del catalizador T3 (2% Pt/CA).	47
Figura II.11: TPR del catalizador 2%Pt/ γ -Al ₂ O ₃	48
Figura II.12: TPR del catalizador 2%Pt/MgO.....	49
Figura II.13: TPD de H ₂ del precursor 2%Pt/ γ -Al ₂ O ₃	50
Figura II.14: TPD de H ₂ del 2% Pt/MgO	51
Figura II.15: Difractograma de rayos X del catalizador 10% Ni/MgO.....	53
Figura II.16: Difractograma de rayos X del catalizador Ni/ γ -Al ₂ O ₃ (calcinado).....	53
Figura II.17: Difractograma de rayos X de la takovita HT3 sin calcinar.	54
Figura II.18: Difractograma de rayos X de la takovita HT3 calcinada.	55
Figura II.19: Difractograma de rayos X de la takovita HT1 sin calcinar.....	55
Figura II.20: Difractograma de rayos X de la takovita HT1 calcinada	56
Figura II.21: TPR del 10% Ni/Al ₂ O ₃ (A) y del 10% Ni/MgO (B).....	57
Figura II.22: TPR de las takovitas (A) HT3 y (B) HT1.	58
Figura II.23: TPD de H ₂ del 10% Ni/ γ -Al ₂ O ₃ (A) y del 10% Ni/MgO (B).....	59
Figura II.24: TPD de H ₂ de la Takovita HT1	60
Figura II.25: Actividad catalítica del 2% Pd/MgO.....	76
Figura II.26: Actividad catalítica del 2% Pt/MgO.....	78
Figura II.27: Comparación de la conversión de óxido de estireno.....	79
Figura II.28: Efecto de velocidad de agitación.....	80
Figura II.29: Efecto de la temperatura de reacción	82
Figura II.30: Efecto de la presión	83

Figura III.1: Difractogramas de rayos X de las muestras no calcinadas	112
Figura III.2: Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas a 723K	112
Figura III.3: Difractogramas de rayos X de la muestra HT4	113
Figura III.4: Difractogramas de rayos X de la muestra HT10	113
Figura III.5: Difractogramas de rayos X de evolución de la rehidratación de la HT4.....	113
Figura III.6: Termogramas de las hidrotalcitas iniciales: (A) HT2, (B) HT3 y (C) HT4. ...	115
Figura III.7: Termogramas de la hidrotalcitas iniciales: HT6 (A) y HT10 (B).....	116
Figura III.8: Micrografías de las muestras no calcinadas.....	118
Figura III.9: Micrografías de las muestras no calcinadas HT6 nC(a) y HT10 nC(b)	119
Figura III.10: TPD de CO ₂ de las Hidrotalcitas HT4 y HT10 calcinadas.....	121
Figura III.11: TPD de CO ₂ de las hidrotalcitas rehidratadas, (a) HT2, (b) HT3, (c) HT4...	121
Figura III.12: Espectro de infrarrojos de las muestras calcinadas.....	123
Figura III.13: Espectro de infrarrojos de las muestras	123
Figura III.14: Espectro de ²⁷ Al RMN de las muestras	125
Figura III.15: Espectro de ²⁷ Al RMN de las muestras de la hidrotalcita HT4.....	126
Figura III.16: Efecto de las condiciones de activación sobre las propiedades catalíticas....	132
Figura III.17: Efecto del disolvente sobre las propiedades catalíticas	133
Figura III.18: Comparación entre acetonitrilo y benzonitrilo	134
Figura III.19: Efecto de la temperatura en la reacción de epoxidación de estireno	135
Figura IV.1: TEM de la evolución de las partículas de plata con el tiempo.....	149
Figura IV.2: Difractogramas de rayos X de las nanopartículas de plata	150
Figura IV.3: Difractograma de rayos X del catalizador Ag1.....	151
Figura IV.4: Difractograma de rayos X del catalizador Ag5.....	152
Figura IV.5: SEM de los catalizadores de plata impregnados.....	152
Figura IV.6: TPR de las muestras de Ag0 (B) y Ag1 (A)	153
Figura IV.7: SEM de los catalizadores de las nanopartículas	154
Figure IV.8: TPR de catalizador de nanofilamentos.....	155
Figura IV.9: Actividad catalítica del catalizador Ag0	157
Figura IV.10: Actividad catalítica del catalizador Ag1	158
Figura IV.11: Actividad catalítica del catalizador Ag2	158
Figura IV.12: Actividad catalítica del catalizador Ag3	160
Figura IV.13: Actividad catalítica del catalizador Ag4	160
Figura IV.14: Actividad catalítica del catalizador Ag5	161
Figura IV.15: Actividad catalítica del catalizador Ag6	161

CAPÍTULO I. GENERALIDADES

I.1.- INTRODUCCIÓN GENERAL

El 2-feniletanol (comúnmente llamado alcohol 2-feniletílico) es uno de los componentes principales de la esencia natural conocida como el aceite de rosa y puede ser obtenido de forma natural a partir de la extracción de dicha esencia de los pétalos de rosa [1,2]. Éste posee innumerables propiedades que le hacen apto para su utilización en perfumería, en cosmética, en detergentes, en medicina etc., así como en alimentación.

Este compuesto suele ser sintetizado mediante diferentes métodos, entre ellos podemos destacar la síntesis con reactivos de Grignard. En dicha síntesis el clorobenceno se transforma en el cloruro de fenil magnesio, que por reacción con el óxido de etileno se transforma en el cloruro de magnesio feniletóxido. Este último compuesto se descompone en medio ácido para dar el 2-feniletanol. Este proceso de obtención del 2-feniletanol presenta diferentes inconvenientes tanto desde un punto de vista medioambiental como económico [3,4].

Otro método tradicional de obtención de dicho alcohol, que se suele emplear en la industria, es la reacción de alquilación de Friedel-Crafts que consiste en hacer reaccionar benceno con óxido de etileno utilizando como catalizador tricloruro de aluminio anhidro [5,6].

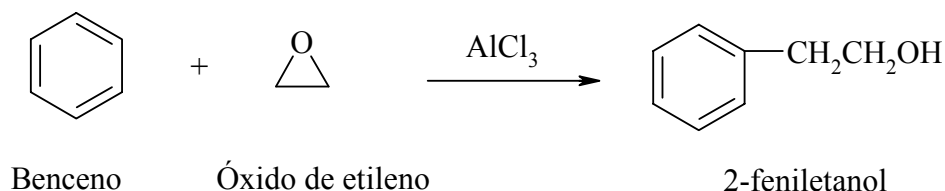


Figura 1: Reacción de alquilación de Friedel-Crafts para obtener 2-feniletanol

No obstante, la utilización de tricloruro de aluminio presenta importantes problemas medioambientales ya que es difícil su recuperación del medio de reacción, así como por la generación de serios problemas de corrosión en los equipos empleados.

También a nivel industrial se puede obtener el 2-feniletanol como subproducto en el proceso industrial de obtención de estireno y óxido de propileno [7]. El principal inconveniente de este método es que el 2-feniletanol se produce a nivel de trazas siendo muy difícil su separación del medio de reacción, no obteniéndose con una pureza suficiente para su empleo en perfumería y cosmética.

Debido a las dificultades anteriormente mencionadas uno de los objetivos principales de esta tesis, financiada por el proyecto REN-2002-04464-CO2-01 y la empresa Destilaciones Bordas Chinchurreta S.A., ha sido el desarrollo de una nueva tecnología más limpia y respetuosa con el medio ambiente que además reduzcan los costes de producción de 2-feniletanol. Por este motivo, en una parte de nuestro trabajo hemos propuesto el estudio de la hidrogenación catalítica selectiva de óxido de estireno para obtener el 2-feniletanol, empleando tantos reactores en continuo en fase gas como reactores discontinuos (tipo batch) en fase líquida, así como diferentes fases activas y soportes.

No obstante el principal inconveniente de viabilidad de este proceso puede residir en la disponibilidad de óxido de estireno a un precio de mercado aceptable. Es por ello que otro de los objetivos de esta tesis ha consistido en el estudio del proceso de oxidación selectiva de estireno para la obtención del óxido de estireno o bien del fenilacetaldehído, para posteriormente hidrogenarlo en una segunda etapa con la obtención del producto deseado (2-feniletanol).

Para la oxidación selectiva de estireno se ha desarrollado un proceso en fase gas (empleando como oxidante aire u oxígeno) mediante el uso de un reactor en continuo, así como un proceso discontinuo (tipo batch) en fase líquida empleando como oxidante agua oxigenada. Para la oxidación en fase gas se ha desarrollado la síntesis de nuevos materiales catalíticos a base de nanopartículas de plata con diferentes morfologías (nanofilamentos, nanodiscos, nanocubos, etc.) y empleando diferentes soportes como son corindón y óxido de magnesio. Referente a la oxidación en fase líquida, con reactores tipo batch, hemos empleado como catalizadores diferentes materiales básicos del tipo hidrotalcitas con diferentes relaciones Mg/Al.

Es por todo ello, que esta tesis doctoral esta dividida en dos grandes partes. La primera parte es la hidrogenación del óxido de estireno para la síntesis del 2-feniletanol, el producto principal de este trabajo. La segunda parte es la obtención del óxido de estireno o del fenilacetaldehído a partir de la oxidación catalítica del estireno mediante dos procesos alternativos tanto en fase gas como en fase líquida.

I.2.- OBJETIVOS

Uno de los objetivos específicos de esta Tesis Doctoral es el estudio de la obtención de 2-feniletanol a partir del óxido de estireno mediante la hidrogenación catalítica selectiva tanto en fase gas como en fase líquida.

Los fenilalcoholes son productos químicos muy utilizados en la industria de química fina, de perfumería y cosmética [8]. Entre ellos se encuentra el 2-feniletanol, que es un producto de alto valor económico en el mercado. Este producto se caracteriza por tener un agradable olor a la flor de rosa [1] y por ello es ampliamente utilizado en la industria de producción de jabones y detergentes, así como en perfumería y cosmética.

Prácticamente, casi toda la bibliografía que existe sobre el proceso de hidrogenación de epóxidos está publicada en forma de patentes. Esto hace que en la mayor parte de los casos, los datos que se presentan son difícilmente contrastables, ya que normalmente las reacciones se han realizado en condiciones diferentes de presión y temperatura, con diferentes diseños del reactor, con diferentes catalizadores, así como empleando diferentes tipos de disolventes. Por todo ello, resulta muy difícil hacer un estudio sistemático de los datos publicados. No obstante es importante mencionar que la mayor parte de estos trabajos se han realizado empleando reactores discontinuos y trabajando en fase líquida. Prácticamente el empleo de reactores continuos bifásicos es muy escaso. No obstante, desde un punto de vista industrial el empleo de reactores en continuo puede resultar de gran interés.

Por consiguiente, en este trabajo, la reacción de hidrogenación del óxido de estireno para obtener el 2-feniletanol se ha llevado a cabo en diferentes tipos de reactores, en sistemas cerrados tipo batch, a diferentes temperaturas y presiones, así como en sistemas continuos bifásicos trabajando a diferentes temperaturas.

Otros tipos de detalles, que hemos encontrado en falta, son los concernientes a las especificaciones y características de los catalizadores empleados, tales como: el estado de la fase activa, las posibles interacciones de la fase activa con los soportes empleados, la geometría y la dispersión de esta fase activa, la vida de estos catalizadores, el efecto del tipo del catalizador en la actividad y selectividad, el efecto de la acidez o basicidad del soporte en

la modificación de los centros activos del catalizador y su influencia en la actividad y la selectividad de estos centros, etc., así como las condiciones específicas de presión y temperatura para conseguir una elevada actividad y selectividad hacia el 2-feniletanol.

Por ello uno de los objetivos de este trabajo, será intentar dar alguna explicación a algunas de estas cuestiones. Nuestra aportación se va a centrar en el estudio de la reacción de hidrogenación selectiva del óxido de estireno en diferentes tipos de reactores.

En el reactor discontinuo se ha estudiado el efecto de la temperatura y la presión así como el empleo de diferentes formulaciones de catalizadores con fase activa de paladio y platino en MgO como soporte. El comportamiento de estos catalizadores se ha comparado con un catalizador másico tipo níquel Raney, dopado o no con promotores básicos tipo KOH.

En los reactores en continuo se ha estudiado el comportamiento de diferentes fases activas como paladio, platino y níquel, empleando diferentes soportes como γ -Al₂O₃, MgO y Carbón Activo. Se ha estudiado también el efecto sobre la actividad y selectividad de la reacción de hidrogenación selectiva de óxido de estireno para dichos catalizadores cuando se trabaja en fase gas (reactor bifásico). Se ha trabajado también a diferentes temperaturas de reacción y se han caracterizado todos los catalizadores tanto frescos como usados con la finalidad de intentar correlacionar la actividad y la selectividad de estos catalizadores con las propiedades estructurales y la preparativa de los mismos.

La segunda parte de este trabajo está relacionada con el estudio de la obtención del óxido de estireno o el fenilacetaldehído mediante el proceso de oxidación selectiva del estireno tanto en fase gas utilizando catalizadores de plata soportados sobre MgO o γ -Al₂O₃ empleando O₂ como agente oxidante o en fase líquida utilizando catalizadores tipo hidrotalcita y agua oxigenada (H₂O₂) como oxidante. El objetivo de esta investigación, es comparar estas dos posibles vías para la obtención de estos productos con un elevado rendimiento.

Referente a esta segunda parte, la oxidación de estireno en fase líquida, existen diferentes trabajos que han estudiado la reacción de epoxidación de diferentes olefinas utilizando hidrotalcitas, como catalizadores heterogéneos, en presencia de nitrilos y agua oxigenada (H₂O₂) [9-11] o bien utilizando peróxidos orgánicos, como oxidantes [12]. No obstante,

consideramos que el agua oxigenada resulta ser un buen oxidante para estos procesos por varias razones ya que es un producto barato, relativamente inerte, fácil de manipular y además únicamente genera agua como subproducto resultando por ello más interesante que otros oxidantes como peróxidos y perácidos orgánicos [13].

Para llevar a cabo esta reacción de epoxidación se han preparado diferentes materiales tipo hidrotalcitas mediante el empleo del método de coprecipitación a pH constante obteniéndose materiales con diferentes relaciones de Mg/Al entre 2 y 10.

Otra alternativa, que puede ser incluso más interesante que la oxidación con agua oxigenada, es la oxidación con aire, ya que el aire es un reactivo abundante y barato. Es bien conocido, que la obtención del óxido de etileno a nivel industrial se realiza empleando aire como oxidante en presencia de catalizadores de plata. No obstante la obtención de otros epóxidos como por ejemplo el óxido de propileno resulta más compleja obteniéndose una baja selectividad. Es por ello que se necesitan importantes esfuerzos de investigación para obtener nuevos materiales catalíticos que puedan permitir en un futuro catalizadores más selectivos que los actuales.

No obstante, recientemente, Zimmerman y colaboradores, han empleado también catalizadores de plata para la preparación del óxido de estireno en fase gas [14]. También, recientemente, se han estudiado nuevas formulaciones de catalizadores en la epoxidación de estireno a base de silicatos cristalinos que contienen titanio [15] o cobre [16]. Los productos de interés que se esperan obtener son fenilacetaldehído y el óxido de estireno.

Para la reacción en fase gas, se han sintetizado nuevos catalizadores basados en nanopartículas de plata con diferentes morfologías soportadas en MgO y α -alúmina. El efecto de la adición de agentes dopantes como Na ha sido también estudiado. La reacción de estireno en fase gas se ha llevado a cabo en un reactor continuo utilizando como oxidante oxígeno/Argón o aire en distintas proporciones.

I.3.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización pueden clasificarse de forma general en técnicas de caracterización físico-químicas y técnicas espectrofotométricas. Entre las físico-químicas, pueden utilizarse tanto técnicas basadas en la adsorción de gases (por ejemplo, isothermas de adsorción BET), como basadas en la propia reactividad del sólido (por ejemplo, desorción a temperatura programada). En cuanto a los métodos espectrofotométricos, pueden aplicarse técnicas basadas en interacciones radiación incidente-sólido analizado del tipo: fotón-fotón (por ejemplo, espectroscopia infrarroja) y difracción de rayos X, electrón-electrón (por ejemplo, microscópica electrónica de barrido y de transmisión) y fotón-electrón por ejemplo XPS.

Para la caracterización estructural de los materiales estudiados en este trabajo, se han empleado las siguientes técnicas: difracción de rayos X, fisisorción de N₂ (determinación del área BET), desorción a temperatura programada TPD, reducción a temperatura programada (TPR), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de absorción de infrarrojos (IR), análisis termogravimétrico (TGA), y resonancia magnética nuclear de sólidos (²⁷Al RMN).

A continuación se describirán brevemente estas técnicas.

I.3.1.- Fisisorción de N₂ (área BET)

Uno de los objetivos fundamentales en la preparación de un catalizador es obtener un material que posea una adecuada área superficial, generalmente lo más elevada posible para incrementar la actividad del catalizador.

Las medidas de fisisorción de N₂ son empleadas extensamente en la determinación de áreas superficiales y distribución de poros de catalizadores. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado. Entonces se producen fuerzas de Van der Waals que pueden ser tipo dipolo-dipolo con energías que van de 1 a 5 kJ/mol. Es lógico, entonces, que se utilice N₂ ya que éste interacciona muy débilmente con la mayor parte de las superficies, es decir, sólo se fisisorbe [17].

Al ponerse en contacto, el N₂ con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en forma de isoterma de adsorción. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y de un proceso de desorción que normalmente no coinciden. El proceso de desorción no coincidente recibe el nombre de histéresis. Estas isotermas, así como la cantidad de moléculas adsorbidas a una determinada presión, nos informan del área superficial del sólido, del tamaño de poro y su distribución, de sus calores de adsorción, etc. Se pueden distinguir cinco tipos de isotermas, que corresponden a cinco tipos de sólidos diferentes [18]. Esta clasificación está relacionada con la interacción que pueda tener el sólido con el adsorbato y por tanto está relacionada con la porosidad del mismo.

Según la I.U.P.A.C [19, 20], los poros que no exceden de 2.0 nm de diámetro se denominan microporos, los poros hasta 50 nm se denominan mesoporos y los poros con un diámetro mayor de 50 nm se denominan macroporos. Estos límites, evidentemente son arbitrarios, en muchas ocasiones debido a la complejidad de los sistemas reales sólido-gas, ya que por ejemplo en llenado de los microporos se solapa la interacción adsorbato-adsorbato que tiene lugar en estos estrechos poros, considerándose este fenómeno como un proceso secundario. La condensación capilar en los macroporos no sucede hasta que la presión de vapor está a la presión de saturación, por consiguiente un sólido macroporoso, exhibe una propiedad de adsorción muy similar a la de un sólido no poroso. Por esta razón ha sido necesario desarrollar otros métodos (ejemplo: porosimetría de mercurio) para el estudio de estructuras macroporosas.

Para determinar isotermas de adsorción a 77 K se utilizan generalmente métodos volumétricos. Para ello, se introduce una cierta cantidad conocida de N₂ en un recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio, construyéndose la isoterma de adsorción punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas, dejando tiempo suficiente para el equilibrio en cada punto. Para determinar el volumen muerto normalmente se utiliza helio, pero Everett [21] ha apreciado cantidades variables de helio adsorbido en sólidos muy microporosos en un determinado intervalo de temperatura.

Previo al procedimiento experimental, se ha de limpiar la superficie del sólido desgasificándola de los gases que pueda tener adsorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura. Para determinar el área superficial y la distribución de poros, el vacío mínimo ha de ser de 10^{-4} Torr. Respecto a la temperatura de desgasificación, al depender fuertemente la velocidad de desorción de la temperatura, cuanto mayor sea ésta más rápidamente se desgasifica, pero hay que tener en cuenta que no se produzca un cambio en la estructura del sólido por el efecto de la temperatura.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller [22]. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- i) no existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial),
- ii) no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas,
- iii) las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

El método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual (ecuación 1);

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[\frac{(C-1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_o} \quad (1)$$

donde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 273.15 K) a una presión parcial P de adsorbato, P_o es la presión de saturación del N_2 a 77 K, V_m es volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área superficial 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):

$$S = \frac{V_m AN}{M} \quad (2)$$

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

Para la determinación de la isoterma de adsorción se empleó la técnica multipunto, determinando el volumen adsorbido en el 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 ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación 1, se obtiene 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 . El área superficial S (m^2/g) se obtiene a partir de la ecuación 2 con el valor calculado de V_m y tomando 0.162 nm^2 como sección de la molécula de N_2 .

- Condiciones experimentales

El equipo utilizado para la determinación de las áreas BET es un analizador de superficies (Micromeritics, referencia ASAP 2010) y un valor de $0,162 \text{ nm}^2$ para la sección representativa de la molécula del nitrógeno a una temperatura 77 K . El mismo equipo calcula automáticamente la distribución del poro usando el método Brunauer- Emmett- Teller. Los gases utilizados han sido N_2 (Carburos metálicos, 99.999%) y He (Carburos metálicos, 99.999%). La temperatura de calentamiento durante las desgasificaciones ha sido de 393 K .

I.3.2.- Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica ha sido utilizada para la caracterización de las distintas fases cristalinas presentes en los materiales preparados.

Los rayos X se producen al bombardear o chocar un haz de electrones contra el ánodo de un metal duro. Los tubos de rayos X tienen un vacío permanente (10^{-6} mmHg). Los electrones son suministrados por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el

cátodo, y son acelerados contra el ánodo mediante una diferencia de potencial de unos 20 a 100 kV entre cátodo y ánodo. La mayor parte de energía de los electrones, aproximadamente un 98 %, se transforma en calor y es por ello necesario que el ánodo esté constituido por un material de elevada conductividad térmica y que sea enfriado por un flujo de agua que circule a su través. Normalmente los ánodos son de cobre. Los rayos X son emitidos desde el ánodo en todas las direcciones posibles pero sólo se usa un haz estrecho que forma un ángulo de unos 3° a 6° con la prolongación plana de la cara del anticátodo y que pasan a través de una ventana constituida por una sustancia de muy bajo coeficiente de absorción a la radiación utilizada, normalmente son de Be.

La técnica de difracción de rayos X consiste en la incidencia, con un determinado ángulo de incidencia 2θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción 2θ . La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo 2θ .

Únicamente se produce difracción cuando se cumple la ley de Bragg, que indica la relación entre el espaciado cristalino (d_{hkl}), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz de rayos X difractado 2θ (ecuación 3)

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

siendo (n) un número entero.

La información que puede obtenerse principalmente de un difractograma de polvo es:

- i) espacio interplanar,
- ii) índices de Miller de las reflexiones,
- iii) dimensiones de la celda y del tipo de red,
- iv) intensidad de las difracciones,
- v) identificación cualitativa de los compuestos cristalinos,
- vi) análisis cuantitativo de mezclas cristalinas
- vii) determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

-Condiciones experimentales

Los experimentos se han realizado en un difractor (Siemens, referencia D5000) configurado según la geometría Bragg-Brentano y goniómetro vertical θ - θ . La radiación CuK_α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) 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 K_β de la radiación. Los espectros se realizaron de 5° a 85° (2θ) con un paso de $0,05^\circ$ y un tiempo de 3s. Las diferentes fases cristalinas obtenidas se identificaron utilizando los patrones de difracción comprendidas en la base de datos JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

I.3.3.- Microscopía Electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite obtener información acerca de la morfología superficial de un catalizador (textura, grado de porosidad, envejecimiento térmico, etc.). También permite obtener información acerca del grado de interacción existente entre diferentes fases (como en el caso de catalizadores soportados) y sobre la existencia de depósitos de carbón sobre la superficie del catalizador después de la reacción. Todos estos datos que podemos obtener pueden relacionarse con el comportamiento catalítico de los catalizadores.

El fundamento en el que se basa la microscopía electrónica es el bombardeo mediante un haz de electrones de la superficie de la muestra a analizar. A nivel general, un microscopio electrónico difiere de un óptico en que el bombardeo de electrones reemplaza a los rayos de luz y las lentes electromagnéticas a las ópticas. Esto mejora mucho la resolución, ya que ésta es proporcional a la longitud de onda λ de la radiación incidente, así cuanto menor es λ , menor es el tamaño que podemos distinguir en el microscopio lo que significa una mayor resolución. En la actualidad, es normal disponer de una resolución inferior a 10 nm.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) se basa en la utilización de un haz de electrones extremadamente fino, que bajo la acción de un juego de bobinas deflectoras es desplazado sobre la superficie de la muestra rastreándola. La interacción entre los electrones bombardeados y el sólido genera diversas señales que proporcionan una valiosa información

acerca del material. Los electrones emitidos desde la superficie de la muestra, como respuesta a la irradiación de electrones de elevada energía, es la principal señal que recoge el SEM.

.-Condiciones experimentales

Para la obtención de las micrografías que se presentan en este trabajo se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido (JEOL, 6300F). El voltaje utilizado está comprendido entre 20 y 40 kV. Las distancias focales fueron de 8-10 nm y se trabajó con un aumento entre 25000-50000x. Las muestras se prepararon mediante electrodeposición de una delgada película de oro sobre las mismas operando a alto vacío y utilizando un portamuestras de carbono.

I.3.4.- Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Esta técnica, como todas las espectroscópicas en el intervalo de frecuencias correspondientes al infrarrojo (IR), está fundamentada en las oscilaciones de los átomos que constituyen las moléculas en torno a su posición de equilibrio a temperatura ambiente. La amplitud (0.01-0.1 Å) y la frecuencia (10^{12} - 10^{14} Hz) características de estas vibraciones, hacen factible la interacción de la radiación IR con las oscilaciones de los átomos.

Sobre la superficie de un material se puede adsorber una cantidad suficiente de una determinada especie para obtener datos sensibles acerca de la molécula adsorbida. El procedimiento más extendido para obtener las bandas de adsorción de las moléculas adsorbidas es mediante la técnica experimental de transmisión.

.-Condiciones experimentales

El equipo FT-IR utilizado para la realización de estos experimentos ha sido un espectrómetro Bruker EQUINOX 55 equipado con una celda de Pyrex especial con ventana de CaF_2 , que permite obtener espectros en condiciones de vacío y bajo atmósfera controlada.

Para la caracterización de las muestras mediante la técnica FT-IR se prepararon pastillas del material diluyendo 1 mg de muestra con 500 mg de KBr (Aldrich, 99%) y sometiendo la mezcla a una presión de 10^6 kPa durante 5 min en una prensa hidráulica. Después de la preparación de la pastilla, ésta fue secada a 323 K durante 1h para eliminar el H_2O . Las medidas de FT-IR fueron realizadas en un rango de números de onda comprendidos entre 7500

- 370 cm^{-1} , con una resolución de 16 cm^{-1} y con 30 barridos por muestra, previa realización de un blanco que es restado a la señal de forma automática.

I.3.5.- Análisis termogravimétrico (TGA)

El equipo utilizado para llevar a cabo un análisis termogravimétrico es una termobalanza que nos permite obtener en función del tiempo o de la temperatura las variaciones de peso que sufre la muestra. Una termobalanza consta fundamentalmente de las siguientes partes: i) cuerpo de la termobalanza, ii) horno y sistema de control de la temperatura, iii) sistema de adquisición y registro de datos y iv) alimentación y sistema de control del flujo de gases.

A partir del termograma que se obtiene en función de la temperatura se pueden identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante la descomposición, pudiéndose representar sobre la gráfica la derivada de la función que permite discernir con más claridad dichas etapas.

.-Condiciones experimentales

Los experimentos de TGA se realizaron en una microbalanza (Perkin-Elmer, TGA7) con una precisión de $1\text{ }\mu\text{g}$. El gas utilizado para realizar los análisis fue Ar (carburos metálicos, 99.999%). La masa de la muestra en cada análisis fue de unos 10 mg . Las condiciones experimentales de los experimentos de TGA fueron:

- Temperatura inicial (T_i) = 393 K ,
- Estabilización del peso a T_i ,
- Velocidad de calentamiento hasta T_f : 283 K ,
- Temperatura final (T_f) = 1173 K

I.3.6.- Desorción a temperatura programada (TPD)

La desorción térmica está basada en la quimisorción de un gas sobre una muestra y la posterior desorción del gas por excitación térmica inducida mediante un aumento de

temperatura. El proceso de desorción se puede seguir utilizando diferentes tipos de detección como son de presión, de conductividad térmica, IR, masas etc.

Puesto que se está hablando de quimisorción, la energía de interacción adsorbato-superficie está en el intervalo de 40-800 kJ/mol; es decir, una energía del orden de la que se requiere para la formación de enlaces. Por tanto, el gas adsorbato debe ser capaz de interactuar químicamente con la superficie.

En función de las características de la superficie, el gas se adsorbe de manera diferente, dando lugar diferentes especies. Una especie hace referencia a un pico de la gráfica, es decir, representa un centro activo con una determinada energía de adsorción. Por otra parte, cuando se adsorbe un gas, normalmente se tienen muchas capas adsorbidas. La quimisorción tiene lugar entre la primera capa de gas y la superficie del sustrato. Las otras capas están fisisorbidas, ya que las interacciones entre ellas de tipo débil. Esto implica que antes de hacer un experimento se debe eliminar todas las capas fisisorbidas, para lo cual se utiliza un sistema de bombas de vacío.

A continuación, al adsorbato se le aplica un programa de temperatura lineal con el tiempo. Durante este calentamiento se produce la eliminación de las especies adsorbidas, es decir, la desorción. El gas que se va desorbiendo, va saliendo del recipiente donde se realiza el experimento debido a que el sistema está en condiciones de alto vacío (10^{-6} a 10^{-8} mbar) o mediante el flujo de un gas portador (He). Finalmente el gas es analizado con un espectrómetro de masas (que permite escoger la masa de la que se quiere hacer el seguimiento de desorción) o con un detector de conductividad térmica y mediante un monitor se va siguiendo la variación que sufren estas especies con la temperatura.

Mediante el TPD se puede determinar el tipo de centros activos que posee un determinado sólido así como su estabilidad. En este trabajo también se ha utilizado esta técnica para determinar la basicidad superficial de las diferentes fases de las hidrotalcitas.

- Condiciones experimentales

El equipo utilizado para la realización de los experimentos de TPD es un equipo de desorción TPD/R/O 1100 (ThermoFinnigan) equipado con un detector TCD conectado a un espectrómetro de masa QMS 422 Omnistar.

I.3.7.- Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada es una técnica muy sensible y no depende de ninguna propiedad específica del catalizador, sino únicamente de que la especie química que se estudia pueda ser reducida.

Se han realizado experimentos de TPR para los diferentes catalizadores de paladio, platino y níquel en la reacción de hidrogenación, y los catalizadores de plata en la reacción de epoxidación para conocer el grado de reducción en el catalizador, así como para tener información superficial y reducibilidad del precursor catalítico.

.- Condiciones experimentales

El equipo utilizado para la realización de los experimentos de TPR fue también un equipo de desorción TPD/R/O 1100 (ThermoFinnigan) equipado con un detector TCD conectado a un espectrómetro de masa QMS 422 Omnistar.

- La cantidad de la muestra calcinada en la mufla a 623 K durante 3 horas, fue de aproximadamente 50 mg.
- Pretratamiento:
 - Pasando Ar a 313 K y un flujo de 40 ml/min durante 5 minutos.
 - Pasando Aire a 623 K durante 30 minutos.
- Análisis:
 - Pasando H₂/Ar (al 5%) con un flujo de 40 ml/min desde 323 K hasta 973 K, con velocidades de calentamiento de 10K/min y manteniendo la temperatura final durante 3 horas.

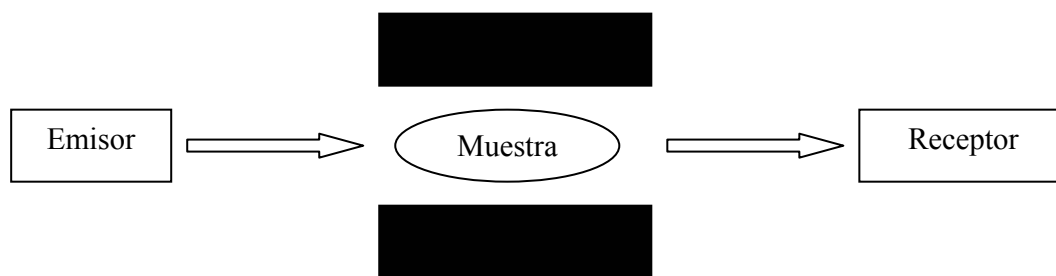
I.3.8.- Resonancia magnética nuclear ²⁷Al RMN

La resonancia magnética nuclear es un método espectral basado en las propiedades magnéticas de los núcleos y, en su aplicación más común, en las propiedades del núcleo de hidrógeno. No obstante, si estas propiedades únicamente dependiesen de los núcleos de los átomos esta técnica no tendría prácticamente interés para los químicos.

Afortunadamente, los electrones van a producir modificaciones, débiles pero observables, a través de procesos que examinaremos más adelante, siendo esos efectos electrónicos los que darán lugar a los desplazamientos químicos y a las constantes de acoplamiento, permitiendo así el estudio detallado de la estructura electrónica de las moléculas, razón del éxito de la RMN en química orgánica.

La RMN es un método relativamente moderno (en comparación a otras espectroscopias) pues data de 1946, año en el que Purcell de la Universidad de Hartad y Bloch y Packard de la Universidad de Stanford obtuvieron los primeros resultados y elaboraron la teoría. El primer espectro con señales separadas para molécula orgánica data de 1951.

Un espectrómetro de RMN consiste esencialmente en un imán, un emisor de radiofrecuencia y un detector de radiofrecuencia.



Cuando una muestra que contiene núcleos, por ejemplo protones, dotados de ciertas propiedades magnéticas, que describiremos más tarde, es colocada entre los dos polos de un imán y sometida al campo de radiofrecuencia (rf) del emisor, es capaz de absorber energía de rf (es lo que se llama entrar en resonancia), para relaciones bien determinadas entre la fuerza del campo magnético β_0 y la frecuencia del emisor.

- Condiciones experimentales

Los espectros de RMN Al^{27} fueron obtenidos a 78.158 MHz en un espectrómetro Varian Unity bajo un campo magnético externo de 7.05 T. Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente. Las muestras, soportadas en un rotor de zirconia, fueron rotadas a la velocidad correspondiente al ángulo mágico ($54^{\circ}44'$ relativo al campo magnético externo) a 3.5kHz. Los espectros fueron tomados a un pulso de excitación de 45° ($3 \mu s$) y un intervalo de acumulación de 3s. Como patrón externo se usó $Al(H_2O)_6^{3+}$.

I.4.- MONTAJE DEL SISTEMA E IDENTIFICACIÓN ANALÍTICA

Con la finalidad de preparar los catalizadores y probar su actividad catalítica, se ha diseñado un sistema catalítico que nos permita reducir los precursores catalíticos, pudiendo modificar las condiciones de temperatura y el flujo de los gases, para posteriormente probar *in situ* la actividad y la selectividad catalítica de los catalizadores obtenidos.

Con el objetivo de investigar la hidrogenación selectiva de óxido de estireno y la vida del catalizador utilizando reactor en continuo en fase gas. La utilización de este reactor puede minimizar los problemas de transferencia de materia y energía y preservar la vida activa del catalizador. También se empleará un reactor discontinuo tipo batch para su comparación con los reactores en continuo.

Los montajes utilizados para llevar a cabo este estudio se presentan en los esquemas 1 y 2.

I.4.1.- Reactor tipo continuo bifásico

El esquema 1 representa el sistema de reacción en fase gas y que consta de diversas etapas que son las siguientes:

- **La alimentación:**

Dentro de un saturador se introduce 4-5 ml de reactivo a estudiar (por ejemplo el óxido de estireno), y éste dentro de una estufa a una temperatura controlada a que nos permite obtener la presión de vapor deseada del reactivo en cuestión. La alimentación se realiza por arrastre de vapor, es decir que cuando el gas H_2 se introduce dentro del saturador arrastra el óxido de estireno (SO) hacia el reactor. También se pueden introducir los reactivos líquidos con una bomba a pistón y evaporarlos posteriormente.

- **Etapas de reacción:**

Esta etapa consta de un horno donde se controla la temperatura por medio de un controlador. Dentro de este horno se introduce el reactor en el cual previamente se ha

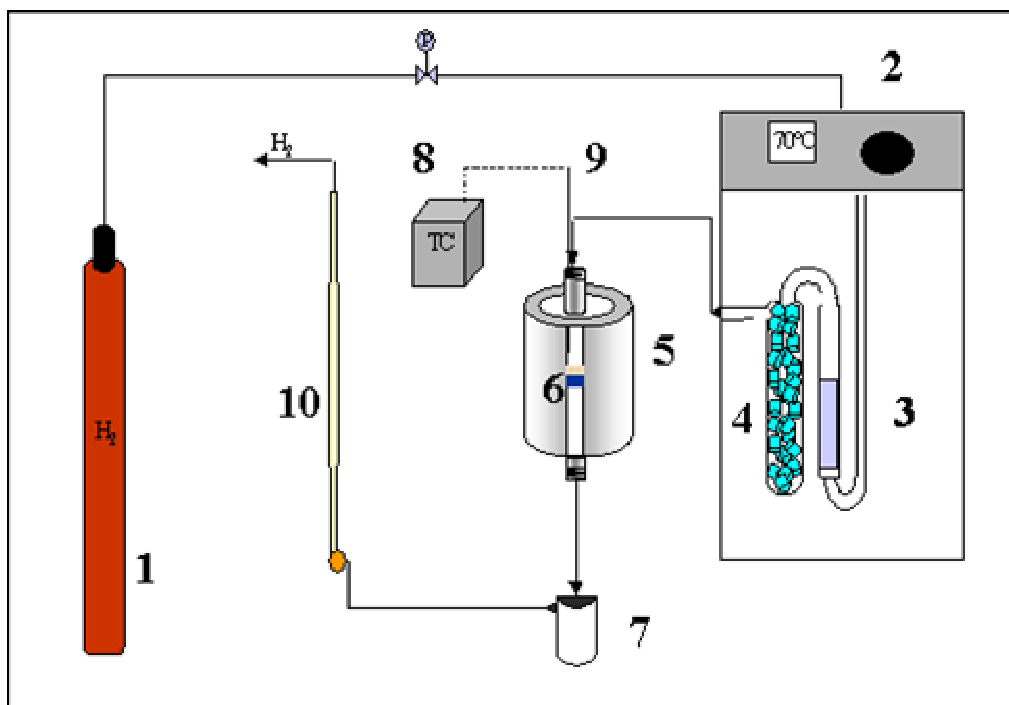
introducido el catalizador a probar en una cantidad entre 125-1000 mg. Este catalizador se ha activado *in situ* dentro del reactor.

- **Recogida de muestras:**

A la salida del reactor, se conecta un saturador, el cual se ha introducido en una trampa frigorífica para asegurar la total condensación de los productos.

- **Análisis:**

El análisis de los productos de reacción se realiza mediante cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo modelo SHIMADZU GC-17, equipado con un detector de ionización de llama (FID), y una columna capilar de 25 metros de longitud con el nombre comercial ULTRA 2. La detección se lleva a cabo a una temperatura de inyector de 523 K y de detector de 573 K.



Esquema I.1: Sistema de reacción del reactor continuo.

(1. Bombona de H₂, 2. Estufa, 3. Muestra de OS, 4. Saturador, 5. Horno, 6. Reactor, 7. Recolector de muestra, 8. Controlador de temperatura, 9. Termopar, 10. medidor de flujo)

Para poder identificar los productos de reacción de hidrogenación de óxido de estireno, se preparan muestras patrones de distintas concentraciones para cada producto usando ciclohexano como disolvente y etanol como patrón interno o se analiza la muestra no identificada mediante la espectrometría de masas.

La utilización de rectas de calibrado permite calcular cuantitativamente las concentraciones de cada una de las sustancias obtenidas como productos de reacción. En la utilización de patrones se compara los tiempos de retención en columna con los tiempos de retención de los productos de reacción.

Para analizar algunos productos de reacción y calcular los valores de conversión y selectividad en tanto por ciento a partir de las áreas de los picos, se determinaron unos coeficientes de calibración. El método seguido fue el siguiente:

Se supone que el área del pico cromatográfico es igual al número de moles multiplicado por un factor de respuesta del detector. Este factor es caracterizado por cada compuesto, pero puede depender de los otros productos detectados y de la cantidad relativa de cada uno de ellos. En general se define:

$$A_i = \delta_i * n_i \quad (1)$$

donde A_i es el área del pico i , δ_i es el factor de respuesta del detector correspondiente en unas condiciones determinadas, y n_i es el número de moles del compuesto i . Como el coeficiente puede depender de los productos detectados, se inyectaron mezclas de concentración conocida de todos los compuestos que pueden detectarse, y sabiendo el área de pico, se calculó la relación de coeficientes para pares de productos. Es decir, suponiendo que tenemos los compuestos i y j , haciendo el cociente entre la ecuación (1) y la correspondiente para j , se puede calcular δ_i/δ_j :

$$\delta_i/\delta_j = A_i * n_j / A_j * n_i \quad (2)$$

Por tanto se calcula una serie de coeficientes para distintas concentraciones de productos. A partir de los cocientes de las áreas y los coeficientes se pueden calcular los cocientes de moles, que permiten obtener los valores de conversión y selectividad.

A continuación se presenta un ejemplo de cromatograma típico en que aparecen los picos de todos los productos químicos de este trabajo:

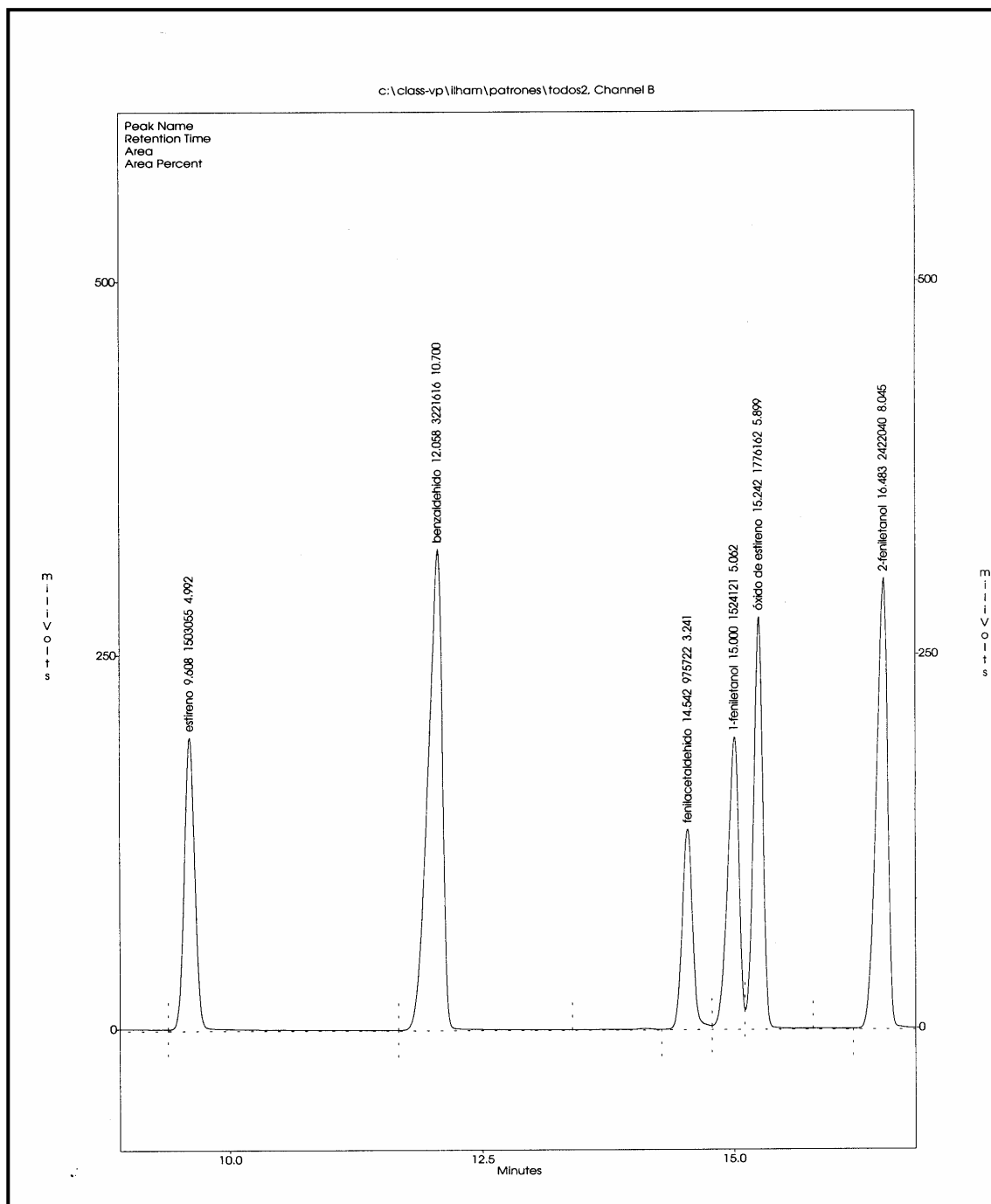
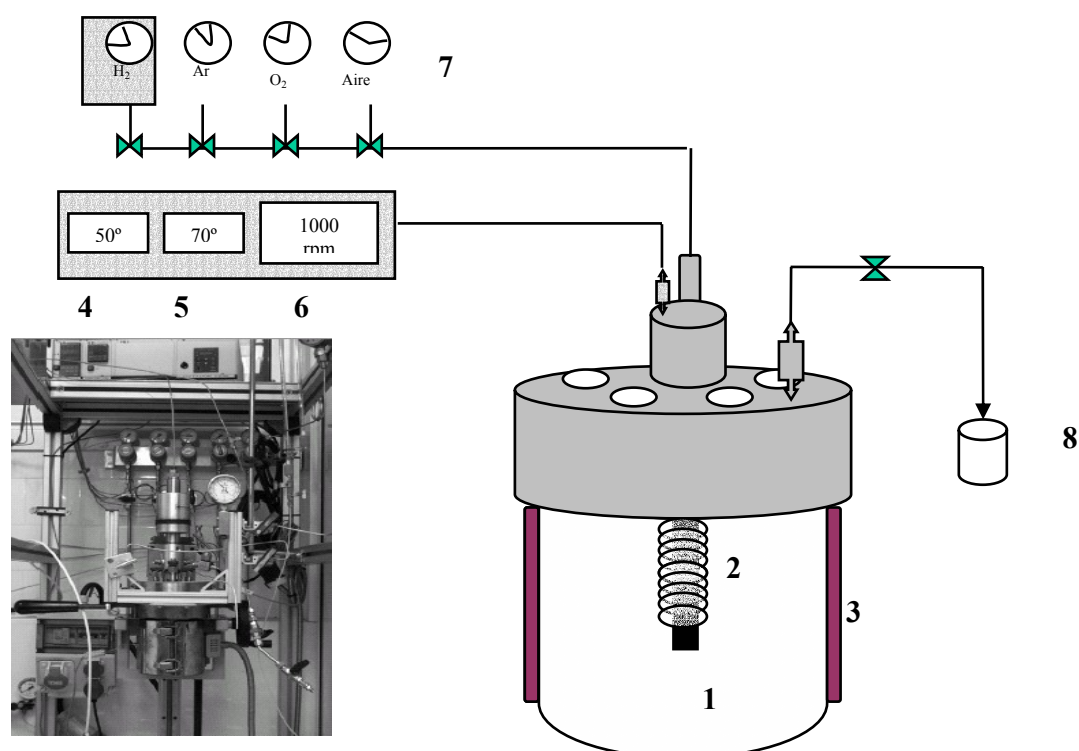


Figura 2: Cromatograma común en la reacción de la hidrogenación de óxido de estireno.

I.4.2.- Reactor tipo batch

El reactor en acero inoxidable está provisto de una camisa calefactora, así como de un sistema de calefacción o refrigeración interna y de una turbina que puede girar hasta 1500 rpm evitando con ello problemas de transferencia externa de materia. En el equipo batch los reactivos se introducen dentro del reactor y cuando se alcanza la temperatura adecuada de reacción se empieza a extraer muestras del equipo. Previamente se ha introducido el catalizador dentro del reactor activándose éste previamente en un reactor en continuo. Las muestras extraídas son analizadas mediante cromatógrafo de gases.



Esquema I.2: Sistema de reacción de un reactor tipo Batch

(1. Reactor tipo batch, 2. Agitador, 3. Horno, 4. Indicador de la temperatura de reactor, 5. Indicador de la temperatura del horno, 6. Indicador de la velocidad del agitador, 7. Manorreductores de gases, 8. Recolector de muestras).

El análisis de los productos de reacción se lleva a cabo de la misma manera que se explicó para el sistema continuo utilizando el mismo cromatógrafo de gases.

Referencias:

- [1] S. Arctander, *Perfume and Flavour Chemical*; Montclair, NJ, 1969.
- [2] B. D. Mookherjee, R. A. Vilson, Kirk Eds. *Encyclopedia of chemical technology*, 4 ed., John Wiley, New York, vol 4, 1996.
- [3] E. T. Theimer in *Fragrance Chemistry*, pg.271, Academic Press, New York, 1982.
- [4] R. V. Chaudhari, M. M. Telkar, C. V. Rode, U.S. Patent 6.166.269, 2000
- [5] K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, *Common Fragrance and Flavour Materials*, New York, 1990
- [6] R. Wilson, in Kirk Other's *Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 4*, pag. 116, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [7] K. Weissermel, H. J. Arpe, *Química Orgánica Industrial*. Ed. Reverté S.A., 1981.
- [8] M. A. Sprecker, A. Richard Weiss,. *International Flavors and Fragrances Inc.*, New York, N Y, Dec. 15, 1994.
- [9] S. Ueno, K. Yamaguchi, K. Yoshida, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Comm.*, 1998, 295.
- [10] M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Luque, J. M. marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *Appl. Catal. A: general*, 216 (2001) 257-265.
- [11] K. Yamaguchi, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Org. Chem.* 64 (1999), 2966-2968.
- [12] D. Swen. In: R. Adams (Ed.), *Organic Reactions*, Wiley, New York, 1953, p.378.
- [13] Q. Zhang, Y. Wang, S. Itsuki, T. Shishido, *J. M. Cat. A: Chemical* 188 (2002) 189-200.
- [14] D. S. Zimmerman, L. Charles, US. 2,992,238, 1961.
- [15] G. Li, X. G. Wang, H. Yan, *App. Cat. A: General* 236 (2000) 1-7.
- [16] J. Lu, M. Luo, H. Lei, *J. Catal.* 211 (2002) 552-555.
- [17] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6th ed., OUP, 1997, ISBN: 0-19-855963-1.
- [18] D. A. Cadenhead, N. J. Wagner, In "Experimental Methods in Catalytic Research", vol II. (Ed. R. B. Anderson and P. T. Dawson) p. 223, Academic Press. London (1976).
- [19] I.U.P.A.C "Definitions, terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry", part. I of Appendix II, (D. H. Everett) *Pure Appl. Chem.* 31, 579 (1972).

- [20] I.U.P.A.C “Terminology in Heterogeneous Catalysis”, part. II of Appendix II, (R. L. Burwell, Jr.) Pure Appl. Chem., 45, (1976) 71.
- [21] D. H. Everett, “Thermochimie” (Ed. M. Lafitte), (Colloques Internationaux de centre Nacional de la Recherche Scientifique, N° 201, Marseille), P. 54, C. N. R. S., Paris, (1972).
- [22] S. Brunuauer, P. H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.

II.1.- ANTECEDENTES

El 2-feniletanol (comúnmente llamado alcohol 2-feniletílico) es uno de los componentes principales de la esencia natural conocida como aceite de rosa y puede ser obtenido de forma natural a partir de la extracción de dicha esencia de los pétalos de rosa [1]. Este alcohol es un producto muy valioso desde el punto de vista comercial ya que presenta múltiples aplicaciones, entre las que cabe destacar:

- Su elevada utilización como fragancia debido a su agradable olor tanto en la industria de perfumes como en las fragancias que se adicionan a jabones, detergentes, así como también en alimentación [2].
- Su uso en la preparación de antisépticos y desodorantes debido a sus importantes propiedades bactericidas y fungicidas.
- Aparece en la formulación de varios cosméticos, especialmente en tintes y champús de pelo.
- Se utiliza también como agente anestésico local.

Desde un punto de vista de la industria química, el 2-feniletanol se emplea en procesos de obtención de diferentes productos como puede ser el éster feniletílico, fenil acetaldehído, ácido benzoico y fenil acético, bifenil éter etc. Además, debido a que el 2-feniletanol contiene un anillo aromático, en éste se pueden dar reacciones de nitración, sulfonación y halogenación que pueden permitir la obtención de diferentes compuestos de gran importancia industrial.

Para la síntesis del 2-feniletanol se pueden aplicar diferentes estrategias:

Convencionalmente el 2-feniletanol se prepara mediante la síntesis con reactivos de Grignard. En dicha síntesis el clorobenceno se transforma en el cloruro de fenil magnesio, que por reacción con el óxido de etileno se transforma en el cloruro de magnesio feniletóxido. Este último compuesto se descompone en medio ácido para dar el 2-feniletanol. Este proceso de obtención del 2-feniletanol presenta diferentes inconvenientes tanto desde un punto de vista medioambiental como económico. En dicho proceso la generación de una gran cantidad de residuos, así como el empleo de disolventes extremadamente peligrosos como el dimetiléter, lo hacen poco aconsejable. Otro inconveniente importante a destacar en este proceso está

relacionado con la pureza del 2-feniletanol obtenido, ya que conjuntamente con el 2-feniletanol se obtienen compuestos del tipo bifenilo así como otro tipo de subproductos que no se separan bien del 2-feniletanol incluso con destilación al vacío [3,4] siendo este hecho un grave inconveniente para su utilización en fragancias.

Otro método tradicional de obtención de dicho alcohol, desde un punto de vista industrial, es la reacción de alquilación de Friedel-Crafts que consiste en hacer reaccionar benceno con óxido de etileno utilizando como catalizador tricloruro de aluminio anhidro [5,6].

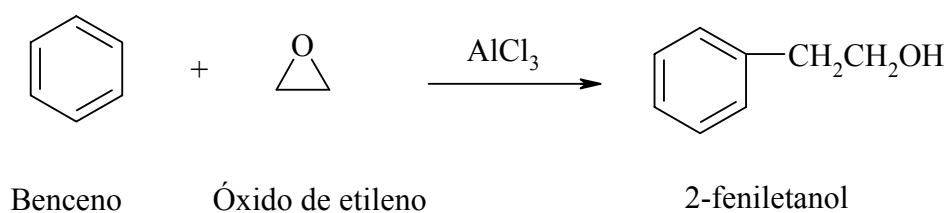


Figura 1: Reacción de alquilación tipo Friedel-Crafts

Sin embargo, este método presenta serios inconvenientes entre los que se pueden citar los siguientes:

- el elevado contenido de catalizador que se necesita ya que se introduce en cantidades estequiométricas, resultando ser casi más bien un reactivo que un catalizador;
- tanto el tricloruro de aluminio como las especies oxiclорadas que se forman durante la reacción son altamente corrosivas e implican el uso de equipamiento resistente a dicha corrosión elevando considerablemente los costes de producción;
- el catalizador no se recupera por lo que se generan importantes problemas de tipo medioambiental en los efluentes de salida del reactor;
- la presencia de tricloruro de aluminio en el producto (ya que resulta difícilmente separable) puede causar que la calidad del alcohol no sea la requerida para su uso en perfumería [5].

Por otra parte, mediante la apertura del epóxido con un agente reductor del tipo hidruros o metales alcalinos [7-20] también se puede conseguir la obtención de alcoholes. En general, está favorecida la formación del alcohol más sustituido, siendo difícil la obtención del alcohol en posición menos sustituida con elevada selectividad. No obstante, recientemente ha sido descrita la rotura del epóxido utilizando como agente reductor el borohidruro de cinc soportado

en sílica gel y fosfato de aluminio obteniéndose el alcohol menos sustituido como producto mayoritario [21,22]. Estos son unos resultados interesantes ya que como se observa experimentalmente el uso de sólidos inorgánicos soportando un agente reductor puede permitir el control de la selectividad en la reacción orgánica de apertura reductora del epóxido.

Teniendo esto en consideración, el 2-feniletanol se puede preparar también mediante la reducción de óxido de estireno empleando diferentes hidruros como agentes reductores tanto sin soportar como soportados [12, 21-22]. Sin embargo, la preparación de estos reactivos reductores introduce una etapa adicional en el proceso de obtención del 2-feniletanol haciéndose muy difícil llevar a cabo este tipo de proceso a nivel comercial. Otro grave inconveniente de este método de obtención del 2-feniletanol es que el uso de este tipo de reactivos produce la formación de una mezcla de alcoholes primarios y secundarios y otros subproductos que hace necesaria diversas etapas de separación posteriores.

El 2-feniletanol se puede obtener también como un subproducto en el proceso de obtención conjunta de estireno y óxido de propileno. En dicho proceso se hace reaccionar etilbenceno con aire con la finalidad de obtener el hidroperóxido de etil benceno. Éste último reacciona con propileno para obtener óxido de propileno y 1-feniletanol. Posteriormente, el 1-feniletanol se deshidrata y se obtiene el estireno [23]. En dicho proceso se genera un residuo de elevado punto de ebullición que contiene metales, 1-feniletanol, 2-feniletanol y otros subproductos de condensación. De dicho residuo se puede recuperar el 2-feniletanol [24]. No obstante un inconveniente de este proceso es el bajo grado de pureza del 2-feniletanol obtenido hecho que dificulta su utilización en perfumería [1-3,5].

Recientemente, se han propuesto otros procesos de obtención del 2-feniletanol mediante el empleo de materiales ácidos del tipo zeolitas que permiten la apertura del anillo del epóxido y la obtención del alcohol [25]. También se ha investigado el empleo de radiación ultravioleta conjuntamente con estas zeolitas [26]. No obstante, la selectividad y el rendimiento obtenido hasta ahora no hacen viables estos procesos.

Por tanto, para que un proceso de producción del 2-feniletanol a escala industrial sea viable, se requiere que dicho proceso presente elevados rendimientos, selectividad y una gran pureza para dicho producto. También ha de tener una suficiente capacidad de producción, bajos

costos, seguridad, simplicidad en las operaciones y que el proceso sea respetuoso con el medio ambiente.

Es por todo ello que resulta de gran interés desarrollar nuevos procesos de producción viables, más limpios que solventen los problemas medioambientales y minimicen los costos. Es en este contexto donde adquiere una gran relevancia la utilización de la tecnología de hidrogenación catalítica selectiva de óxido de estireno para obtener 2-feniletanol, según la reacción siguiente:

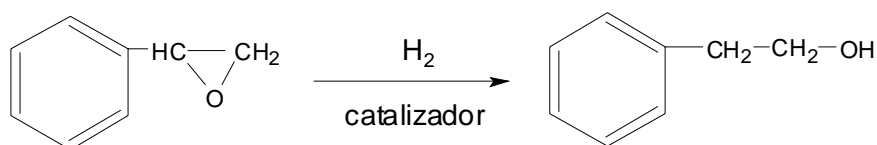


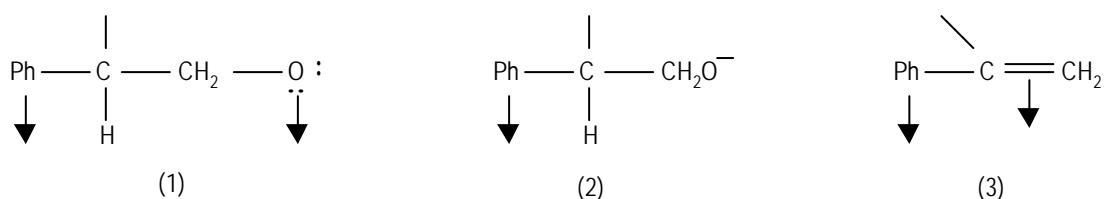
Figura 2: Reacción de hidrogenación de óxido de estireno

Es por todo ello el proceso de hidrogenación catalítica de óxido de estireno puede ser de gran utilidad en la obtención del 2-feniletanol. Este proceso se ha estudiado usando tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos, encontrándose dicha información tanto en forma de patentes [27-45], como en la literatura abierta [46-61]. No obstante, el empleo de catalizadores homogéneos presenta un grave problema de separación y recuperación del 2-feniletanol y de separación y recuperación del catalizador. Es por ello que tanto desde un punto de vista económico como ecológico es preferible el empleo de catalizadores heterogéneos.

El tipo de catalizadores heterogéneos más utilizados en la hidrogenación catalítica del óxido de estireno para la obtención del 2-feniletanol están basados principalmente en níquel, paladio y platino. Se han empleado catalizadores másicos (Ni Raney principalmente), así como soportados (Pd y Pt en carbón activo o alúmina). Los experimentos de hidrogenación se han realizado básicamente en fase líquida y empleando reactores tipo batch. Sobre la utilización de sistemas de reacción en continuo tanto en fase gas como en reactores trifásicos, la información es prácticamente inexistente, encontrándose muy poca información al respecto [37,43].

Referente al mecanismo de reacción del proceso de hidrogenación es importante destacar que la aportación de un medio básico como el hidróxido o el carbonato sódico hace que aumente la selectividad en la obtención del alcohol menos sustituido. Mitsui y

colaboradores [58] han explicado dicho comportamiento presentando un estudio detallado sobre el mecanismo de la hidrogenólisis catalítica del óxido de estireno en fase líquida empleando catalizadores másicos de níquel, paladio y platino. Según el mecanismo propuesto por estos autores, el óxido de estireno interacciona con los centros metálicos por el anillo aromático y el oxígeno epoxídico. Las especies más estabilizadas en medio básico serían (1) utilizando catalizadores de Ni o Pd y (2) utilizando catalizadores de Pt. En ambos casos, el resultado es la obtención selectiva del alcohol deseado. En ausencia de medio básico, la interacción es más fuerte y se produce la ruptura de los dos enlaces C-O del epóxido dando lugar a la especie intermedia (3) que posteriormente evoluciona hacia la formación de etilbenceno.



Divakar y colaboradores [47] proponen una forma alternativa de control de la selectividad a partir de inducir modificaciones en la interacción del sustrato con el centro activo mediante la introducción de moléculas reguladoras del tipo beta-ciclodextrina y su derivado la beta-epiclorhidrina.

Una propuesta alternativa a los sistemas anteriores ha sido dada por el grupo de Dimitrova y consiste en la utilización de la zeolita HZSM-35 como catalizador para la obtención selectiva del 2-feniletanol [25]. Este sistema catalítico abre un campo nuevo y muy amplio a la utilización de materiales con estructuras porosas controladas y con propiedades ácido-base diferentes a las propuestas en sistemas catalíticos previos.

Como ya se ha comentado de forma breve anteriormente, casi la totalidad de los sistemas de reacción referenciados trabajan en fase líquida con reactores discontinuos. Las condiciones de reacción suelen establecer un rango de temperatura entre 303-423 K y elevadas presiones de hidrógeno [27-58]. Los disolventes empleados habitualmente son 2-butanol, benceno, xileno, metanol, etanol, propanol, butanol, etc., observándose una mayor formación de subproductos cuando se emplean alcoholes primarios que secundarios [39].

La principal limitación mostrada por todos estos sistemas catalíticos es el envenenamiento que sufre el catalizador debido, por una parte, a la viscosidad del propio 2-feniletanol y por otra parte, a la formación de productos secundarios que quedan adheridos a su superficie provocando su desactivación. Estos subproductos son debidos fundamentalmente a reacciones de condensación entre el 2-feniletanol y el óxido de estireno y también a reacciones de isomerización del propio óxido de estireno que dan lugar al correspondiente aldehído. Se han desarrollado diferentes estrategias para la minimización de este problema [45], tales como:

- La adición de agua al medio de reacción con vigorosa agitación (ya que en un principio se realizaban en medio exclusivamente alcohólico).
- La adición de emulgentes que mejoran la acción del agua.
- La adición de pequeñas cantidades de reactivos básicos.
- La dosificación de la entrada del óxido de estireno en el medio de reacción.

En general, el efecto conseguido con todas estas actuaciones es disminuir el contacto entre la superficie del catalizador y el óxido de estireno.

Cabe destacar una propuesta alternativa a los anteriores sistemas de reacción tipo batch presentada por Hoelderich y col. y Buechele y col. [37,43]. Hoelderich propone el estudio de esta reacción en un reactor en continuo en fase gas utilizando catalizadores basados en zeolitas tipo pentasil y fosfatos dopados con metales con capacidad hidrogenante (Ni, Pd, Pt.). Buechele propone un reactor trifásico empleando un catalizador de paladio. Se obtienen buenas selectividades en el alcohol deseado aunque no existen datos precisos del proceso, tanto referente a la cinética como sobre la actividad y la vida del catalizador.

Debido a que una gran parte de los trabajos realizados en este campo están en forma de patentes, existe un pobre conocimiento de los aspectos cinéticos, de actividad y vida activa de los catalizadores empleados. Únicamente en una patente se habla de la posibilidad de reutilización del catalizador [39]. En algunos casos la información que aportan puede incluso resultar contradictoria. Por ejemplo, en una patente típica donde se emplean catalizadores de paladio o níquel Raney, trabajando con un 48% de disolución acuosa ligeramente básica, una presión de 20 atm de hidrógeno y temperatura entre 313-323 K se obtiene un 99% de selectividad en el 2-feniletanol [27]. En otras patentes utilizando catalizadores similares pero trabajando a una temperatura entre 343-423K, el producto mayoritario es el 1-feniletanol [29-

31,48]. No parece pues muy justificado el hecho de que este cambio de selectividad tan brusco sea debido únicamente al cambio de la temperatura de reacción.

Es por ello que en este trabajo proponemos el estudio de la hidrogenación selectiva de óxido de estireno para la obtención del 2-feniletanol. Hemos planteado trabajar con diferentes fases activas metálicas como Pd, Pt, Ni así como diferentes soportes como MgO, γ -Al₂O₃ y carbón activo.

También se estudiarán diferentes diseños de reactores como reactor batch o reactores en continuo tanto bifásicos como trifásicos, así como las condiciones de operación referentes a temperatura y presión de reactivos.

La finalidad de todo este estudio es poder correlacionar los datos de actividad y selectividad de la reacción de hidrogenación selectiva de óxidos de estireno con las propiedades físico-químicas de los catalizadores, así como con el diseño de reacción.

Referencias:

- [1] S. Arctander, *Perfume and Flavour Chemical*; Montclair, NJ, (1969).
- [2] B. D. Mookherjee, R. A. Vilson, Kirk Eds. *Encyclopedia of chemical technology*, 4 ed., John Wiley, New York, vol 4, (1996).
- [3] T. E. Theimer, in *Fragrance Chemistry*, pg.271, Academic Press, New York ,(1982).
- [4] R. V. Chaudhari, M.M.Telkar, C. V. Rode, U.S. Patent 6.166.269, (2000).
- [5] K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, *Common Fragrance and Flavour Materials*, New York, (1990).
- [6] R. Wilson, in *Kirk Other's Encyclopaedia of Chemical Technology Vol. 4*, pag.116, John Wiley & Sons, New York, (1991).
- [7] H.O. House, *Modern Synthetic Reactions*, W.A. Benjamin, Menlo Park, (1972).
- [8] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, Plenum Press, New York, (1977).
- [9] M. Bartok, K.L. *Chemistry of Heterocyclic Compounds-Small Ring Heterocycles*, ed. A. Weissberger and E.C. Taylor, Wiley, New York, (1985).
- [10] R. Sreekumar, R. Padmakumar, P. Rugmini, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 5515.
- [11] G. Smith, *Synthesis*, 8 (1984) 629.
- [12] C. Bonini, *Tetrahedron*, 45 (1989) 2895-2904.
- [13] M. Hudlicky, *Reductions in Organic Chemistry*, Ellis Horwood Chichester, (1974).
- [14] E. L. Eliel, D. W. Delmonte, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 3226.
- [15] M. L. Mihaolovic, V. Andrejevic, J. Milovanoic, *Helv. Chim. Acta*, 69 (1976) 2305.
- [16] A. Ookawa, H. D. Soai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60 (1987) 1813.
- [17] S. Krishnamurthy, R. M. Shubert, and H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8486.
- [18] R. O. Hutchings, I. M. Taffer, W. Burgoyne, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 5214.
- [19] W. B. Smith, *J. org. Chem.*, 49 (1984) 3219.
- [20] Y. Fort, R. Vanderesse, P. Caubere, *Tetrahedrom Lett.*, 26 (1985) 3111.
- [21] B. C. Ranu, A. R. Das, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990)1334.
- [22] J. M. Campelo, R. Chakraborty, J. M. Marinas, *Synthetic Commun.* 26 (3) (1996) 415-421.
- [23] K. Weissermel, H. J. Arpe, *Química Orgánica Industrial*. Ed. Reverté S.A., (1981).
- [24] M. P. De Frutos, J. A. Delgado, I. Vic, EP 0943611, (1999).
- [25] R. Dimitrova, V. Minkov, N. Micheva, *Appl. Catal.* 145 (1996) 49-55.
- [26] M. Steilemann, J. N. Armor, W. F. Hölderich, *Chem. Commun.*, (1999), 696-698.

- [27] I. Rusznak, et al. HU 33.438, Chem. Abstr. 103 (1985) 87634b.
- [28] T. Kondo, K. Komiya, E. Iwanamoto, JP 77.108.940, 1977; Chem. Abstr. 1978, 88,89349h.
- [29] Y. Hirako, JP 62,286,939, 1987; Chem. Abstr. 108 (1988) 152560.
- [30] H. Iwamoto, JP 7831,635,1938; Chem. Abstr. 89 (1978) 75313u.
- [31] E. Grochowski, J. Chylinska, M. Pol. Cieslak, 107,303,1981; Chem. Abstr. 95 (1981) 1150022n.
- [32] D. Zhu, Z. Liu, CN19949494112147;1995.
- [33] D. Zhu, Z. Liu, CN1111228 A;1995.
- [34] O. Priese, Ger. Patent, 86,812;1972.
- [35] T. F. Wood, Ger. Patent, 1,918,852; 1969.
- [36] I. Szydolowska, et al. Pol. 137,142 1987; Chem. Abstr.113 (1990) 152003t.
- [37] W. Hoelderich, M. Goetz, L. Hupfer, Ger. Pat. 3,801,106,1989; Chem. Abstr. 1990, 112,55217n.
- [38] M. Detrescu, et. al. RO 76545,1981 ; Chem. Abstr., 99 (1983) 139484y.
- [39] C. A. Gibson, L. F. Theiling, Ger. 2,641,821, 1977; Chem. Abstr., 97 (1977) 39085c.
- [40] T. F. Wood, N. J. Clifton, US Patent 2.524.096, 1950.
- [41] A. S. H. Zijatdinov, et al. RU 1988000107367, 1999.
- [42] M. B. Sherwin, EP 0004732 B1, 1979.
- [43] W. Buechele et al.; Ger. Pat.; DE19936208, 2001.
- [44] F. J. Bröckerm et al.; Ger. Pat.; DE 19990802; 2001.
- [45] R. V. Chaudhari,et al. US Pat.; 6.166.269; 2000.
- [46] C. V. Rode, M. M. Telkar, R. V. Chaudhari, Stud. Surf. Sci. and Catal., 130 A (2000) 533.
- [47] R. Ravischandran, S. Divakar, J.Mol.Catal. A. 137(1-3) (1999) 31.
- [48] K. Komiya, Toyo Soda Kenkyu Hokaku 1977, 21(2), 47; Chem. Abstr. 1978, 88,88803q.
- [49] V. G. Yadav, S. B. Chandalia, Organ. Proc.Res. Develop. 2 (1998) 294.
- [50] R. Ravischandran, S. Divakar, J.Mol.Catal. A. 137(1-3) (1999) 31.
- [51] O. Priese, Chem. Abstr. 1973; 78,97305z.
- [52] T. F. Wood, Chem. Abstr.1970, 72, 43111r.
- [53] N. E. Khilogrivova, et al. Mast Zhir. Promst. 1983, 12,23; Chem. Abstr. 1984,100,85329v.
- [54] D. Cornet, Y. Gault, F. G. Gault, 3rd Int. Congr. Catal., Amnterdam, 1964, p.1185.

- [55] S. P. Fore, W. G. Bickford, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 2104.
- [56] S. A. M. Skaya, W. M. Reshetnikov, E. N. Bakhanova, K. K. Kuzembaer, M. N. Anchevskaya, *Chem. Abstr.* 69 (1968) 67027g.
- [57] R. Dimitrova, V. Minkov, N. Micheva, *Appl. Catal. A.* 145 (1-2) (1996) 49.
- [58] S. Mitsui, S. Imaizumi, M. Hisashige, Y. Sugi, Y.; *Tetrahedron*, 29 (1973) 4093.
- [59] J. P. Varghese, S. Arumugam, I. Suresh, *Synthetic. Commun.* 25 (15) (1995) 2267-2273.
- [60] R. Ravischandran, S. Divakar, *J. Mol. Catal. A.*, 137 (1-3) (1999).
- [61] D. R. Howton, J. Kaiser, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 2420.

II.2.- PARTE EXPERIMENTAL

II.2.1.- Preparación de los catalizadores

En la reacción de hidrogenación del óxido de estireno se han estudiado catalizadores de níquel, platino y paladio tanto másicos como soportados. Las condiciones de preparación y caracterización de estos catalizadores se describirán tanto para los precursores catalíticos como para los correspondientes catalizadores, respectivamente.

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

II.2.1.1.- Catalizadores másicos

Se ha utilizado un catalizador másico comercial del tipo níquel-Raney para contrastar sus resultados de actividad catalítica en la hidrogenación de óxido de estireno en fase líquida utilizando un reactor tipo batch, con los otros catalizadores preparados en nuestro laboratorio. El níquel-Raney se presenta en una suspensión acuosa que evita su oxidación y es suministrado por Fluka. Se ha determinado el área BET de este catalizador encontrándose un valor de $72.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

II.2.1.2.- Catalizadores soportados

Habitualmente, en la reacción de hidrogenación, los catalizadores soportados consisten en metales del grupo VIII. En este trabajo se ha escogido como fases activas metales del tipo níquel, paladio y platino, ya que son metales que poseen excelentes propiedades en reacciones de hidrogenación. Como soportes se ha escogido óxido de magnesio, γ -alumina y carbón activo, para estudiar la influencia de las propiedades ácido-base del soporte sobre la fase activa del catalizador. Para la preparación de estos catalizadores se ha empleado usualmente el método convencional de impregnación, así como para la preparación de materiales tipo hidrotalcitas se ha empleado el método de coprecipitación. En el caso de los catalizadores de níquel soportados, éstos se han preparado básicamente a partir de materiales tipo hidrotalcitas

(Takovitas). A continuación se comenta de forma breve la preparación de estos materiales catalíticos.

- Takovitas de Ni/Al,

Las takovitas son materiales laminares que se pueden preparar mediante el método coprecipitación de las correspondientes sales de níquel y aluminio. Para ello, se ha preparado una disolución acuosa (2M) que contiene nitrato de níquel y nitrato de aluminio, en una relación molar deseada (Ni/Al). La solución se pone en una bureta. En otra bureta, se pone una mezcla de NaOH (2M) (Aldrich) y NaCO₃ (2M) (Aldrich), se añaden las dos mezclas gota-gota sobre un vaso de precipitado que contiene 100 ml de agua, y se mantiene en agitación a pH constante e igual a 10. Después de la precipitación el material se mantiene en agitación durante 12 horas. Este método permite obtener de forma fácil materiales tipo hidrotalcitas que contienen diferentes relaciones estequiométricas de Ni/Al. En este trabajo se han preparado dos takovitas con una relación Ni/Al 1/1 y 3/1. Una vez obtenido el precipitado, éste se filtra y se lava con agua desionizada en forma abundante, para eliminar la contaminación del precipitado con sodio. Posteriormente se seca en estufa a 393 K durante 24 horas y posteriormente el precipitado se calcina a 673K durante seis horas. Una vez obtenido el precursor catalítico, éste se introduce en el reactor y se reduce en flujo de hidrógeno a una temperatura de 653 K durante 4 horas.

- Catalizadores soportados

- Los soportes

Tal como se ha comentado anteriormente, los soportes utilizados en este trabajo son materiales comerciales. Entre ellos hemos empleado óxido de magnesio (Aldrich), γ -alúmina (Aldrich) y carbón activo (Aldrich). A continuación se explica brevemente la preparación de la fase activa en los diferentes soportes.

- Introducción de la fase activa: Ni, Pd, Pt

En los diferentes soportes, la fase activa se introducirá mediante la técnica de impregnación a mínimo volumen con cantidades apropiadas de disolución de diferentes sales de los metales correspondientes como nitrato de níquel, acetilacetato de níquel, acetilacetato de paladio, ácido hexacloroplatínico etc., con el fin de obtener la carga metálica deseada en el catalizador final. Una vez realizada la impregnación, los materiales se secan en la estufa a 383 K y después se calcinan a 623 K durante 3 horas. Este proceso de calcinación produce la descomposición de las sales de los precursores obteniendo el óxido metálico disperso en el soporte. Después, se reduce la cantidad necesaria en el reactor a 623 K durante 3 horas con flujo de hidrógeno.

Para los catalizadores soportados en carbón activo, la fase de calcinación ha sido sustituida por una fase de reducción directa una vez seco el precursor catalítico. Esto se ha hecho para evitar la combustión del soporte durante el proceso de descomposición de las sales metálicas en presencia de aire.

II.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.3.1.- Caracterización de los catalizadores

II.3.1.1- Catalizadores de paladio

Se han preparado cuatro catalizadores de Pd mediante el método de impregnación a mínimo volumen con una solución de acetilacetonato de paladio Pd(acac)₂ (Aldrich) disuelto en tolueno, que contiene la cantidad de metal deseada. Después de la impregnación, el sólido se ha sometido a un proceso de secado en la estufa a 383 K y posterior calcinación a 623 K durante 3 horas en la mufla. Se han usado como soportes MgO, γ -Al₂O₃ y carbón activo (CA). El contenido de paladio ha sido de 0.2% y del 2% en peso. La nomenclatura utilizada para la designación de los catalizadores es: 0.2% Pd/MgO (C1), 2% Pd/MgO (C2), 2% Pd/ γ -Al₂O₃ (C3) y 2% Pd/CA (C4).

Tanto los precursores catalíticos como los catalizadores fueron caracterizados empleando diferentes técnicas. Mediante difracción de rayos X se han identificado las diferentes fases cristalinas presentes en los materiales mediante identificación con la ayuda de los patrones de difracción de la base de datos JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Los patrones utilizados para identificar estos materiales son: periclase MgO (JCPDS-ICDD 45-0946), grafito C (JCPDS-ICDD 47-1308), γ -Al₂O₃ (JCPDS-ICDD 47-1308), PdO óxido de paladio (JCPDS-ICDD 41-1107) y Pd metálico (JCPDS-ICDD 87-0645).

En la tabla II.1 se muestran algunos de los resultados obtenidos mediante la caracterización de catalizadores C1, C2, C3 y C4.

Tabla II.1: Resultados de la caracterización de catalizadores de paladio

Precursor	C1	C2	C3	C4
Fase cristalina (XRD)	MgO	MgO	γ -Al ₂ O ₃	grafito
Area BET (m ² g ⁻¹) ^a	118	108	250	990
Dispersión metálica (%) ^b	10.3	24.8	35.5	41.8

^a utilizando el método BET.

^b Utilizando el método de quimisorción de hidrogeno.

En el difractograma de rayos X de la muestra C1 (Figura II.1) no se ha detectado ninguna señal correspondiente al metal o al metal oxidado (Pd, PdO). Únicamente se ha detectado la fase correspondiente al soporte (MgO). La muestra C2 presenta el mismo tipo de difractograma. Esto indica que el Pd está muy disperso en la superficie del MgO en dichos catalizadores. Las muestras C3 y C4 (Figuras II.2 – II.3), que presentan los valores más elevados de área BET, presentan también una peor cristalinidad del soporte (γ -Al₂O₃ y carbón activo, respectivamente). También para estos catalizadores las únicas fases detectables mediante difracción de rayos-X corresponden a los soportes. Este hecho también nos indica que la fase activa (Pd) está muy dispersa en estos catalizadores.

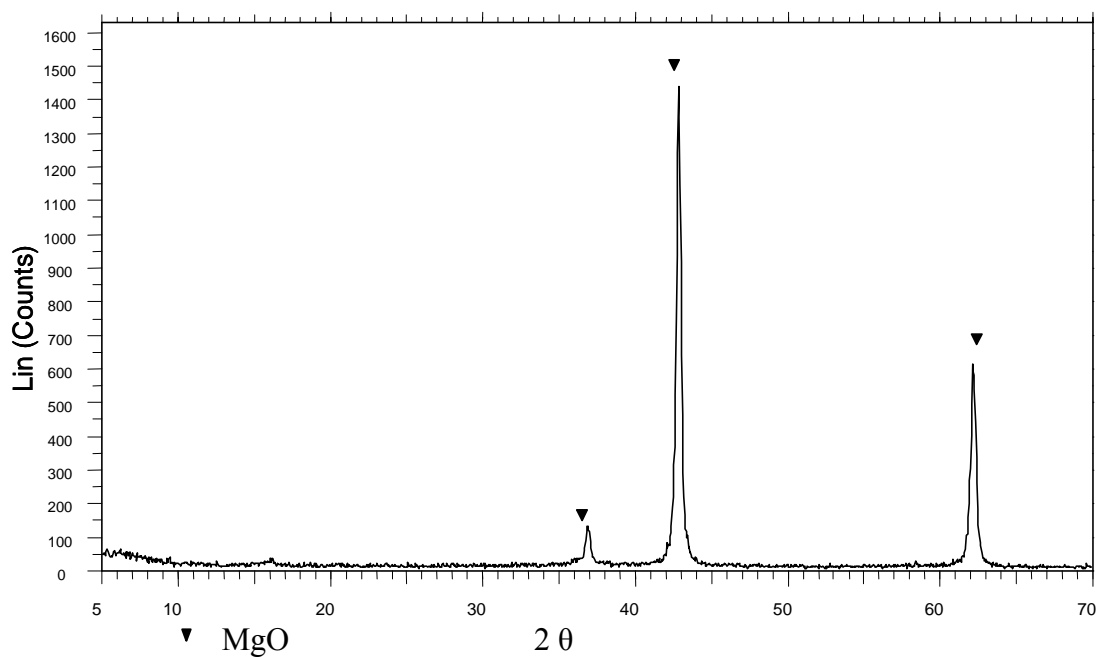


Figura II.1: Difractograma de rayos X del catalizador C1 (0.2% Pd/MgO).

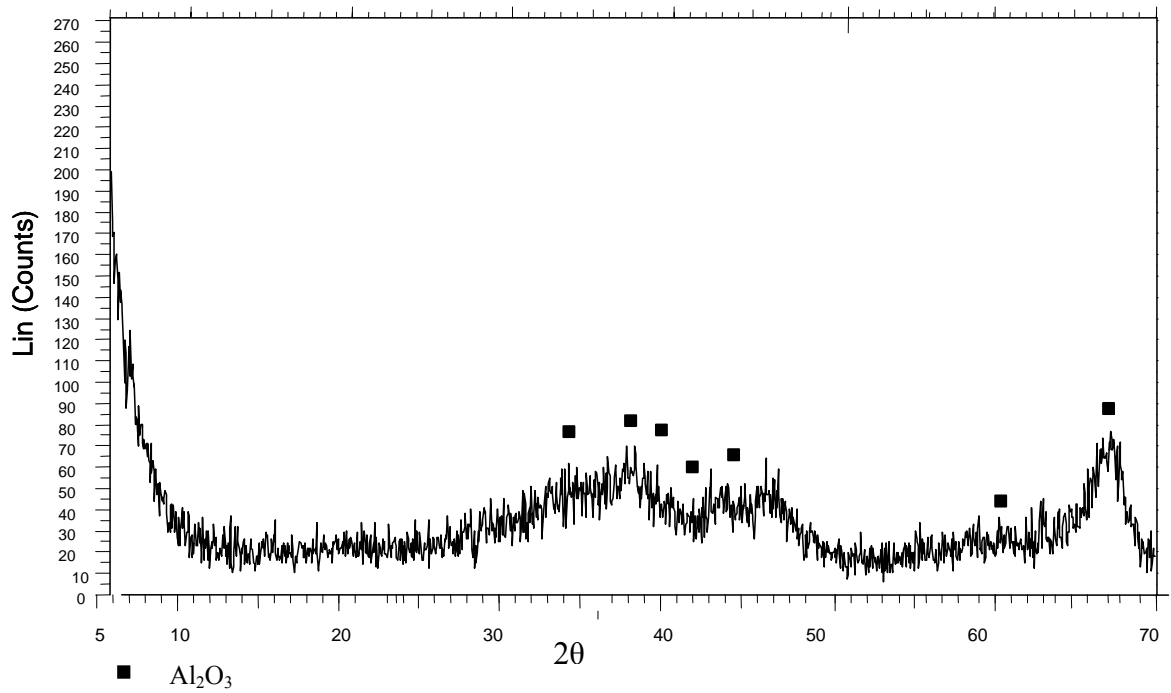


Figura II.2: Difractograma de rayos X del catalizador C3 (2% Pd/ γ -Al₂O₃).

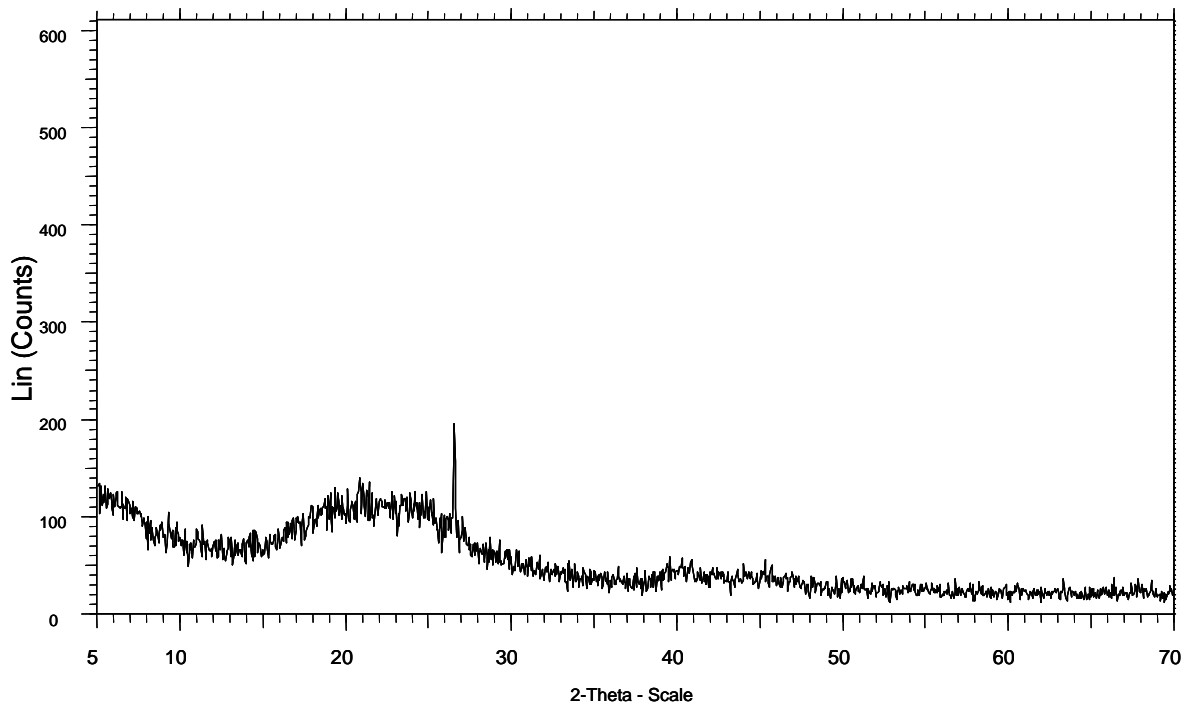


Figura II.3: Difractograma de rayos X del catalizador C4 (2% Pd/CA)

Los valores de área superficial de los catalizadores (área BET) se muestran también en la tabla II.1. Los valores obtenidos de área BET de las muestras están en el rango de 108 – 990 m^2g^{-1} . El carbón activo es el que presenta una área más elevada (990 m^2g^{-1}), mientras que el óxido de magnesio presenta una menor área (108 m^2g^{-1}). La dispersión metálica de la fase activa ha sido determinada mediante la técnica de quimisorción de hidrógeno, encontrándose valores de dispersión comprendidos entre 10.3 - 41.8 (%). El valor de dispersión depende de la naturaleza del soporte, así como de la carga metálica del catalizador. El carbón activo que presenta la mayor área BET es el que presenta una mayor dispersión (41.8%). Por el contrario, los catalizadores soportados en óxido de magnesio presentan una menor área BET y una menor dispersión. Es importante destacar que para los catalizadores de Pd/MgO tanto la dispersión como el área BET dependen de la carga de metal. Al aumentar la carga del metal de 0.2% hasta 2% disminuye el área BET de 118 a 108 m^2g^{-1} , mientras que la dispersión aumenta del 10.3 al 24.8%, respectivamente. Estos resultados pueden interpretarse teniendo en cuenta que a mayor contenido en Pd algunos poros del material podrían quedar bloqueados por las partículas metálicas, así como durante el proceso de reducción se puede producir una mayor cantidad de agua que puede producir un efecto de sinterización en un soporte como el MgO que interacciona fácilmente con el agua. La baja dispersión observada para el catalizador con un menor contenido en Pd (0.2%) puede interpretarse como una fuerte interacción del soporte (MgO) con las partículas del metal, decorando estas partículas y dificultando con ello (o evitando) la quimisorción del hidrógeno.

La reducibilidad de los catalizadores C1, C2 y C3 ha sido estudiada por el método de reducción a temperatura programada (TPR), con el objetivo de identificar cualquier diferencia eventual entre estos materiales. No se ha estudiado la reducibilidad del catalizador soportado en carbón activo, ya que durante el proceso de descomposición en atmósfera inerte (He o Ar) y debido al carácter reductor del soporte se produce la propia reducción del Pd sin la presencia de hidrógeno en el flujo de gases de reducción.

La figura II.4 muestra los perfiles de temperatura de las tres muestras C1, C2 y C3. La temperatura de reducción es relativamente baja (inferior a 500 K) para todas ellas. Sin embargo, la temperatura de reducción de la muestra Pd/ γ -Al₂O₃ (C3) es inferior a la temperatura de reducción de las muestras Pd/MgO (C1 y C2). Dichas muestras presentan otros picos de consumo de hidrógeno a temperaturas superiores a 500 K. Este hecho se puede interpretar debido a una interacción entre el Pd²⁺ y el MgO más fuerte respecto a la γ -Al₂O₃

[1]. Es importante destacar que para el catalizador C1 que tiene el menor contenido de Pd (0.2%), estos picos de consumo de hidrógeno a elevada temperatura presentan una intensidad mayor que para el catalizador C2, que contiene un 2% de Pd. No obstante el pico de reducción a baja temperatura (<500 K) es más intenso cuanto mayor es el contenido en Pd. Esto nos indica que la interacción entre el paladio y el óxido de magnesio aumenta cuanto menor es el contenido de metal. Este hecho se correlaciona también con la menor dispersión obtenida para el catalizador C1 respecto a la del C2. Por otra parte, es importante destacar, que no se ha detectado ningún pico negativo correspondiente a la descomposición de la fase β -PdH_x, que suele producirse durante la reducción a bajas temperaturas de los catalizadores de paladio. La ausencia de esta fase de hidruro de paladio puede ser debida, probablemente, a la alta dispersión metálica y consecuentemente al pequeño tamaño de partícula del metal Pd (no detectado por rayos X) en la muestra. En trabajos anteriores, se ha observado que un aumento en la dispersión del Pd para muestras de Pd/SiO₂ o bien la disminución del tamaño de cristales contribuyen a la disminución en la intensidad de la formación de la fase β -PdH_x [2,3].

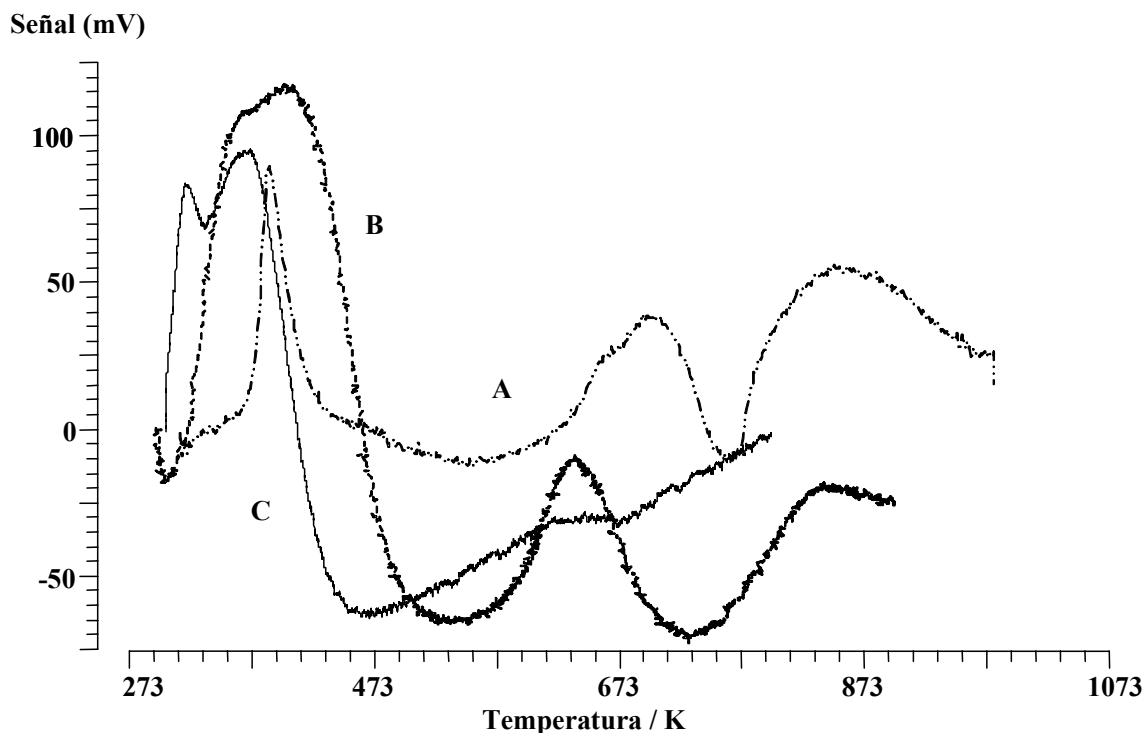


Figura II.4: TPR de las muestras de paladio: C1 (0.2% Pd/MgO) (A), C2 (2%Pd/MgO) (B) y (C3) 2% Pd/ γ -Al₂O₃ (C).

Por otra parte, también se ha estudiado la desorción térmica programada de hidrógeno de los catalizadores C2 y C3, con la finalidad de estudiar la interacción del hidrógeno con la fase metálica del catalizador. La figura II.5 muestra los perfiles de hidrógeno (H_2 -TPD) de los catalizadores C2 (2% Pd/MgO) y C3 (2% Pd/ γ - Al_2O_3). Las dos muestras presentan un pico cercano a los 950 K. El catalizador C3 muestra una señal más intensa respecto a la generada por el catalizador C2. Este experimento se correlaciona bien con la quimisorción de hidrógeno en la que se ha observado una mayor dispersión del paladio en la superficie de γ - Al_2O_3 (35.5 %) respecto a la de MgO. Esta diferencia puede ser atribuida al elevado valor de área BET de la muestra C3 ($250\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) respecto de la muestra C2 ($90\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), así como, a una menor interacción del paladio con la alúmina que con la magnesia. No obstante, en ambos casos se observa la desorción de hidrógeno a temperaturas muy elevadas (950 K) indicándonos una fuerte interacción del hidrógeno con la fase metálica.

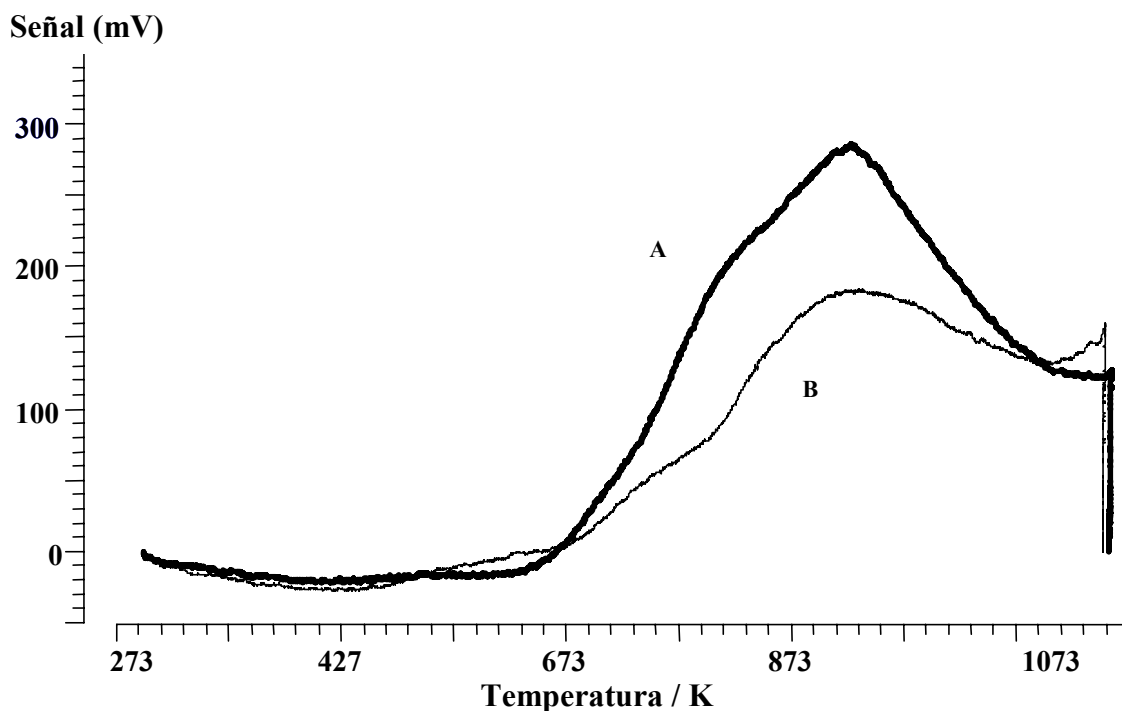


Figura II.5: H_2 -TPD de 2% Pd/ γ - Al_2O_3 (A) y 2% Pd/MgO (B).

Con la finalidad de estudiar la interacción de las moléculas de reactivos (H_2 y óxido de estireno) y su competencia sobre los centros activos del catalizador, también se ha estudiado la desorción térmica programada de óxido de estireno para los catalizadores C2 (2% Pd/MgO) y C3 (2% Pd/ γ - Al_2O_3). En la figura II.6 se muestran los perfiles de desorción para dichos catalizadores. El catalizador C3 presenta un pico de desorción a mayor temperatura (alrededor de 800 K), el cual no se observa para el catalizador C2. Estos resultados indican una mayor interacción en la adsorción del óxido de estireno en la superficie del catalizador 2% Pd/ γ - Al_2O_3 (C3) respecto al C2, probablemente debido al carácter más ácido del soporte γ - Al_2O_3 respecto a la MgO.

No obstante, los resultados de TPD tanto de hidrógeno como de óxido de estireno nos indican una fuerte interacción de ambos reactivos con la superficie de los catalizadores, siendo más fuerte la interacción con el hidrógeno para ambos catalizadores que con el óxido de estireno.

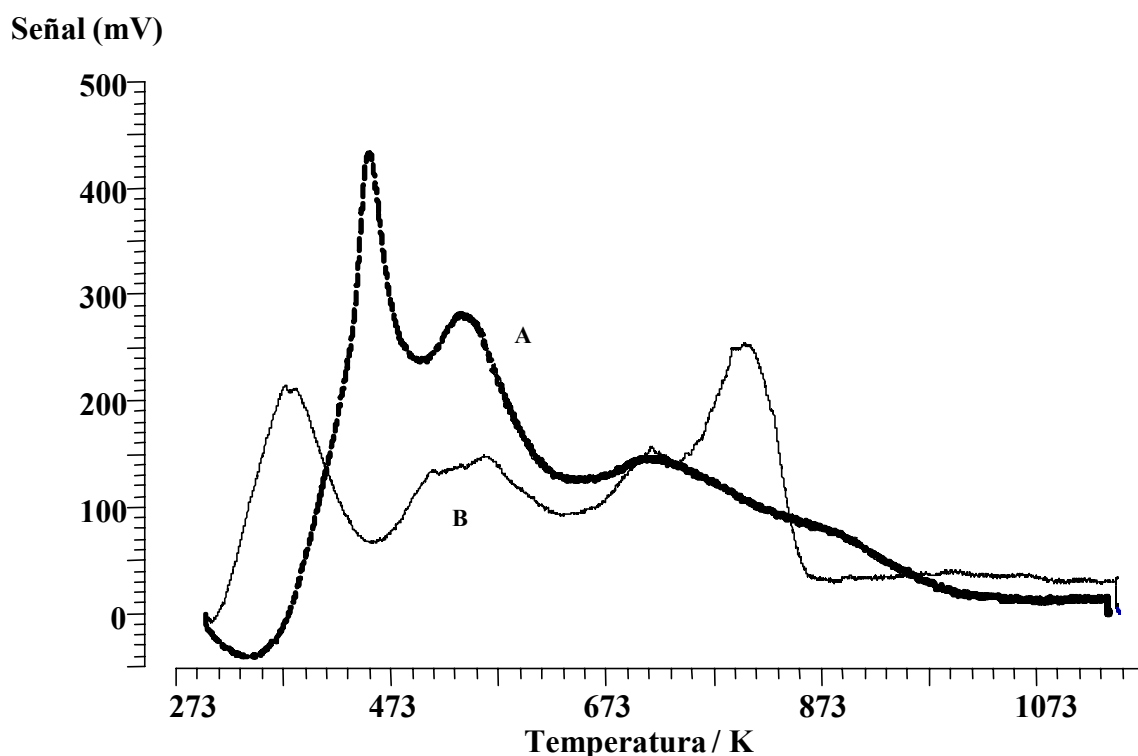


Figura II.6: TPD de óxido de estireno de los catalizadores de paladio (C2) 2%Pd/MgO (A) y (C3) 2% Pd/ γ - Al_2O_3 (B)

Otros de los parámetros que pueden afectar tanto la actividad como la selectividad de los catalizadores es el carácter ácido-básico del catalizador. Para estudiar la acidez de los catalizadores, se ha llevado a cabo la desorción a temperatura programada (TPD) de NH_3 de las muestras C2, C3 y C4 (Figura II.7), de forma cualitativa. El catalizador C3 (2% Pd/ γ - Al_2O_3) presenta un pico de desorción a una temperatura alrededor de 520 K, mientras que para el catalizador C4 (2% Pd/CA) el pico aparece a una temperatura cercana a los 485 K. Tal como se observa en la figura II.7, la cantidad de NH_3 desorbida por el catalizador C3 es mayor respecto a la del catalizador C4. Este hecho nos indica que la alúmina presenta centros ácidos ligeramente más fuertes que el carbón activo y además en mayor cantidad. No obstante, es importante remarcar que no se ha detectado ningún pico de desorción de NH_3 en el caso del catalizador C2, que tiene MgO como soporte. Esto nos indica la nula acidez de este soporte respecto a la alúmina y al carbón activo, lo cual se justifica por su carácter básico. Los resultados de TPD de NH_3 muestran el carácter ácido de las tres muestras, permitiendo ordenar estos catalizadores de la forma siguiente: Pd/ γ - Al_2O_3 > Pd/AC > Pd/MgO.

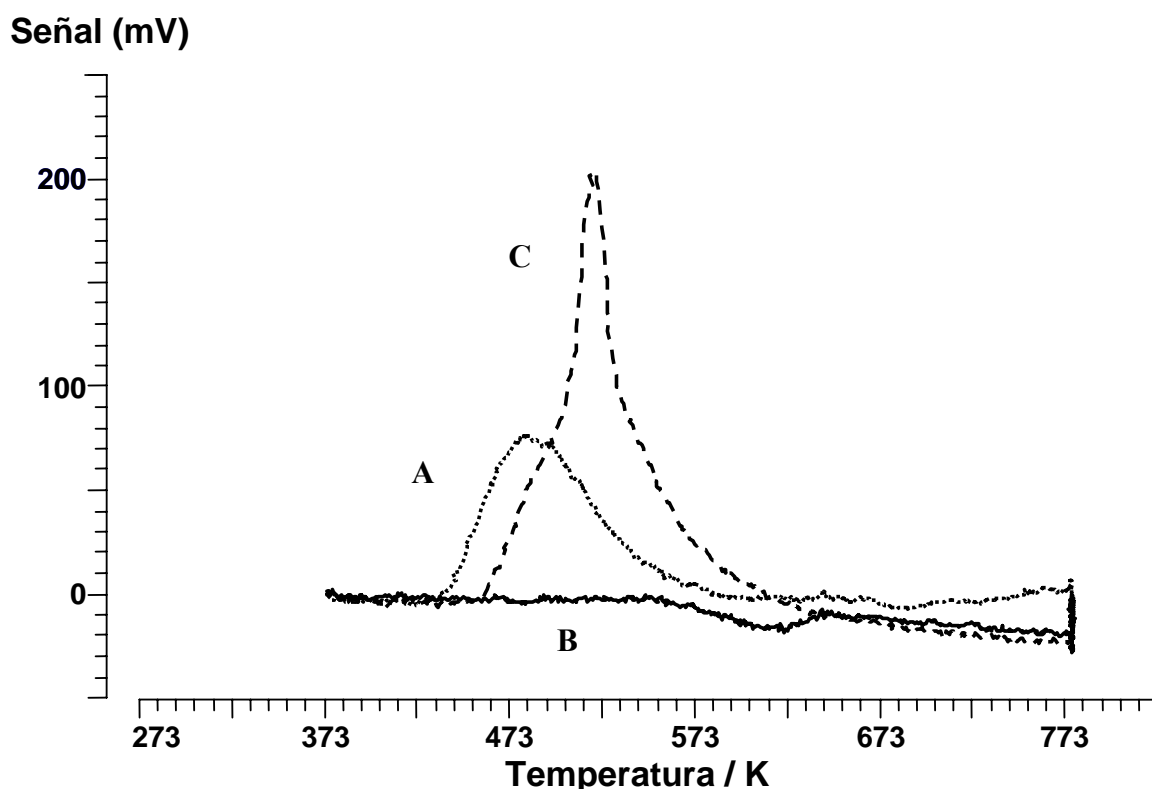


Figura II.7: TPD de NH_3 de las muestras de paladio: (C4) 2% Pd/AC (A), (C2) 2%Pd/MgO (B), y (C3) 2%Pd/ γ - Al_2O_3 (C).

II.3.1.2- Catalizadores de platino

Para estudiar el efecto de nuevas fases activas en la hidrogenación selectiva del óxido de estireno, se han preparado tres catalizadores de Pt, utilizando los mismos soportes anteriores. La introducción de la fase metálica a los soportes se ha realizado también mediante el método de impregnación a mínimo volumen con una solución de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) disuelto en etanol y que contiene la cantidad del metal deseada. Después de la impregnación, el sólido se ha sometido a un proceso de secado en la estufa a 383 K durante 24 horas y posterior calcinación a 623 K durante 3 horas en la mufla. Posteriormente el catalizador ha sido reducido en flujo de hidrógeno a 623 K durante 3 horas. De igual forma que en los catalizadores de Pd, para los catalizadores de Pt soportados en carbón activo el proceso de calcinación ha sido sustituido por un proceso de descomposición haciendo pasar un flujo de gas inerte (He o Ar), evitando con ello la combustión del soporte. La nomenclatura utilizada para nombrar estos catalizadores es la siguiente: 2% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (T1), 2% Pt/MgO (T2) y 2% Pt/CA (T3).

Las diferentes fases cristalinas obtenidas se identificaron utilizando los patrones de difracción comprendidas en la base de datos JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Los patrones identificados para estos materiales son: periclase MgO (JCPDS-ICDD 45-0946), grafito C (JCPDS-ICDD 47-1308), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS-ICDD 47-1308). Por consiguiente, igual como se observó para los catalizadores de paladio, para los de platino tampoco se ha observado ninguna fase relacionada con el óxido de platino o con la fase metálica del platino.

En la tabla II.2 se muestran algunos datos de la caracterización de los catalizadores T1, T2 y T3. En los difractogramas de rayos X de las muestras T1, T2 y T3 (Figuras II.8, II.9 y II.10) soportadas en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y MgO y carbón activo, respectivamente. Tal como se ha indicado anteriormente, no se ha detectado ninguna señal para el platino. Únicamente se ha detectado en los catalizadores las fases de los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, grafito y la periclase MgO (ésta última con un grado de cristalinidad mucho mayor) [4]. Tal como se comentó en el caso del paladio, la ausencia de la fase metálica, indica que el Pt está muy disperso en todos los soportes. Mediante quimisorción de hidrógeno se ha determinado el grado de dispersión de estos catalizadores obteniéndose valores del 31.6%, 22% y del 45% para los catalizadores T1, T2 y T3, respectivamente. También se observa para estos catalizadores, de la misma forma que para

los de paladio, que al aumentar el área del soporte aumenta la dispersión de la fase metálica. Los valores de las áreas BET de las muestras están en un rango de 36 – 998 m²g⁻¹. Los valores de área son muy similares cuando se comparan con los de paladio cuando los soportes son alúmina y carbón activo. No obstante para el catalizador de platino soportado en MgO se observa un descenso considerable del área BET con respecto a su homólogo de paladio. Este descenso considerable puede ser atribuido a que el compuesto de platino para la preparación del catalizador (el ácido hexacloroplatínico) es fuertemente ácido y puede reaccionar con un soporte básico como el MgO, redisolviéndolo parcialmente y bloqueando con ello los poros del soporte.

Tabla II.2: Características de los catalizadores de platino

Precursor	T1	T2	T3
Fase cristalina (XRD)	γ -Al ₂ O ₃	MgO	CA
Area BET (m ² g ⁻¹) ^a	273	36	998
Dispersión metálica (%) ^b	31.6	22.3	45

^a utilizando el método del área BET.

^b Utilizando el método de la quimisorción de hidrogeno

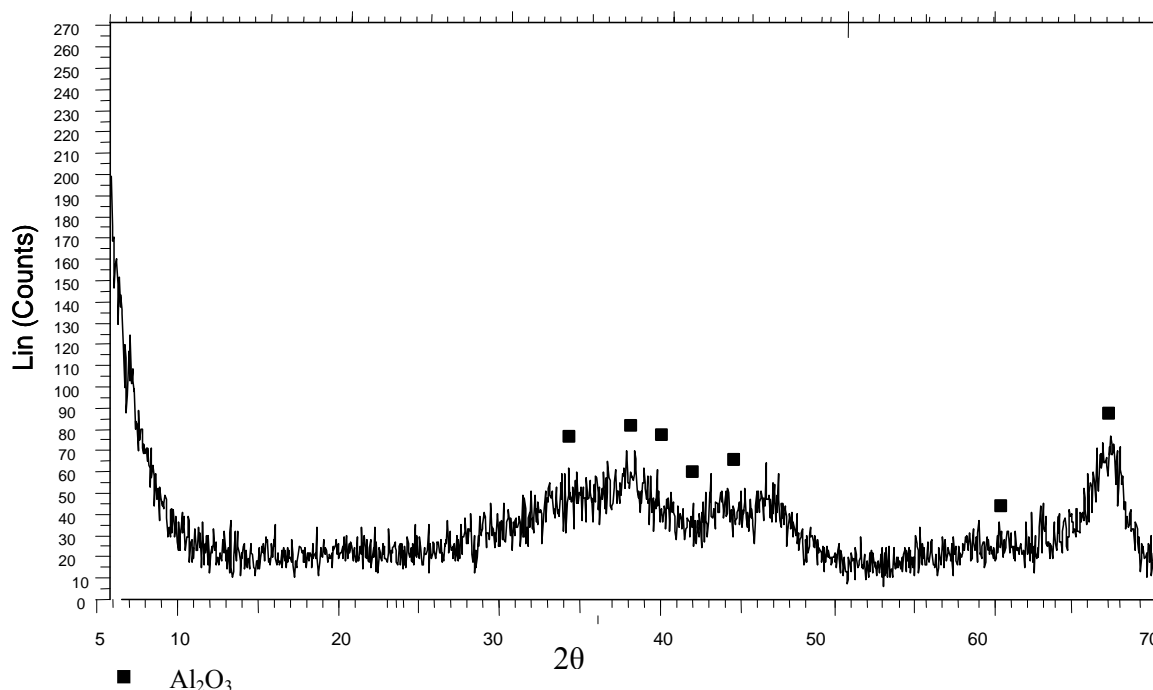


Figura II.8: Difractograma de rayos X del catalizador T1 (2% Pt/γ-Al₂O₃).

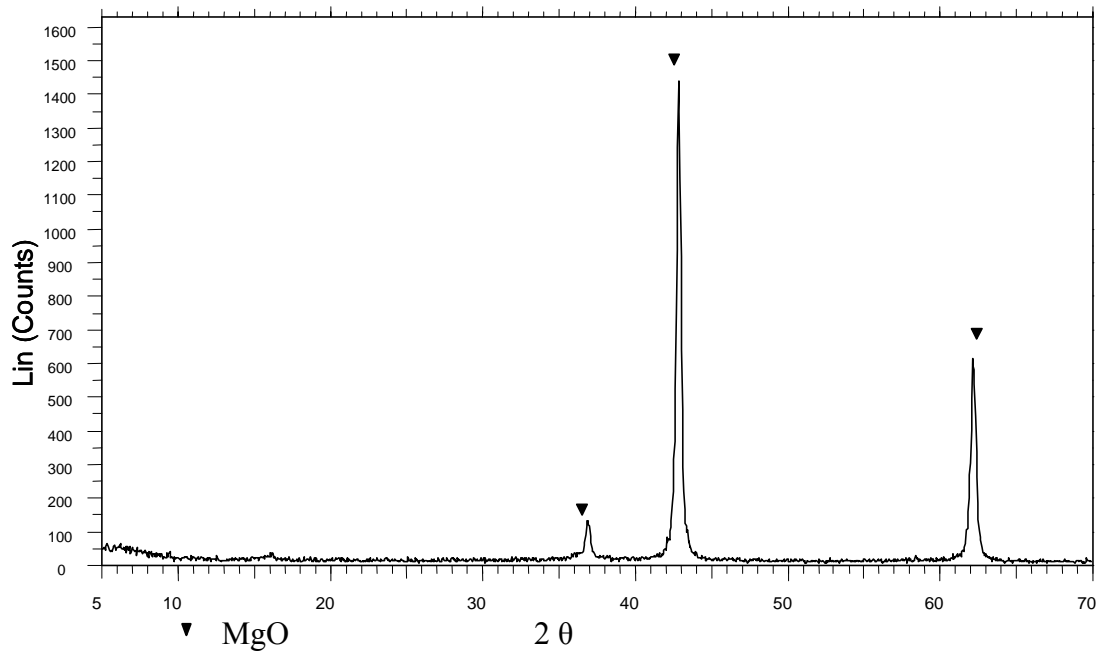


Figura II.9: Difractograma de rayos X del catalizador T2 (2% Pt/MgO).

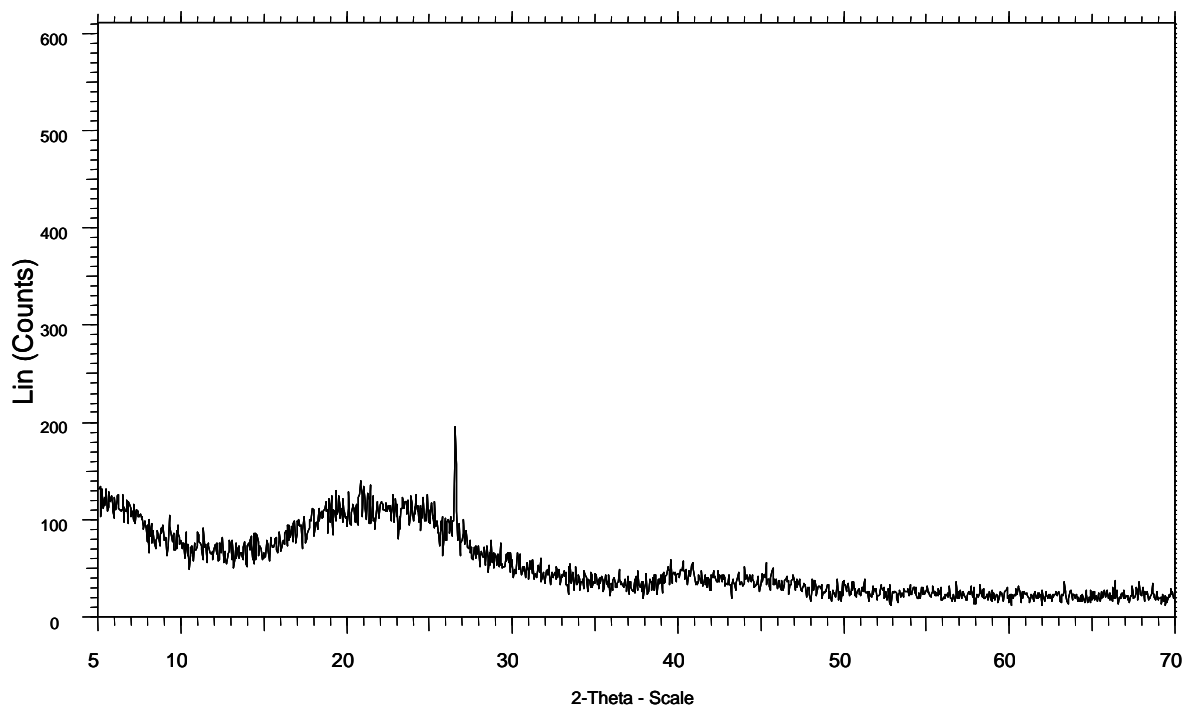


Figura II.10: Difractograma de rayos X del catalizador T3 (2% Pt/CA).

De igual forma que se hizo para los catalizadores de paladio, también se ha estudiado la reducibilidad de los catalizadores de platino, soportados en alúmina y en magnesia (T1 y T2, respectivamente), mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR). El objetivo de estos estudios de TPR era identificar cualquier diferencia eventual en la reducibilidad entre estos materiales. La figura II.11 muestra el perfil de la muestra T1 (2% Pt/ γ -Al₂O₃). La temperatura de reducción de este catalizador es relativamente baja con un pico ancho alrededor de 560 K y otro alrededor de 490 K. Estos resultados muestran la existencia de diferentes especies de platino que se reducen a diferentes temperaturas. El primer pico de reducción obtenido a 490 K puede ser atribuido a la reducción de especies de óxido de platino disperso en la superficie del soporte [5]. El segundo pico alrededor de 560 K puede ser debido a la reducción de Pt (IV) a Pt (0) [6, 7]. Este segundo pico también podría ser atribuido según los resultados de Marceau et al [8], a la presencia de especies oxiclорadas de platino que también se reducen a más alta temperatura. Por otra parte, Hwang et al. [9] indican que estas especies oxiclорadas de platino (PtO_xCl_y) necesitan incluso temperaturas superiores a 600 K para su total reducción.

Señal (mV)

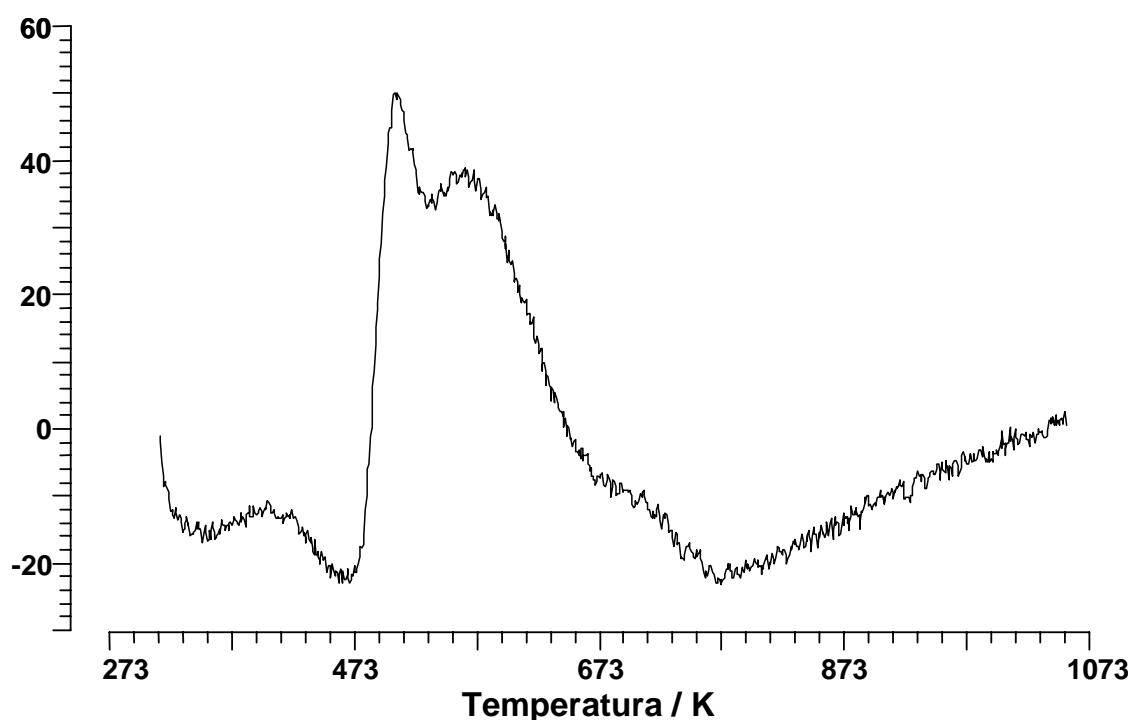


Figura II.11: TPR del catalizador 2%Pt/ γ -Al₂O₃

La figura II.12 muestra el perfil de la temperatura programada de reducción del catalizador T2 (2%Pd/MgO). La temperatura de reducción presenta los picos típicos o bandas centradas a unas temperaturas entre 473 y 873 K. Estas bandas pueden ser debidas a la reducción de diferentes especies de platino que interaccionan de formas también muy diferentes y complejas con el óxido de magnesio. Los resultados obtenidos son similares a los encontrados en otros trabajos [10], siendo muy difícil una correcta explicación del proceso de reducción.

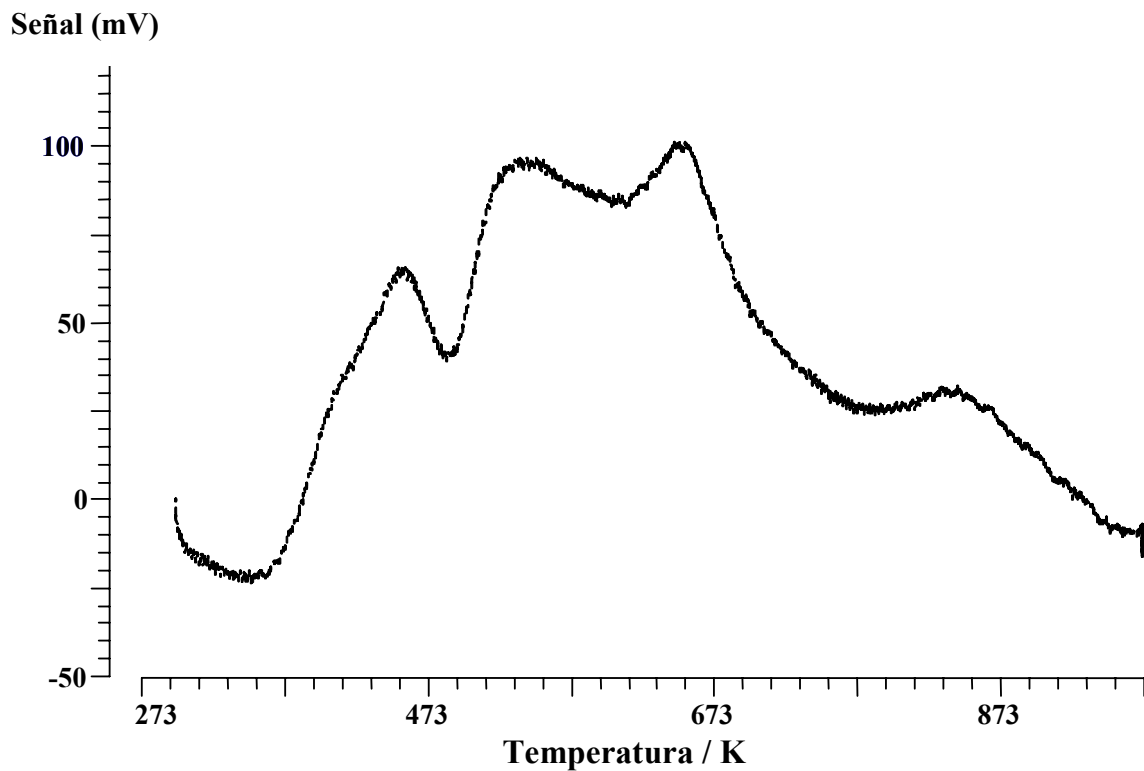


Figura II.12: TPR del catalizador 2%Pt/MgO.

De igual forma que se hizo para los catalizadores de paladio, también se ha estudiado la interacción del hidrógeno con los catalizadores de platino. La figura II.13 muestra el perfil de desorción a temperatura programada de hidrógeno (H_2 -TPD) del catalizador T1 (2% Pt/ γ - Al_2O_3). La muestra presenta bandas centradas a 490 K, 680 K y 950 K, respectivamente. La primera banda presenta dos picos de desorción atribuidos al consumo de H_2 adsorbido en la superficie de las partículas metálicas y que indican la dispersión de los átomos del platino [11]. La segunda y tercera banda presenta los picos obtenidos a alta temperatura y que son atribuidos al hidrógeno situado en las capas sub-superficiales de los átomos de platino [11] o al hidrógeno de spillover [12].

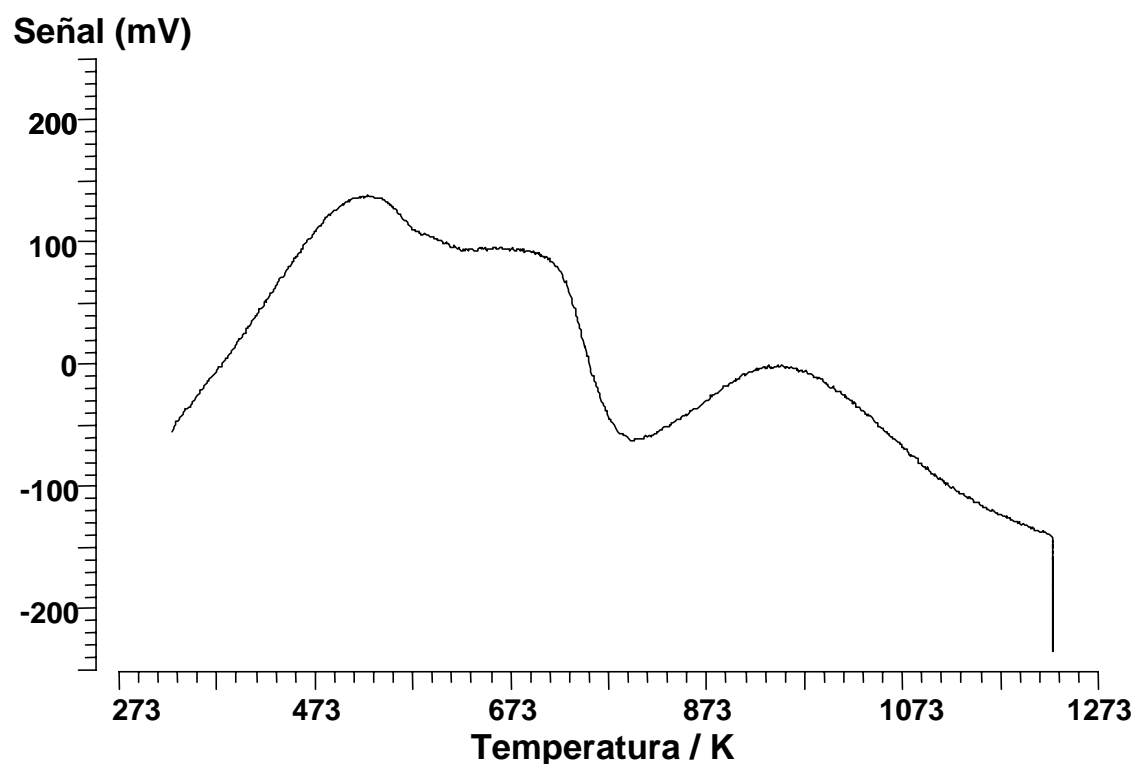


Figura II.13: TPD de H_2 del precursor 2%Pt/ γ - Al_2O_3

La figura II.14 muestra el perfil de desorción a temperatura programada de hidrógeno (H_2 -TPD) del catalizador T2 (2% Pt/MgO). Los resultados obtenidos presentan un pico negativo a baja temperatura 423 K y una banda ancha centrada en 823 K. El pico negativo podría indicar una cierta reducción del catalizador durante el proceso de preparación. Estos resultados pueden ser debidos al procedimiento experimental utilizado. Como conclusión podemos indicar que tanto los catalizadores de platino soportados en alúmina como en magnesia presentan una fuerte interacción con el hidrógeno.

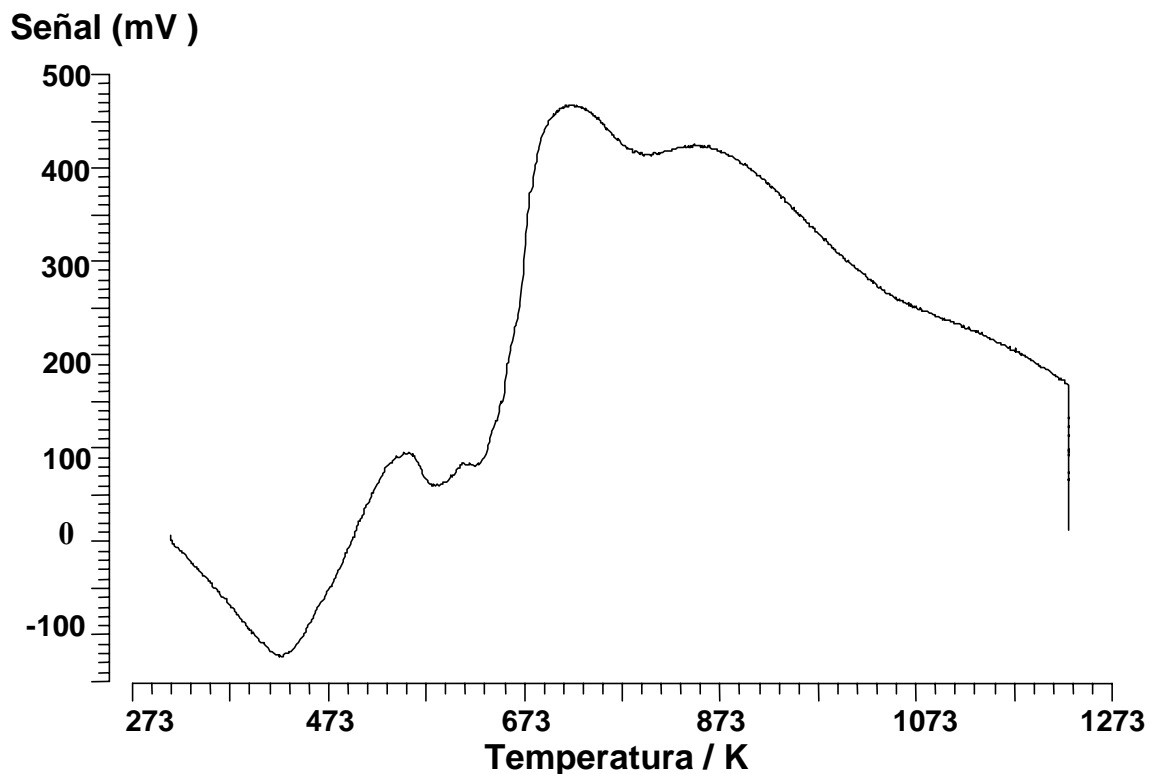


Figura II.14: TPD de H_2 del 2% Pt/MgO

II.3.1.3- Catalizadores de Níquel

Dentro del grupo de catálisis heterogénea ya se tenía experiencia en la utilización de catalizadores de níquel másicos o soportados en diferentes reacciones. En trabajos previos se había estudiado la hidrodechloración de compuestos aromáticos con catalizadores másicos de níquel [13], níquel soportado en alúmina [14], espinelas Ni/NiAl₂O₄ [15], takovitas Ni/Al y Ni/Mg/Al [16] y con níquel soportado en carbón activo [17].

En este trabajo y para la reacción de hidrogenación de óxido de estireno en fase gas, se han preparado cuatro catalizadores de Ni. Dos de ellos son soportados en γ -Al₂O₃ y MgO y preparados mediante el método de impregnación a mínimo volumen con una solución de acetilacetato de Ni (Aldrich) disuelto en metanol, que contiene la cantidad de metal deseada. Después de la impregnación, el sólido se ha secado en la estufa a 383 K y se ha calcinado a 623 K durante 3 horas en la mufla. La nomenclatura utilizada para nombrarlos es: 10% Ni/MgO (N1) y 10% Ni/ γ -Al₂O₃ (N2).

También se han preparado dos catalizadores tipo takovita con una relación Ni/Al de 1/1 (HT1) y de 3/1 (HT3). Estos materiales se han preparado mediante el método de coprecipitación. Para ello se han preparado disoluciones que contienen cantidades apropiadas de Ni(NO₃)₂·6H₂O y Al(NO₃)₂·9H₂O, así como una disolución básica de concentración (2M) que contiene NaOH (Aldrich) y NaCO₃ (Aldrich). Las dos soluciones fueron mezcladas en un recipiente de cristal (volumen 3000 cm³), que contiene inicialmente 100 cm³ de agua destilada. La adición fue realizada durante 2h bajo agitación mecánica y pH constante de 10. El precipitado final obtenido se mantiene en agitación durante 18h a temperatura ambiente. Después de dejarla decantar, se ha filtrado y se ha lavado varias veces con agua destilada y se ha secado a 383 K. Finalmente, el sólido se ha calcinado a 723 K durante 18h.

En la tabla II.3 se muestran algunos de los resultados obtenidos mediante la caracterización de los catalizadores N1 y N2. En los difractogramas de rayos X de la muestra N1 (Figura II.15) no se ha detectado ninguna señal para el NiO, solo se detectaron las fases del soporte. Esto indica que el níquel Ni está muy disperso en la superficie de MgO probablemente formando una disolución sólida con el óxido de magnesio [18-21]. No obstante debido a la pequeña cantidad de níquel no se ha detectado una variación apreciable en las

líneas de difracción del óxido de magnesio, que indicaría la formación de la disolución sólida. Sin embargo, para el precursor N2 (Figura II.16), con una mayor área BET, a parte de la fase γ -Al₂O₃, también se detecta la presencia de la fase de NiO con muy poca cristalinidad.

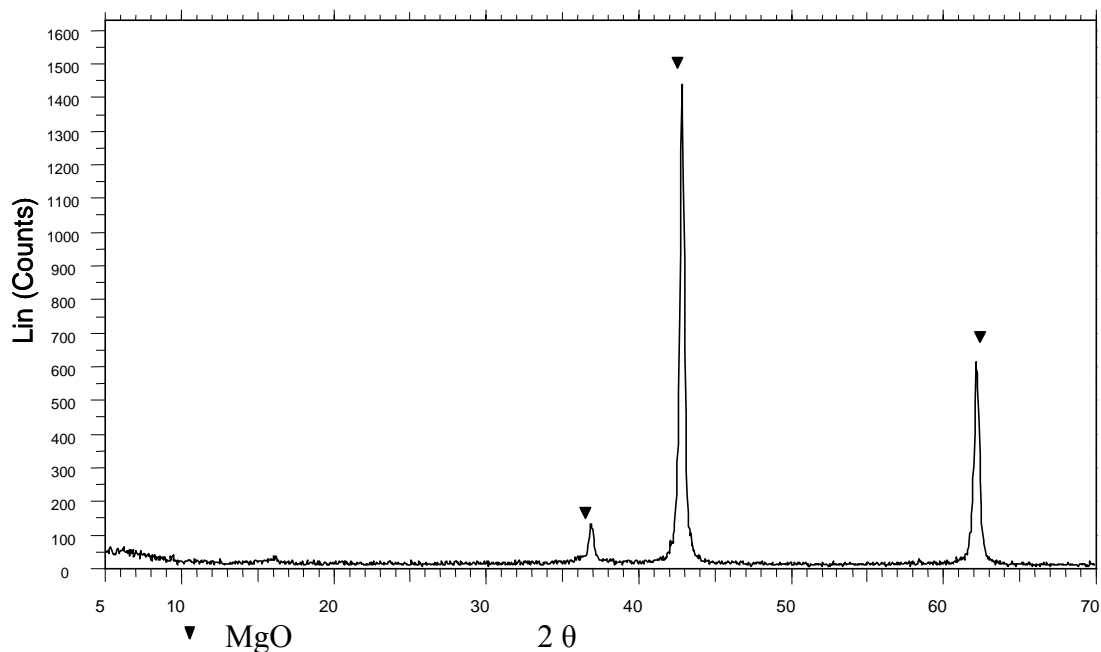


Figura II.15: Difractograma de rayos X del catalizador 10% Ni/MgO.

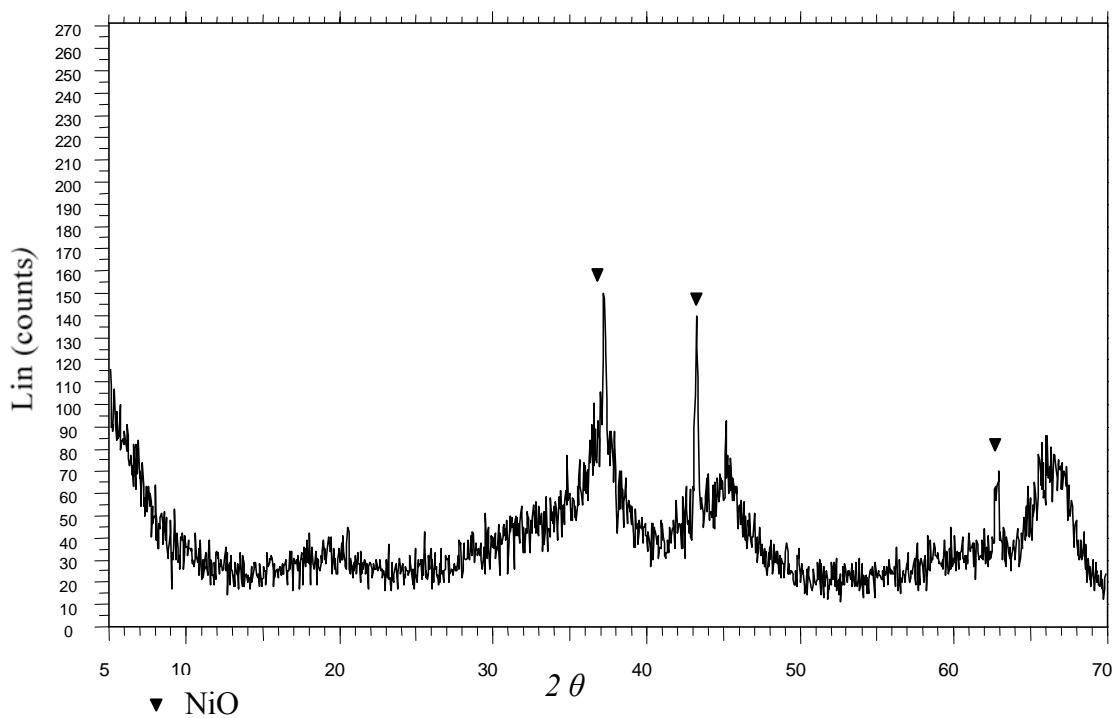


Figura II.16: Difractograma de rayos X del catalizador Ni/ γ -Al₂O₃ (calcinado)

Los difractogramas de rayos X de las takovitas HT3, con una relación Ni/Al de 3/1 y HT1, con una relación Ni/Al de 1/1, se muestran en las Figuras II.17 y II.19, respectivamente. Estas figuras muestran el espectro típico de la hidrotalcita con un mayor cristalinidad para la muestra que contiene la relación Ni/Al de 3/1. Este hecho se puede justificar ya que cuando la relación entre el metal divalente y el metal trivalente es menor que 2, conjuntamente con la fase hidrotalcita se forman fases excedentarias. El proceso de calcinación de estos materiales produce la descomposición de la fase hidrotalcita formándose los óxidos mixtos correspondientes (ver Figuras II.18 y II.20).

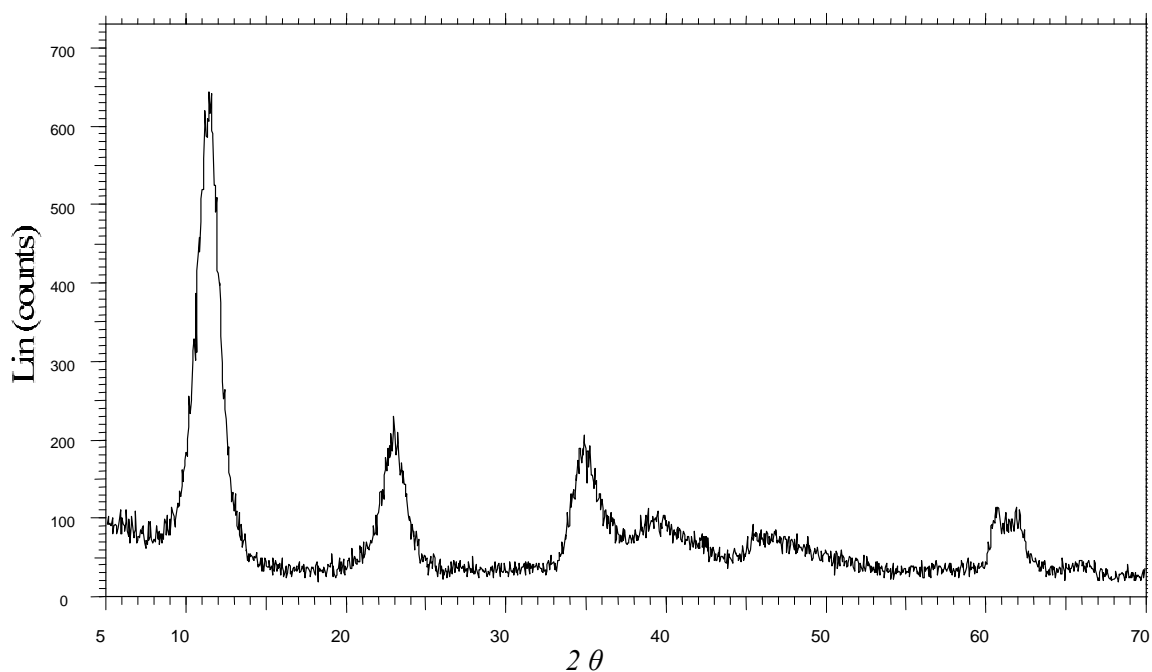


Figura II.17: Difractograma de rayos X de la takovita HT3 sin calcinar.

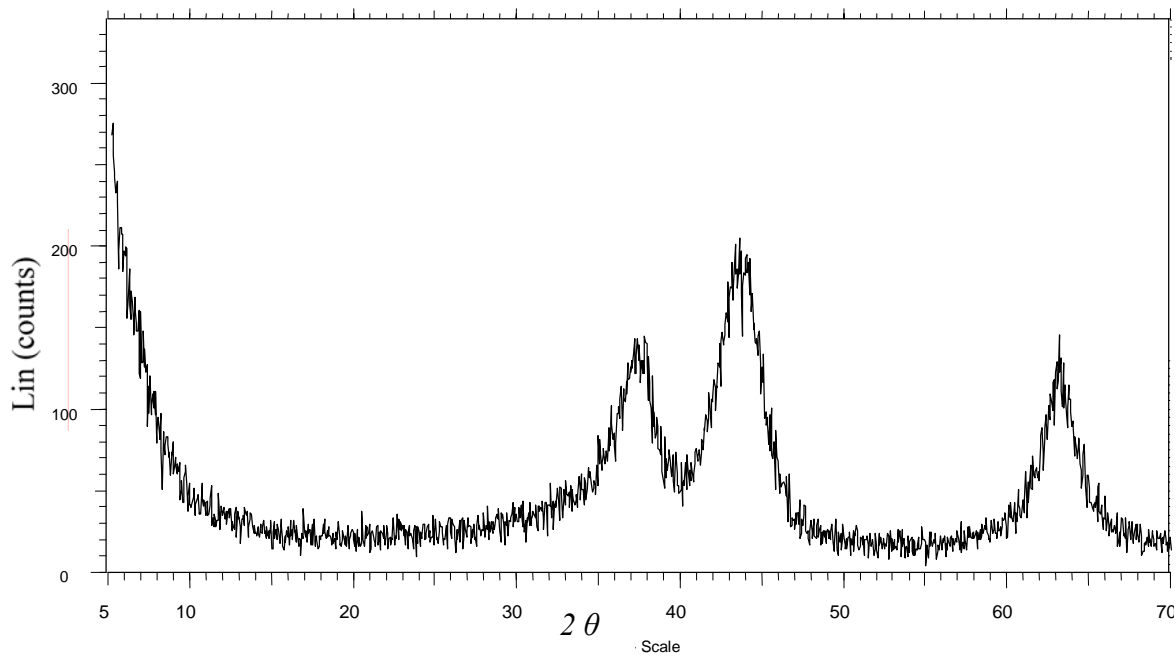


Figura II.18: Difractograma de rayos X de la takovita HT3 calcinada.

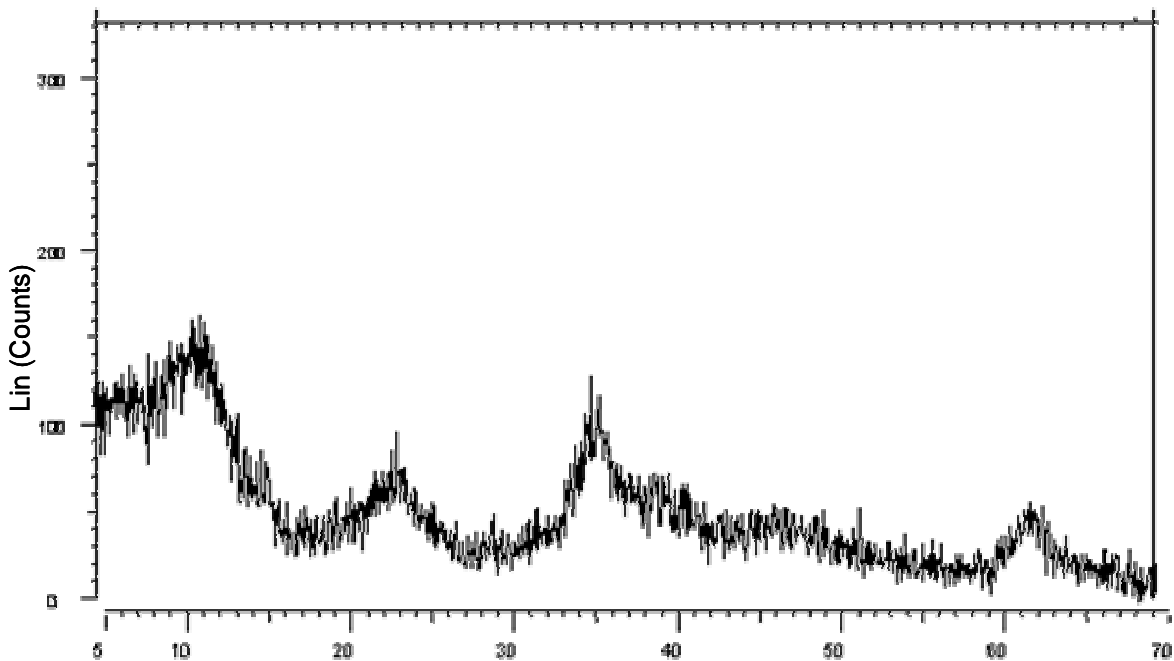


Figura II.19: Difractograma de rayos X de la takovita HT1 sin calcinar

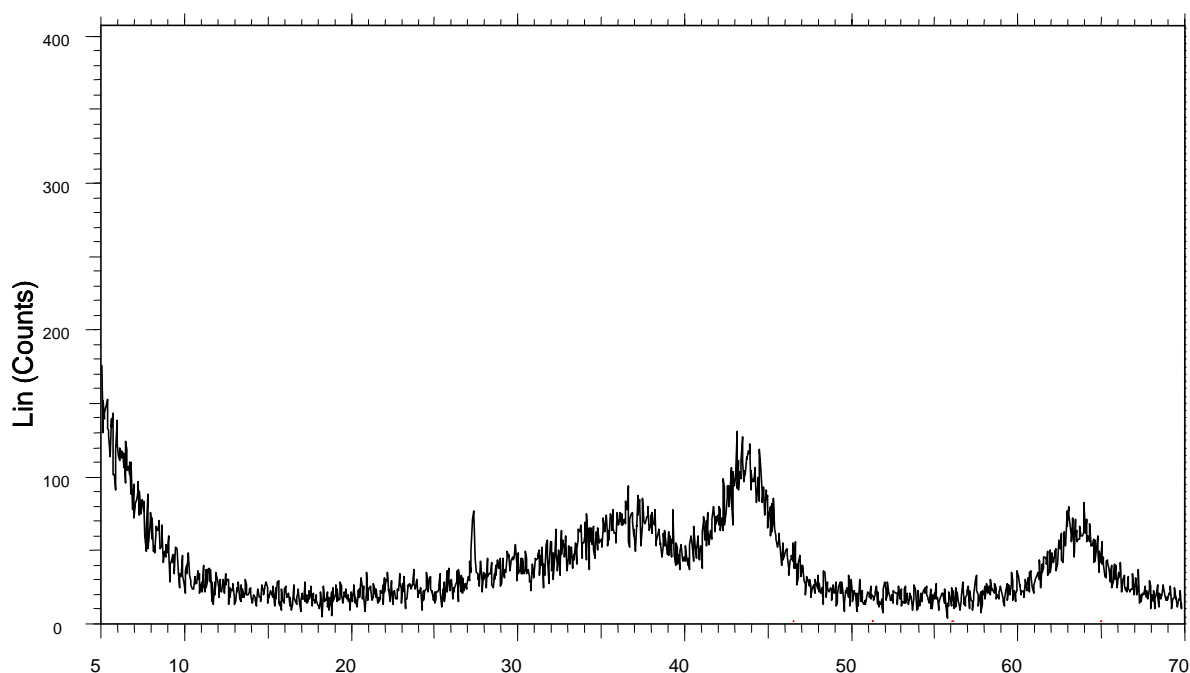


Figura II.20: Difractograma de rayos X de la takovita HT1 calcinada

Los valores de área superficial específica de los catalizadores se muestran en la tabla II. 3. Los valores obtenidos de área BET de las muestras están en el rango de $64 - 199 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y la dispersión metálica está en el rango de $0.6 - 7.6 (\%)$, dependiendo de la naturaleza del soporte y la carga metálica del Ni en cada muestra. Sin embargo, en el caso de MgO como soporte, el área BET es de $64 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para el catalizador 10% Ni/MgO (N1), indicando el bloqueo de los poros del soporte con las partículas de Ni. El catalizador 10% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (N2) presenta una alta área BET ($199 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) debido a la porosidad del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($230 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). En el caso de las dos takovitas HT1 y HT3 se observa unos valores considerables en el área BET del orden de $184 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $185 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente. La muestra HT3 presenta también una mayor dispersión metálica (7.8%).

Tabla II.3: Características de los catalizadores de níquel

Precursor	N1	N2	HT1	HT3
Fase cristalina (XRD)	MgO	NiO – ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)	NiO	NiO
Area BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	64	199	184	185
Dispersión metálica (%) ^b	0.6	1.0	3.3	7.6

^a Utilizando el método del área BET.

^b Utilizando el método de la quimisorción de hidrógeno.

La reducibilidad de los catalizadores N1 y N2, que tienen la misma carga metálica de Ni (10%), ha sido estudiada por el método de reducción a temperatura programada (TPR). La figura II.21 muestra los perfiles de las dos muestras N1 y N2. El catalizador 10% Ni/ γ -Al₂O₃ (N2) presenta dos picos a temperaturas alrededor de 723 K y 873 K. El primer pico corresponde a la reducción de las especies del óxido de níquel, lo que coincide con otros trabajos previamente publicados [22, 23]. El segundo pico observado a 873 K puede ser atribuido a la reducción de especies de Ni²⁺ que presentan una fuerte interacción con la alúmina formándose probablemente especies tipo espinela (aluminato de níquel) [24]. El catalizador 10% Ni/MgO (N1) presenta una banda de reducción a elevada temperatura de alrededor de 873 K. Esto se puede explicar con la existencia de una fuerte interacción entre Ni²⁺ con el óxido de magnesio formándose la disolución sólida [21]. Podemos concluir, que el níquel presenta una fuerte interacción con el óxido de magnesio reduciéndose a temperaturas alrededor de 873 K mientras que la interacción del níquel con la γ -Al₂O₃ presenta un pico de reducción a menor temperatura atribuible a óxido de níquel con baja interacción mientras que también presenta otro pico de reducción a elevada temperatura atribuible a la formación de especies tipo espinelas [25, 26].

Señal (mV)

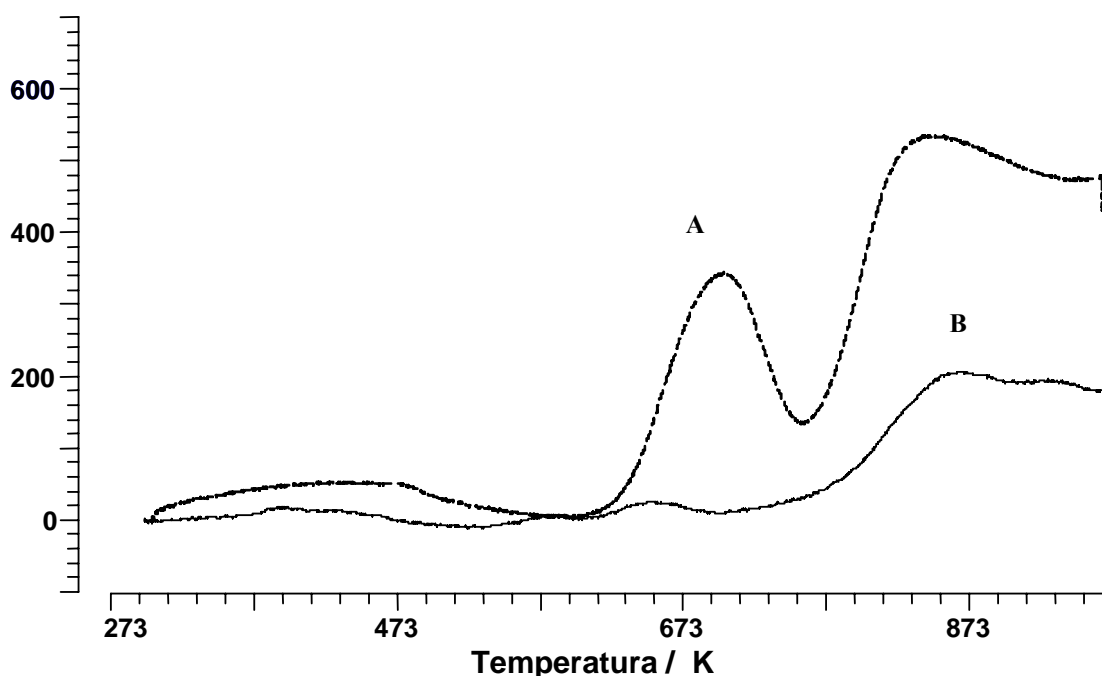


Figura II.21: TPR del 10% Ni/Al₂O₃ (A) y del 10% Ni/MgO (B)

La figura II.22 muestra el diagrama de TPR de la muestra HT3(A) y HT1(B) calcinadas, respectivamente. El diagrama de TPR de las dos muestras presenta dos zonas de temperatura de reducción. Para la muestra HT3, el primer pico está centrado en una temperatura de 633 K y el segundo pico está en 863 K. Sin embargo, se ha notado un pequeño desplazamiento en la temperatura de reducción del primer pico de la muestra HT1 que está centrado a 684 K, el segundo pico esta centrado en la misma temperatura que HT3 (863 K). La primera zona de reducción suele ser atribuida a especies de óxido de níquel de baja interacción con el soporte [24]. Mientras que, igual que se observaba anteriormente para el catalizador de níquel soportado en alúmina, la segunda zona de reducción a elevadas temperaturas, indica la presencia de especies de óxido de níquel con fuerte interacción con la alúmina. Para la muestra HT3 que tiene un mayor contenido en níquel se observa cómo la segunda zona de alta interacción es más importante respecto a la zona de baja temperatura. Esto nos indica que al aumentar el contenido en níquel aumenta la interacción con el óxido de aluminio.

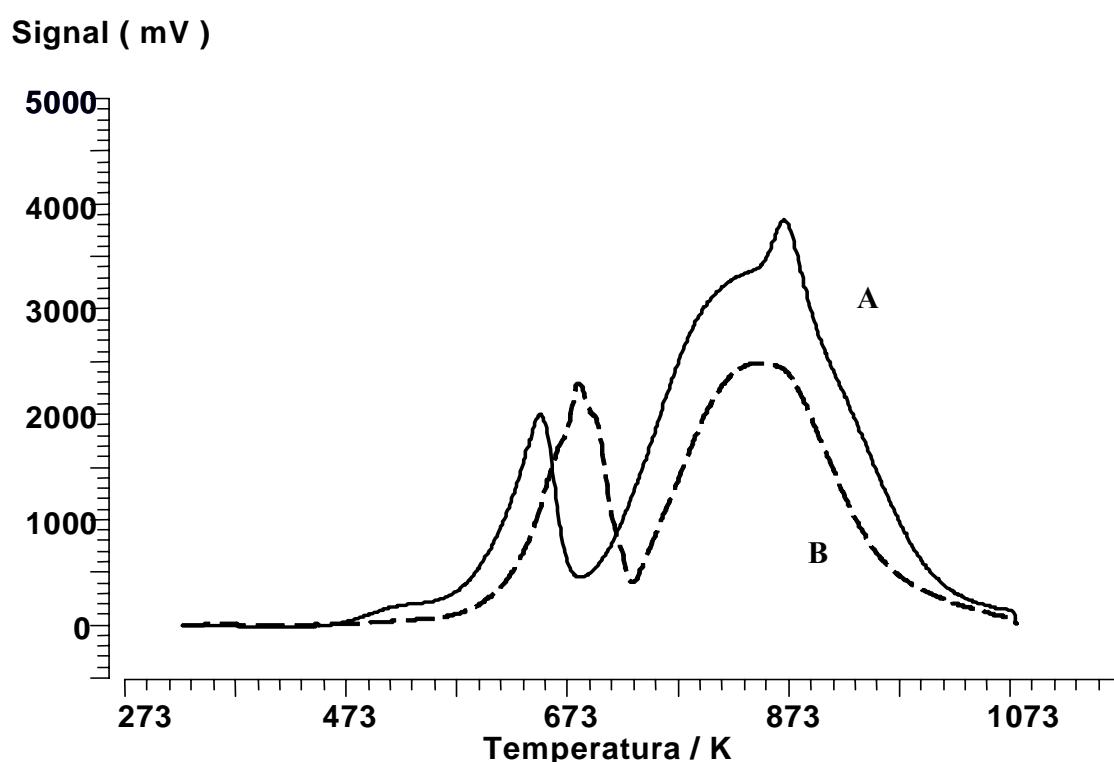


Figura II.22: TPR de las takovitas (A) HT3 y (B) HT1.

Se ha estudiado también la interacción del hidrógeno con la fase activa mediante la desorción a temperatura programada de hidrógeno (H_2 -TPD). La figura II.23 muestra los perfiles de desorción para las muestras N1 (10% Ni/MgO) y N2 (10% Ni/ γ - Al_2O_3). Los dos materiales muestran un comportamiento similar, solo que la muestra N2 presenta una señal más intensa respecto a la generada por el catalizador N1. Esto indica una mayor cantidad de níquel reducido, así como una mayor dispersión de Ni en la superficie de γ - Al_2O_3 (1.0%) que puede ser debida a la alta área BET de la muestra N1 ($199\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) respecto a la muestra N2 que presenta una área BET más baja ($64.0\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y una dispersión metálica menor (0.6%). Para ambos catalizadores la desorción de hidrógeno se produce a temperaturas superiores a los 700 K, indicando una fuerte interacción del hidrógeno con la partícula metálica.

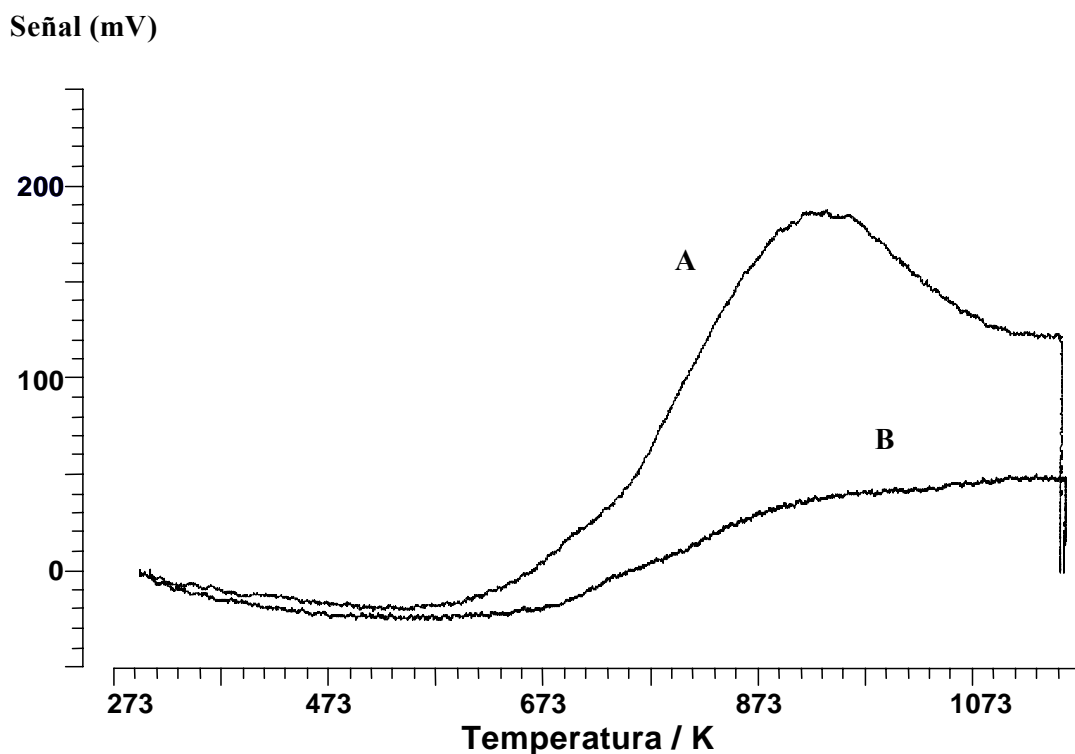


Figura II.23: TPD de H_2 del 10% Ni/ γ - Al_2O_3 (A) y del 10% Ni/MgO (B)

La figura II.24 muestra el perfil de TPD de hidrógeno de la muestra HT1. En este perfil se puede observar dos picos de desorción de hidrógeno. Un primer pico, de menor intensidad, a temperaturas alrededor de 643 K, y un pico de mayor intensidad de hidrógeno desorbido a elevada temperatura (entre 700 K y 1100 K). Este segundo pico de desorción es similar al obtenido por los catalizadores 10% Ni/ γ -Al₂O₃ (N2) y 10% Ni/MgO (N1). El catalizador HT3 presenta un perfil de desorción de hidrógeno similar al HT1, pero presentando una mayor intensidad del pico de desorción a baja temperatura. Estos perfiles de desorción de estos materiales nos muestran la existencia de diferentes tipos de hidrógeno en los catalizadores dependiendo del contenido de níquel del material [27].

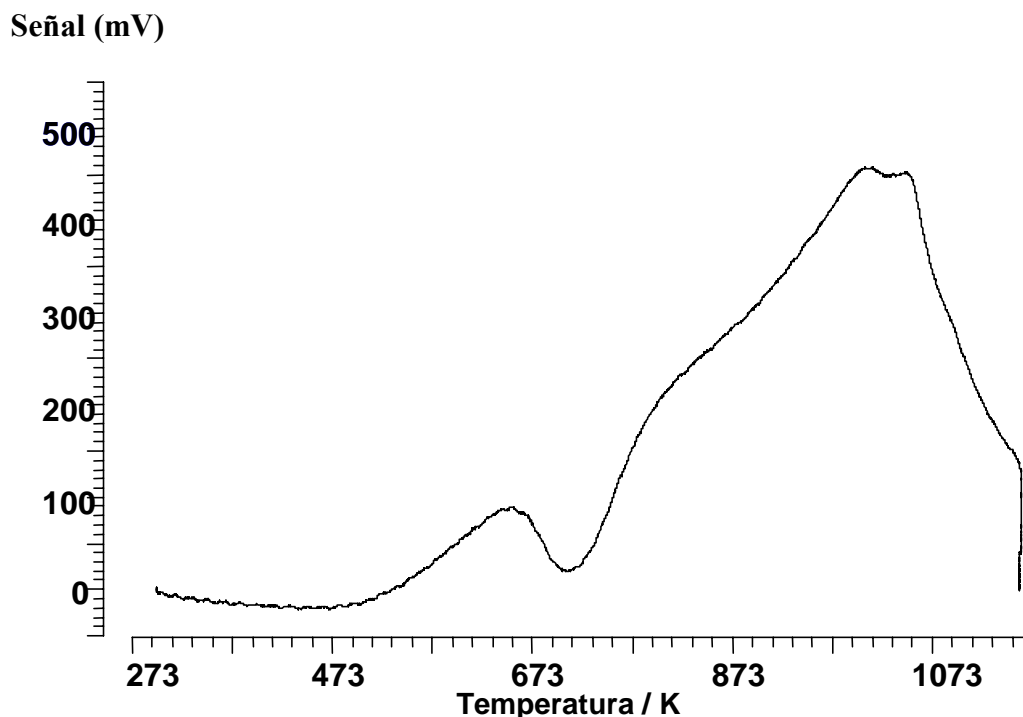
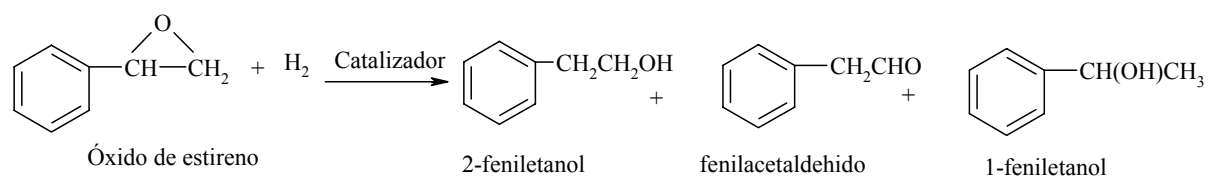


Figura II.24: TPD de H₂ de la Takovita HT1.

II.3.2.- Actividad catalítica en fase gas

La actividad catalítica de los catalizadores, descritos anteriormente, ha sido estudiada en la reacción de hidrogenación selectiva de óxido de estireno (SO) (Aldrich), en fase gas. Dicha reacción se ha llevado a cabo en un reactor continuo, trabajando a presión atmosférica y en un rango de temperatura de entre 348 K y 473 K. La masa de catalizador introducida en el reactor ha sido de 0.1 g (en forma de polvo), con una velocidad espacial de entre 10,000 y 30,000 h⁻¹ y una relación molar H₂/SO del orden de 20. Los principales productos obtenidos con estos catalizadores han sido 2-feniletanol (2-PEA), 1 feniletanol (1-PEA) y fenilacetaldehído (FAD), según el esquema II.1:



Esquema II.1: Productos de la reacción de hidrogenación del óxido de estireno.

II.3.2.1.- Catalizadores de paladio

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la reacción de hidrogenación selectiva de óxido de estireno para los catalizadores de paladio soportados en óxido de magnesio, γ -Al₂O₃, y carbón activo. La tabla II.4 muestra los resultados de actividad catalítica en presencia del catalizador 0.2% Pd/MgO (C1) en un rango de temperaturas entre 348 K y 453 K y para valores de velocidad espacial de 10.000 h⁻¹ y 30.000 h⁻¹.

Tabla II.4: Actividad catalítica de C1 (0.2% Pd/MgO) en la reacción de hidrogenación del óxido de estireno.

Temperatura K	Conversión de SO (%)	Selectividad (%)		
		2-PEA	1-PEA	FAD
348 ^a	96	99	0	1
373 ^a	99.5	98	0	2
398 ^a	99,8	70	0	30
453 ^a	99.9	40	0	60
348 ^b	32	99	0	1
373 ^b	68	98	0	2
398 ^b	88	90	0	10

Velocidad especial: ^a 10.000 h⁻¹ y ^b 30.000 h⁻¹.

Los valores de conversión de óxido de estireno (SO) obtenidos oscilan entre el 96% y el 99,9% para temperaturas entre 348 y 453 K y con una velocidad espacial de 10,000h⁻¹. 2-feniletanol (2-PEA) y fenilacetaldehído (FAD) son los productos principales obtenidos en presencia de este catalizador. En estas condiciones de reacción, no se ha obtenido el 1-feniletanol (1-PEA). Como puede observarse la selectividad hacia el fenilacetaldehído (FAD) aumenta con la temperatura en detrimento de la selectividad hacia el 2-PEA. A baja temperatura (348 K), la selectividad del 2-PEA es del orden del 99% mientras que a 453 K, el fenilacetaldehído (FAD), es el producto mayoritario (60%). Estos resultados, obtenidos en presencia de C1, muestran la existencia de dos reacciones que compiten entre sí, como son la reacción de hidrogenación selectiva del óxido de estireno para obtener el 2-PEA y la reacción de isomerización que permite la formación de FAD a partir del óxido de estireno. Además, se observa que el aumento de la temperatura favorece la reacción de isomerización en detrimento de la reacción de hidrogenación. La formación del fenilacetaldehído mediante la reacción de

isomerización del óxido de estireno ha sido estudiada por diferentes autores [28-31], indicando que las propiedades ácido-básicas de los catalizadores juegan un papel importante en su actividad y selectividad. Un aumento de la velocidad espacial del orden de $30,000 \text{ h}^{-1}$ favorece la formación de 2-PEA como producto mayoritario respecto a FAD que se forma en menor cantidad, mientras que se observa una disminución de la conversión de óxido de estireno. Para minimizar el efecto de la reacción de isomerización y favorecer la reacción de hidrogenación para obtener el 2-PEA, hemos estudiado el efecto de aumentar la carga metálica de 0.2 a 2% de paladio sobre MgO.

La tabla II.5 muestra la actividad catalítica del catalizador 2% Pd/MgO (C2) en la hidrogenación selectiva de óxido de estireno. Los resultados obtenidos muestran una alta actividad con una conversión casi total de óxido de estireno y una alta selectividad del 2-PEA (> 98%) en todo el rango de temperatura. El aumento de la velocidad espacial no afecta la selectividad de 2-PEA mientras que se detecta una disminución de la conversión. Es importante destacar que, en estas condiciones de reacción y en presencia de MgO como soporte, no se ha obtenido 1-feniletanol (1-PEA).

Tabla II.5: Actividad catalítica de 2% Pd/MgO (C2) en la reacción de hidrogenación del SO.

Temperatura K	Conversión de SO (%)	Selectividad (%)		
		2-PEA	1-PEA	FAD
348 ^a	98	99.5	0	0.5
373 ^a	99.5	98.4	0	1.6
398 ^a	99.5	99.2	0	0.8
348 ^b	39	99.4	0	0.6
373 ^b	75	99.1	0	0.9
398 ^b	91	98.9	0	1.1

Velocidad especial: ^a 10.000 h^{-1} y ^b 30.000 h^{-1} .

Se ha evaluado el efecto del soporte a través de los resultados obtenidos de la actividad catalítica del catalizador C3 (2% Pd/ γ -Al₂O₃) y del catalizador C4 (2% Pd/CA) (C4) en las mismas condiciones de reacción. A un rango de temperatura entre 348 K - 398 K y con una velocidad espacial igual a 10,000 h⁻¹. El catalizador C3 ha demostrado una conversión total de óxido de estireno (Tabla II.6). El producto principal obtenido es 1-feniletanol (1-PEA) con una selectividad de 55%. Se obtienen también fenilacetaldehído (FAD) con una selectividad en el rango 29% - 35% y 2-feniletanol como producto minoritario (< 20%). Al aumentar la velocidad espacial, se observa un aumento en la formación de 2-PEA.

Tabla II.6: Actividad catalítica de 2% Pd/ γ -Al₂O₃ en la reacción de hidrogenación del SO.

Temperatura K	Conversion de SO (%)	Selectividad (%)		
		2-PEA	1-PEA	FAD
348 ^a	99.5	8.5	56	35.5
373 ^a	99.8	16	57	27
398 ^a	99.9	14	57	29
348 ^b	55	12	60	28
373 ^b	90	19	59	22
398 ^b	99.5	16	61	23

Velocidad espacial: ^a 10.000 h⁻¹ y ^b 30.000 h⁻¹.

La tabla II.7 muestra la actividad catalítica del catalizador 2% Pd/CA (C4). En el rango de temperatura entre 348 K y 398 K, se obtienen también, los tres productos principales, anteriormente mencionados, con diferentes rangos de selectividad; fenilacetaldehído (60%-65%), 2-feniletanol (30%-32%) y 1-feniletanol (3%-10%). El aumento de la velocidad espacial a 30,000 h⁻¹ tiene como consecuencia un aumento en la formación de 2-PEA respecto a FAD, mientras que la selectividad de 1-PEA permanece prácticamente constante.

Tabla II.7: Actividad catalítica de 2% Pd/CA (C4) en la reacción de hidrogenación del SO.

Temperatura K	Conversión de SO (%)	Selectividad (%)		
		2-PEA	1-PEA	FAD
348 ^a	99.8	32	3	65
373 ^a	99.9	32	5	63
398 ^a	99.9	30	10	60
348 ^b	44	40	2	38
373 ^b	80	52	8	40
398 ^b	98	46	11	43

Velocidad especial: ^a 10.000 h⁻¹ y ^b 30.000 h⁻¹.

Los resultados obtenidos con estos catalizadores muestran el efecto de la naturaleza ácido-base del soporte sobre la selectividad de los productos en la reacción de hidrogenación de óxido de estireno. En la literatura, se ha descrito que la hidrogenación de los epóxidos está controlada mediante la apertura del anillo del epóxido [32]. En el caso de óxido de estireno, la apertura se puede obtener mediante dos vías: la primera es la hidrogenación selectiva que permite la formación de 2-feniletanol y la segunda es la isomerización para la obtención de aldehídos o cetonas [33]. La presencia de un soporte ácido tal como alúmina o carbón activo o un soporte básico como la magnesia favorece la formación de fenilacetaldehído mediante isomerización del óxido de estireno. Otro hecho a destacar es el efecto del soporte sobre la apertura del anillo epoxídico durante el proceso de reducción con hidrógeno. Como se ha observado en los resultados, cuando el soporte es básico la apertura mediante hidrogenación del epóxido genera de forma selectiva el 2-feniletanol, mientras que si el soporte es más ácido (como la alúmina y el carbón activo), conjuntamente con el 2-feniletanol se obtiene el 1-feniletanol, muchas veces como producto mayoritario. Esto puede estar relacionado con la presencia de sitios ácidos, los cuales, en presencia de hidrógeno, dan lugar a la formación de un alcohol secundario como producto mayoritario [31, 32, 34-36]. Contrariamente, Como ya hemos comentado anteriormente, en el caso de un soporte básico, la apertura del anillo epoxídico se produce obteniéndose el alcohol primario (2-PEA). Estos resultados están en consonancia con otros trabajos previamente publicados, en fase líquida, en los que se utilizaba un reactor batch y donde se añaden bases inorgánicas tales como NaOH, para aumentar la selectividad hacia el 2-PEA [33, 34].

II.3.2.2.-Catalizadores de platino

Para estudiar el efecto de la fase activa en la reacción de hidrogenación selectiva de óxido de estireno (SO) en fase gaseosa se han utilizado diferentes catalizadores de platino en diferentes soportes como MgO, γ -Al₂O₃ y carbón activo. La reacción se ha llevado a cabo en un reactor continuo a presión atmosférica, en un rango de temperatura de entre 348 K y 473 K y en presencia de 0.1 g de catalizador de Pt en los diferentes soportes mencionados y etiquetados como: 2% Pt/ γ -Al₂O₃ (T1), 2% Pt/MgO (T2) y 2% Pt/CA (T3). Se ha trabajado con una velocidad espacial de entre 10,000 y 30,000 h⁻¹ y una relación molar H₂/SO del orden de 20. Los principales productos obtenidos son el 2-feniletanol (2-PEA), 1 feniletanol (1-PEA) y el fenilacetaldehído (FAD). También se han detectado otros productos aunque de forma minoritaria como estireno, etilbenceno y productos oligoméricos.

La tabla II.8 muestra los resultados de actividad catalítica en presencia del catalizador 2% Pt/ γ -Al₂O₃ (T1) en un rango de temperaturas entre 348 K y 473 K.

Tabla II.8: Actividad catalítica del 2% Pt/ γ -Al₂O₃ en la reacción de hidrogenación del óxido de estireno.

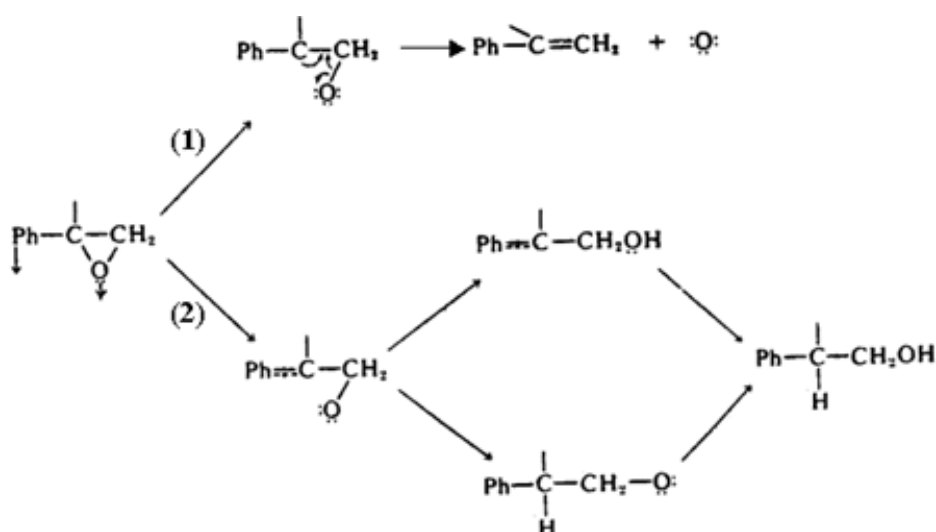
Temperatura (K)	Conversión SO (%)	Selectividad (%)					
		2-PEA	1-PEA	FAD	Etilbenceno	Estireno	otros
348 ^a	100	3,7	36,2	57,1	-	-	3,0
373 ^a	100	3,6	-	91,5	-	-	4,9
398 ^a	90,6	11,0	-	89,0	-	-	-
423 ^a	100	9,1	2,5	82,5	-	3,0	2,9
448 ^a	100	9,5	12,1	73,9	-	2,7	1,8
473 ^a	100	4,4	12,8	73,6	1,7	5,5	2,0
348 ^b	60	10.5	39.5	50.0	-	-	-

Velocidad espacial : ^a 10,000 h⁻¹ y ^b 30,000 h⁻¹

La conversión de óxido de estireno (SO) en presencia de este catalizador es casi total para las temperaturas entre 348 y 473 K y a una velocidad espacial de 10.000 h⁻¹. El fenilacetaldehído (FAD) es el producto mayoritario en todos los casos pasando por un máximo de selectividad a una temperatura de reacción de 373 K. El 1-feniletanol (1-PEA) es también uno de los productos mayoritarios. No obstante la selectividad hacia este producto no

presenta una tendencia clara. También se obtiene el 2-feniletanol como producto de reacción pero siempre minoritario respecto al fenilacetaldehído y al 1-feniletanol. Según las condiciones de reacción también se obtienen otros productos minoritarios como el estireno y el etilbenceno, así como productos más pesados producidos por reacciones de condensación entre reactivos y productos de reacción. La formación de estos productos secundarios se minimiza cuando se trabaja a velocidades espaciales más elevadas. La formación del fenilacetaldehído como producto mayoritario puede ser atribuida a la acidez del soporte. Imanaka et al. [37, 38] han demostrado que el óxido de propileno en presencia de catalizadores ácidos se isomeriza dando lugar a propanaldehído.

El aumento de la temperatura de reacción afecta de diferente manera a las dos reacciones mayoritarias que compiten entre sí en estos catalizadores. Estas como ya se han comentado anteriormente, son la de hidrogenación, que produce el alcohol correspondiente y la de isomerización, que produce el aldehído. A baja temperatura (348 K) la selectividad del fenilacetaldehído (FAD) disminuye ya que disminuye la reacción de isomerización, a temperaturas intermedias la formación de FAD es la más abundante y a temperaturas más elevadas de reacción se produce un descenso en la formación de FAD. Este descenso puede ser debido a que, a estas temperaturas de reacción elevadas también se puede producir la propia reacción de hidrogenación del fenilacetaldehído, produciéndose el 2-feniletanol. La formación del estireno observada en estos catalizadores, aunque de forma minoritaria, puede ser atribuida a la naturaleza ácida del soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) según el mecanismo propuesto por Mitsui et al. [32]. Este estireno formado se puede también hidrogenar, produciéndose otro de los productos minoritarios como es el etilbenceno.



La tabla II.9 muestra los resultados de la actividad catalítica en presencia del catalizador 2% Pt/MgO (T2) en un rango de temperaturas entre 348 K y 473 K. Los valores de conversión de óxido de estireno (SO) en estas condiciones de reacción son prácticamente de conversión total, obteniéndose valores que oscilan entre el 98,2% y el 100% para temperaturas entre 348 y 473 K a una velocidad espacial de 10.000 h⁻¹. Un hecho significativo que diferencia este catalizador respecto al soportado en alúmina es que el producto mayoritario es el 2-feniletanol (2-PEA) cuando el soporte es el óxido de magnesio. También se obtiene, dependiendo de las condiciones de reacción, el fenilacetaldehído (FAD) y el 1-feniletanol como productos mayoritario.

A bajas temperaturas de reacción (348 - 373 K), se obtiene el 2-PEA como producto mayoritario. Al aumentar la temperatura de reacción se observa una disminución fuerte en la formación del 2-PEA, aumentando considerablemente la formación del 1-feniletanol. El aumento en la selectividad hacia el 1-feniletanol no queda muy claro. Al aumentar la velocidad espacial se produce un aumento considerable en la selectividad hacia el 2-feniletanol. Al aumentar la velocidad espacial aumenta de forma considerable la selectividad hacia el 2-feniletanol. De igual forma como sucedía con los catalizadores de paladio, el carácter ácido-base del soporte juega un papel predominante en la selectividad hacia los productos deseados [32, 38], así como las condiciones en las cuales se lleva a cabo la reacción.

Tabla II.9: Actividad catalítica del 2% Pt/MgO en la reacción de hidrogenación del óxido de estireno (SO).

Temperatura (K)	Conversión SO (%)	Selectividad (%)					
		2-PEA	1-PEA	FAD	Etilbenceno	Estireno	otros
348 ^a	100	94,6	-	5,4	-	-	-
373 ^a	100	87,8	-	3,4	-	-	8,8
398 ^a	100	25,2	34,5	39,6	-	-	0,7
423 ^a	97,90	46,2	22,2	28,3	-	0,9	2,7
448 ^a	98,20	68,9	10,3	17,1	-	1,0	3,3
473 ^a	98,60	88,0	3,5	2,6	-	-	5,7
348 ^b	70	99,1	-	0,9	-	-	-

Velocidad espacial : ^a 10,000 h⁻¹ y ^b 30,000 h⁻¹

La tabla II.10 muestra la actividad catalítica del catalizador de platino soportado en carbón activo y etiquetado como 2% Pt/CA (T3). La conversión del óxido de estireno ha sido total en todas las temperaturas ensayadas trabajando a una velocidad espacial de 10.000 h⁻¹. En el rango de temperatura entre 348 K y 473 K, se obtienen los productos principales con diferentes rangos de selectividad; 2-feniletanol (20,50%-78,3%) y fenilacetaldehído (18,9%-38,9%), 1-feniletanol (2,8%-10,5%). El aumento de la temperatura produce un importante aumento en la obtención de otros productos como el estireno (7,9%-43,9%) así como la formación de otros productos de condensación no identificados (3,0-7,1%). La formación del estireno puede ser debida a la apertura y rotura del anillo epoxídico con la temperatura [32]. En general con este tipo de catalizador, a baja temperatura se obtiene de forma mayoritaria del 2-feniletanol, acompañado de pequeñas cantidades de FAD y 1-feniletanol. El aumento de la velocidad espacial, al igual que pasa para los anteriores catalizadores, siempre beneficia la formación del 2-feniletanol.

Tabla II.10: Actividad catalítica del 2% Pt/CA en la reacción de hidrogenación del óxido de estireno (SO).

Temperatura (K)	Conversión SO (%)	Selectividad (%)					
		2-PEA	1-PEA	FAD	Etilbenceno	Estireno	otros
348 ^a	100	78,3	2,8	18,9	-	-	-
373 ^a	100	42,7	10,5	38,9	-	7,9	-
398 ^a	100	42,3	5,2	24,3	-	21,7	6,5
423 ^a	100	50,5	-	20,9	-	25,4	3,2
448 ^a	100	33,3	-	36,5	-	27,2	3,0
473 ^a	100	20,5	-	23,4	-	43,9	7,1
348 ^b	68	98,0	-	2,0	-	-	-

Velocidad espacial : ^a 10,000 h⁻¹ y ^b 30,000 h⁻¹

II.3.2.3 – Catalizadores de Níquel

La tabla II.11 muestra los resultados de actividad catalítica en presencia del catalizador 10% Ni/MgO (N1) en un rango de temperaturas entre 348 K y 473 K. Este catalizador ha presentado una actividad alta con conversión total de óxido de estireno (SO) obtenido para todas las temperaturas probadas a una velocidad espacial de 10.000 h⁻¹. 1-feniletanol (1-PEA) y fenilacetaldehído (FAD) son los productos principales obtenidos en presencia de este catalizador. Al aumentar la temperatura se obtiene el 2-feniletanol (2-PEA) como producto minoritario conjuntamente con trazas de otros compuestos como el etilbenceno (<0,4%) y el estireno (0,9%-5,2%), así como la formación en pequeñas cantidades de productos de condensación (<0,4%).

A bajas temperaturas de reacción (entre 348 K y 398 K) la selectividad del 1-PEA (producto mayoritario), se encuentra en el rango del 86,9 % - 75,3 %. Al aumentar la temperatura se ha observado una disminución fuerte en la formación del 1-PEA (42,7%) y un incremento de selectividad respecto a la formación del fenilacetaldehído (49,2%). De nuevo al aumentar la velocidad espacial de 10.000 h⁻¹ hasta 30.000 h⁻¹ se produce un aumento en la selectividad hacia el 2-feniletanol. No obstante, para este catalizador siempre el 2-feniletanol es un producto minoritario. Este hecho nos indica que la fase activa del catalizador también juega un papel fundamental en la selectividad de la reacción de hidrogenación selectiva de óxido de estireno.

Tabla II.11: Actividad catalítica del 10%Ni/MgO en la reacción de hidrogenación del óxido de estireno (SO).

Temperatura (K)	Conversión SO (%)	Selectividad (%)					
		2-PEA	1-PEA	FAD	Etilbenceno	Estireno	otros
348 ^a	100	-	86,9	13,1	-	-	-
373 ^a	100	-	79,3	19,7	-	-	-
398 ^a	100	0,4	75,3	24,9	-	-	0,3
423 ^a	100	0,8	70,5	28,3	-	0,9	0,4
448 ^a	100	4,4	54,1	36,0	0,3	5,2	0,2
473 ^a	100	3,3	42,7	49,2	0,4	4,1	0,3
348 ^b	67	12.1	86,8	1,1	-	-	-

Velocidad espacial : ^a 10,000 h⁻¹ y ^b 30,000 h⁻¹

En la tabla II.12 se muestran los resultados de la actividad catalítica de catalizador N2 (10% Ni/ γ -Al₂O₃). La conversión de óxido de estireno (SO) en presencia de este catalizador es total para todas las temperaturas de reacción probadas a la velocidad espacial más baja. El 1-feniletanol (1-PEA), fenilacetaldehído (FAD) y 2-feniletanol (2-PEA) son los productos principales obtenidos en presencia de este catalizador según la temperatura de reacción. A baja temperatura 348 K – 373 K se ha obtenido el 1-feniletanol (1-PEA) como producto mayoritario con cantidades variables entre 64,8% y 44,3%. La selectividad del fenilacetaldehído (FAD), como producto secundario oscila entre 35,2% y 49,2% mientras que a estas temperaturas no se ha obtenido el 2-feniletanol (2-PEA). A partir de 373 K se ha observado también la formación del estireno con unas cantidades que varía entre 6,5% y 8,2%. Sin embargo, con el aumento de la temperatura (398 K – 473 K) se ha formado el 2-feniletanol (2-PEA), prácticamente a expensas del 1-feniletanol (1-PEA).

Tabla II.12: Actividad catalítica del 10%Ni/ γ -Al₂O₃ en la reacción de hidrogenación del óxido de estireno (SO).

Temperatura K	Conv. SO (%)	Selectividad (%)					
		2-PEA	1-PEA	FAD	Etilbenceno	Estireno	otros
348 ^a	100	-	64,8	35,2	-	-	-
373 ^a	100	-	44,3	49,2	-	6,5	-
398 ^a	100	5,7	40,5	46,6	-	7,2	-
423 ^a	100	6,6	36,4	47,5	-	8,2	1,3
448 ^a	100	24,1	22,2	42,7	-	7,7	3,2
473 ^a	100	38,9	4,3	43,2	-	8,1	5,5
348 ^b	55	25,0	38,0	37,0	-	-	-

Velocidad espacial: ^a 10,000 h⁻¹ y ^b 30,000 h⁻¹

Se ha notado la formación de otros productos de condensación no identificados. Estos resultados, obtenidos en presencia del catalizador T1, muestran el efecto de la temperatura y de la naturaleza del soporte (γ -Al₂O₃). La ausencia de 2-feniletanol a baja temperatura puede ser debida a las condiciones de reacción (temperatura y presión). En estudios antecedentes en presencia de un catalizador de Ni/Al₂O₃ trabajando a una presión de hidrógeno del orden de 2 MPa y a un rango de temperatura entre 338 K- 353 K, se ha obtenido el 2-feniletanol con una selectividad del orden de 66% y 23,5 % de etilbenceno [39]. En nuestro caso hemos trabajado a presión atmosférica y aumentando la temperatura, hemos obtenido una selectividad del orden de 38,9% del 2-PEA y 43,20% del FAD. De nuevo al aumentar la velocidad espacial de

la reacción se consigue un aumento de la selectividad hacia el 2-PEA a costa de una reducción importante del 1-feniletanol. Parece, que existe una competición de los centros activos del catalizador para la apertura del anillo epoxídico asistida por hidrógeno para dar el correspondiente alcohol. Tiempos de contacto grandes favorece la formación del 1-feniletanol mientras tiempos de contacto cortos en el reactor favorece la formación del 2-feniletanol a expensas del primero.

La tabla II.13 muestra los resultados obtenidos en presencia de la takovita HT1. La conversión del óxido de estireno aumenta con el aumento de la temperatura. Los valores de la conversión de SO aumentan del 63,1% a una temperatura de 348 K a una conversión total a la temperatura de 473 K. El 1-feniletanol (1-PEA) y el 2-feniletanol (2-PEA) son los productos principales obtenidos en estas condiciones de reacción. La selectividad al 1-feniletanol (1-PEA) varía con la temperatura. A baja temperatura (348 K) se obtiene una selectividad del orden de 64,9% que se disminuye con el efecto de la temperatura (31,0 %) respecto al 2-feniletanol (2-PEA) que aumenta de 31,3% a 61,6% a las mismas temperaturas. A estas temperaturas no se ha observado la formación del fenilacetaldehído (FAD) ni del etilbenceno, mientras que se ha formado un poco de estireno. Al aumentar la temperatura de reacción, se disminuye la selectividad al 2-feniletanol (2-PEA) respecto a la formación del fenilacetaldehído (FAD) obtenida a temperaturas más altas (423 K – 473 K), al mismo tiempo que se observa la formación de etilbenceno (0,1% - 0,3%). Así mismo se observa también la formación de otros productos de condensación no identificados.

Tabla II.13: Actividad catalítica del HT1 en la reacción de hidrogenación del óxido de estireno (SO).

Temperatura K	Conversión SO (%)	Selectividad (%)					
		2-PEA	1-PEA	FAD	Etilbenceno	Estireno	otros
348 ^a	63,1	31,3	64,9	-	-	3,8	-
373 ^a	67,3	51,8	42,2	-	-	5,0	1,0
398 ^a	79,6	61,6	31,0	-	-	6,2	1,2
423 ^a	84,5	25,5	47,0	21,5	0,3	5,5	0,2
448 ^a	96,8	19,6	46,2	30,0	0,2	3,1	2,0
473 ^a	100	15,1	34,6	42,5	0,1	4,5	3,1
348 ^b	51,0	55,5	44,1	-	-	0,4	-

Velocidad espacial: ^a 10,000 h⁻¹ y ^b 30,000 h⁻¹

La tabla II.14 muestra los resultados obtenidos en la presencia de la takovita HT3. La conversión del óxido de estireno aumenta con el aumento de la temperatura. Los valores de la conversión de SO crecen al aumentar de la temperatura de 85% a 348 K a una conversión total a una alta temperatura 473 K. El 1-feniletanol (1-PEA) y el 2-feniletanol (2-PEA) son los productos principales obtenidos en estas condiciones de reacción.

La selectividad al 1-feniletanol (1-PEA) varía con la temperatura. A baja temperatura (348 K) se obtiene una selectividad del orden de 77,3%. Al aumentar la temperatura se aumenta la selectividad del 1-PEA para alcanzar su máximo de 84,2% a una temperatura de 398 K. Sin embargo a mayor temperatura disminuye la cantidad del 1-PEA ligeramente respecto al aumento de la cantidad del 2-feniletanol (2-PEA) que vuelve a aumentar de 12,8% a 26,6%. Durante esta reacción y en presencia de este catalizador, no se ha observado la formación del etilbenceno responsable de la destrucción del aroma del 2-feniletanol.

Tabla II.14: Actividad catalítica del HT3 en la reacción de hidrogenación del óxido de estireno (SO).

Temperatura K	Conversión SO (%)	Selectividad (%)					
		2-PEA	1-PEA	FAD	Etilbenceno	Estireno	otros
348	85	20,7	77,3	1,2	-	0,8	-
373	87	15,6	81,4	2,0	-	1,0	-
398	92	12,8	84,2	2,3	-	0,7	-
423	94	15,5	80,5	3,0	-	1,0	-
448	96	20,4	75,6	3,7	-	0,3	-
473	100	26,6	70,4	2,8	-	0,2	-

II.3.3.- Actividad catalítica en fase líquida

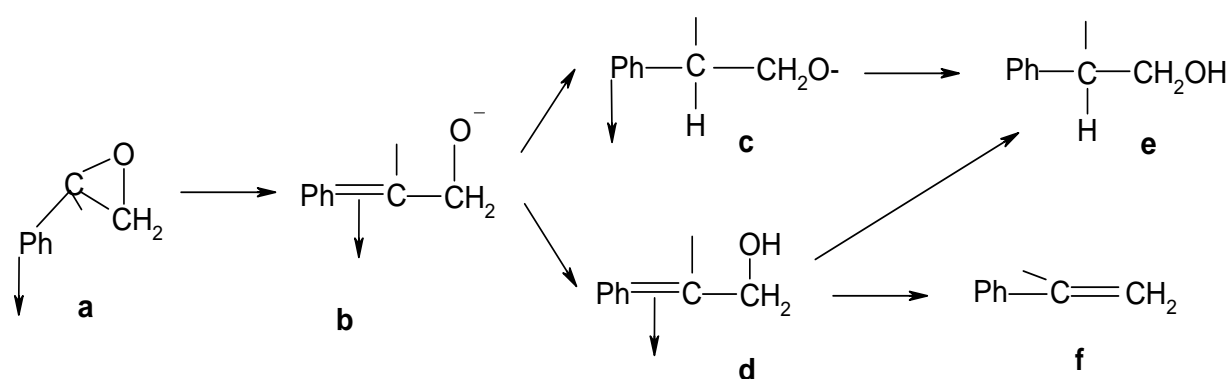
La reacción de hidrogenación selectiva de óxido de estireno (SO), en fase líquida se ha llevado a cabo en un reactor discontinuo (tipo batch), con una velocidad de agitación de 1000 rpm, en presencia de ~ 0.3 g del catalizador reducido previamente a 623 K en flujo de hidrógeno y utilizando 50 ml de ciclohexano (Aldrich) como disolvente y 1 ml de óxido de estireno (Aldrich). En estos estudios se han trabajado a diferentes valores de presión y de temperatura de reacción. Viendo que los catalizadores de paladio en óxido de magnesio han sido los que han presentado un mejor comportamiento en la reacción de oxidación selectiva de óxido de estireno en fase gas, se ha estudiado el catalizador con 2% en peso de paladio en MgO, así como se ha también el catalizador con un 2% en platino para comparar el efecto de las condiciones de reacción con los resultados en fase gas. También se ha estudiado la actividad catalítica de un catalizador másico comercial tipo Ni Raney, así como el efecto de la adición de un promotor básico como KOH sobre la selectividad en la reacción de hidrogenación del óxido de estireno. Los catalizadores fueron previamente reducidos a 623 K durante 3h. Antes de empezar la reacción y a temperatura ambiente el reactor se purgó con un flujo de Argón, introduciéndose el ciclohexano con una bomba de pistón. Posteriormente se calentó hasta la temperatura de reacción deseada y se presurizó con hidrógeno hasta la presión deseada. Posteriormente se introdujo el óxido de estireno dando lugar al inicio de la reacción.

La productos de reacción son extraídos del interior del reactor mediante una válvula y son analizados mediante cromatografía de gases (SHIMAZDU GC-17A) usando una columna capilar ULTRA 2 y un detector de ionización de llama (FID), que permite detectar concentraciones del orden ppm. Los principales productos obtenidos son 2-feniletanol (2-PEA), 1 feniletanol (1-PEA), fenilacetaldehído (FAD), etilbenceno y estireno.

II.3.3.1.-Catalizador de paladio sobre magnesia (2%Pd/MgO)

La tabla II.15 y la figura II.25 muestran los resultados de la actividad catalítica del catalizador 2%Pd/MgO en fase líquida a 323 K y a 25 atmósferas de presión de H₂. El 2-feniletanol ha sido el producto mayoritario de la reacción con una selectividad creciente desde 92,6 % a 99,7%. Se ha observado la formación del estireno, como producto secundario, con una selectividad decreciente con el tiempo.

No obstante, no se ha observado la formación del 1-feniletanol (1-PEA), fenilacetaldehído (FAD) y etilbenceno. Estos resultados indican que la hidrógenolisis del óxido de estireno, en presencia del catalizador de paladio, se produce mediante el proceso “SN2” [32] mostrado en el esquema II.2. Según la apertura del anillo del epóxido, este mecanismo puede dar lugar al 2-feniletanol o al estireno. Sin embargo la hidrogenolisis de 2-fenilpropano-1,2-diol, que contiene el mismo complejo π -bencil (d), da lugar a la formación de 2-fenilpropano (24%) y 2-feniletanol [40]. El mismo fenómeno se ha observado en la hidrogenolisis del 1-fenil-7-oxabicyclo-[4.1.0] heptano y 1-fenilciclohexano-1,2-diol [41]. Smith y colaboradores [43] han reportado que el enlace entre el carbono bencílico y el metal no alcanza el máximo solapamiento en la superficie. Este efecto aumenta la velocidad de la adición de hidrógeno al complejo. Este resultado indica que el complejo π -bencil (b) puede dar lugar a la formación del anión alkóxido (c) en lugar del complejo π -bencil (d). La formación de estireno se produce por la reacción de trans- β -eliminación [41].



Esquema II.2: Mecanismo de la reacción de hidrógenolisis del óxido de estireno vía SN2.

Tabla II.15: Actividad catalítica del 2%Pd/MgO en la reacción de hidrogenación del óxido de estireno (SO) a 323 K y a 25 atm.

Tiempo (h)	Conv. SO (%)	Selectividad (%)					
		2-PEA	1-PEA	FAD	Etilbenceno	Estireno	otros
0	0,0	0,0	-	-	-	0,0	-
0,25	11,5	92,6	-	-	-	7,4	-
1,50	18,0	93,0	-	-	-	7,0	-
2	25,0	93,2	-	-	-	6,8	-
2,50	31,5	93,6	-	-	-	6,4	-
3	45,0	94,4	-	-	-	4,6	-
4	70,0	95,5	-	-	-	4,5	-
5	75,9	98,5	-	-	-	2,5	-
6	80,0	98,6	-	-	-	2,4	-
19	95,0	99,0	-	-	-	1,0	-
20	98,25	99,7	-	-	-	0,3	-

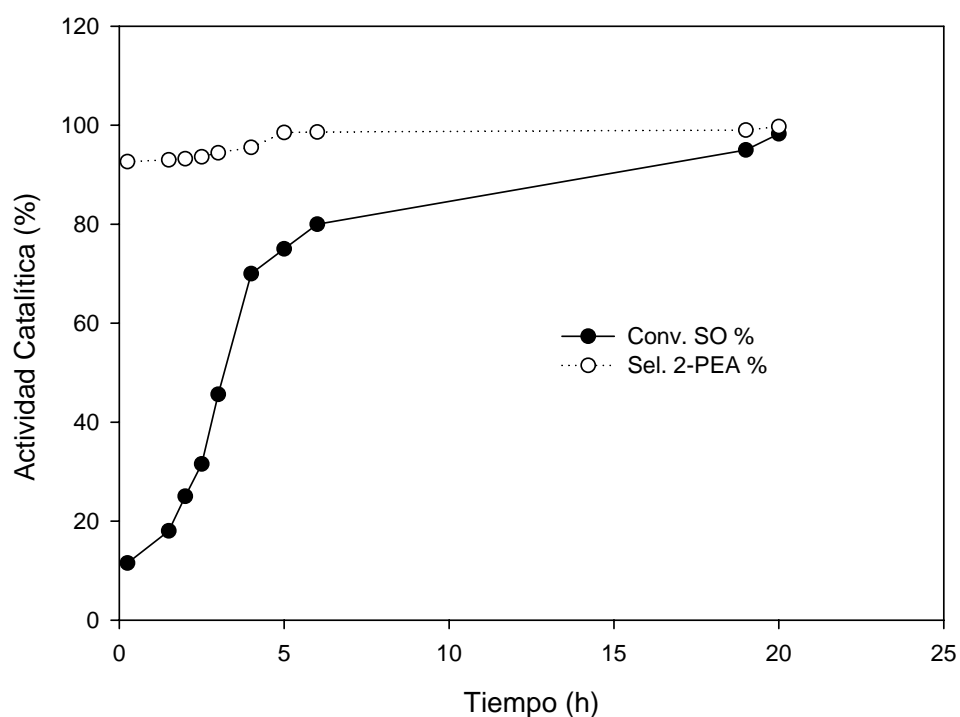


Figura II.25: Actividad catalítica del 2% Pd/MgO en la hidrogenación del óxido de estireno a 323 K y a 25 atm.

II.3.3.2.-Catalizador de platino sobre magnesia (2%Pt/MgO)

La tabla II.16 y la figura II.26 muestran los resultados de la actividad catalítica del catalizador 2%Pt/MgO en fase líquida a 323 K y a 25 atmósferas de H₂. Este catalizador ha sido menos activo respecto al catalizador de 2% Pd/MgO, con una conversión de óxido de estireno (SO) de 10,3 % en 4 horas. El 2-feniletanol (2-PEA) y el estireno han sido los productos mayoritarios de la reacción. La selectividad al 2-PEA ha disminuido de 97,2 % a 78,0 % en 24 horas de reacción respecto a la formación de estireno, así pues la velocidad de la reacción es menor respecto al 2%Pd/MgO. No obstante, no se ha observado la formación de etilbenceno, responsable de la destrucción de la aroma de 2-PEA. Mediante estos resultados, hemos mejorado el proceso de la hidrogenación respecto a los resultados del grupo de Mistui [32] sobre hidrogenolisis del óxido de estireno en presencia de catalizadores de Pt. Estos autores han observado la formación del etilbenceno con una selectividad muy alta entre 10% y 75%. La comparación de la actividad y selectividad de estos catalizadores de Pt en la hidrogenación del óxido de estireno es complicado a causa del uso de diferentes precursores de platino de partida para la síntesis del catalizador. En nuestro caso hemos utilizado una sal de H₂PtCl₆.6H₂O (Aldrich) disuelto en etanol. Mistui explica la formación de etilbenceno a la existencia de restos de cloruro en la reacción. En nuestro caso la ausencia de etilbenceno puede ser debido a la ausencia de estos restos de cloruro en nuestro catalizador probablemente debido a un mejor proceso de calcinación y reducción.

Tabla II.16: Actividad catalítica del 2%Pt/MgO en la reacción de hidrogenación del óxido de estireno (SO) en fase líquida.

Tiempo (h)	Conv. SO (%)	Selectividad (%)					
		2-PEA	1-PEA	FAD	Etilbenceno	Estireno	otros
0	0,0	0,0	-	-	-	0,0	-
4	10,3	97,2	-	-	-	2,8	-
21	46,0	87,2	-	-	-	13,8	-
22	53,7	85,2	-	-	-	14,7	-
24	64,9	78,0	-	-	-	21,9	-

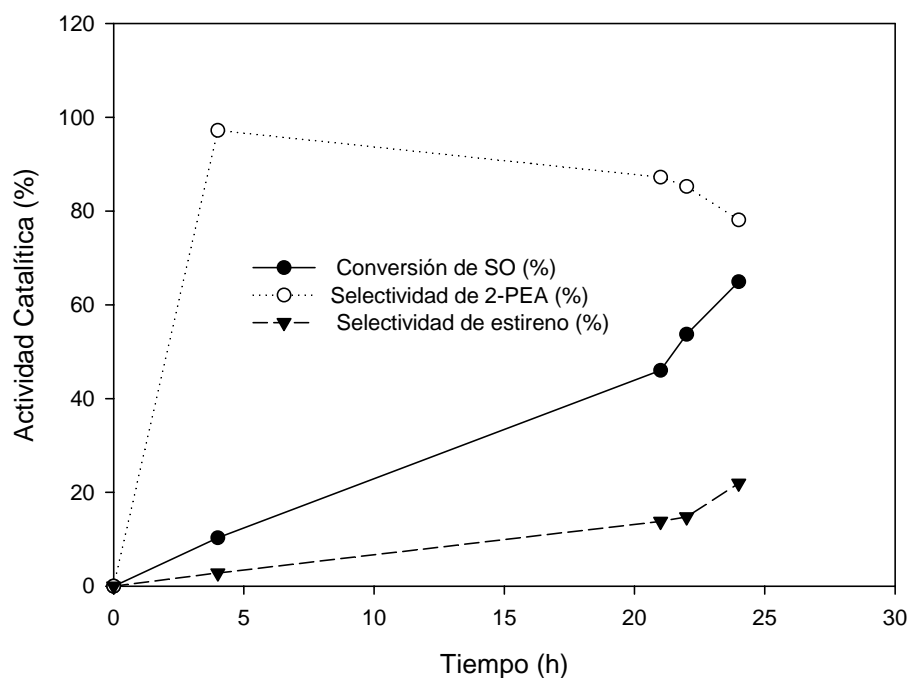


Figura II.26: Actividad catalítica del 2% Pt/MgO en la hidrogenación del óxido de estireno en fase líquida.

La figura II.27 muestra la comparación de la actividad catalítica de 2% Pd/MgO y 2% Pt/MgO en la reacción de hidrogenación del óxido de estireno en fase líquida a 323 K y a 25 atmósferas. El catalizador de Pd es más activo respecto al de Pt. Esta diferencia entre los dos catalizadores puede ser debida tal como se había comentado en la reacción en fase gas a un proceso de decoración de la partícula metálica de platino por la magnesia. Este proceso es posible ya que el precursor de la sal de platino (ácido hexacloroplatínico) puede reaccionar con el soporte básico (MgO), redisolviendo parte de la magnesia que se depositaría sobre la superficie de las partículas metálicas de platino. Este efecto puede ser corroborado por el descenso de área BET observado para este catalizador respecto al de Pd. Por otra parte también se podría explicar según el argumento de Mitsui [32], teniendo en cuenta que la diferencia entre los dos catalizadores puede ser debida a la diferencia de la naturaleza del enlace carbón-metal que depende de la polaridad y la longitud del enlace.

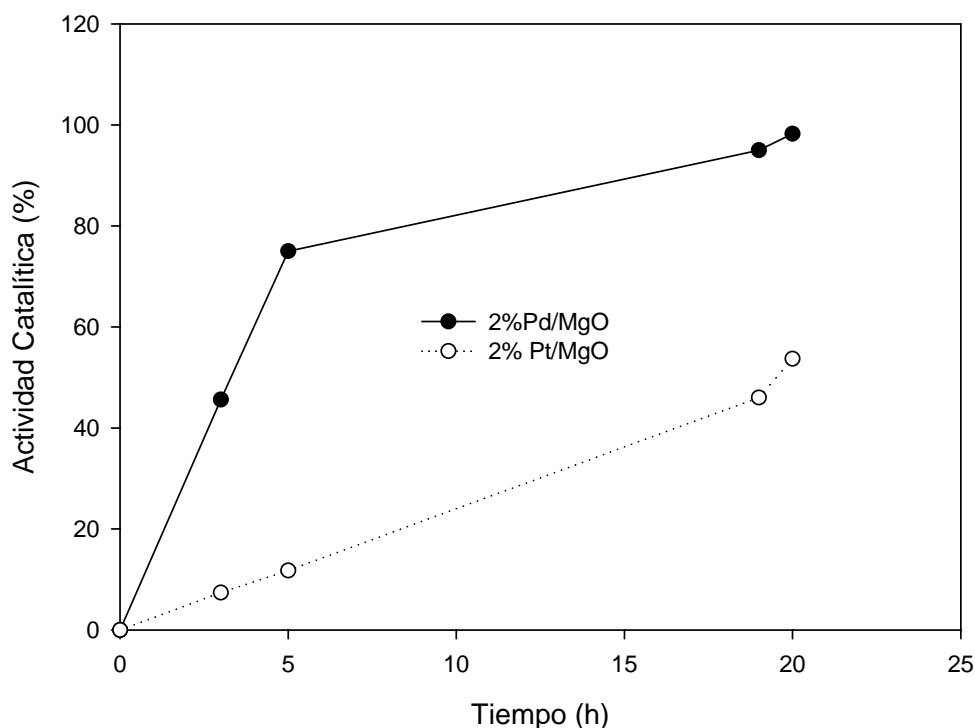


Figura II.27: Comparación de la conversión de óxido de estireno en presencia de 2% Pd/MgO y 2% Pt/MgO en fase líquida.

II.3.3.3.- Catalizador de níquel Raney

En esta parte, se ha estudiado la reacción de hidrogenación de óxido de estireno en el mismo sistema de reacción (reactor batch), a una velocidad de agitación del orden de 1000 rpm, en presencia ~ 0,3 g de catalizador de Ni Raney (Fluka) previamente reducido a 623 K durante 3h, utilizando 50 ml de ciclohexano (Aldrich) como solvente y 1 ml de óxido de estireno (Aldrich) trabajando a valores de presión (5-25 atmósferas de H₂) y a un rango de temperaturas de (298 K- 348 K). Se ha estudiado la posibilidad de la existencia de problemas de transferencia de materia externa modificando la velocidad de agitación en el reactor. Para ello se han escogido valores de velocidad de agitación de 800, 1000 y 1100 rpm. La figura II.28 muestra los valores obtenidos trabajando a 25 atmósferas de H₂ y a una temperatura de reacción de 323K. Como puede observarse en dicha figura no ha habido cambios significativos de conversión en función del tiempo dependiendo de la velocidad de agitación. Con ello podemos concluir que, trabajando con un valor de 1000 rpm de agitación, evitamos posibles problemas de transferencia de materia.

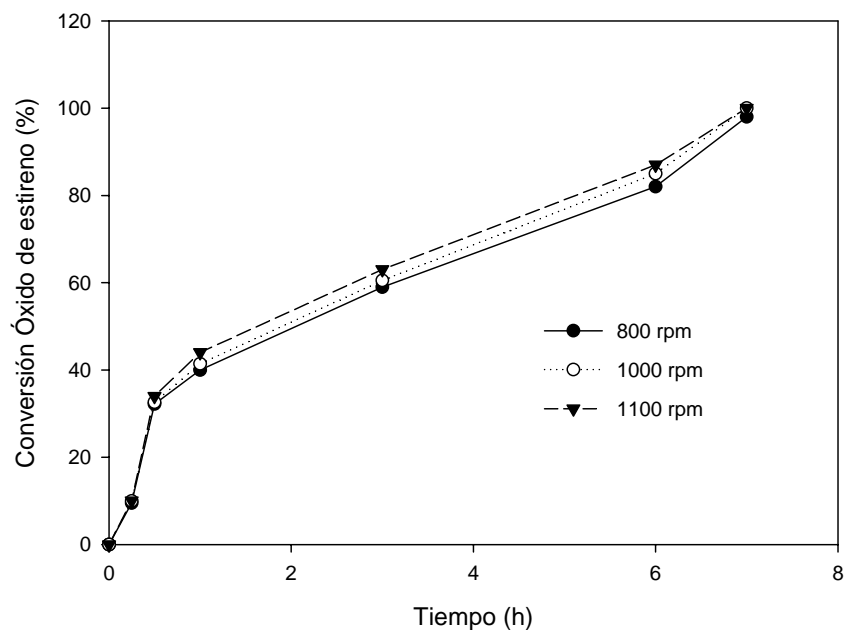


Figura II.28: Efecto de velocidad de agitación sobre la conversión de óxido de estireno.

A pesar de la elevada actividad de este catalizador de níquel Raney, en la comparación con los otros dos catalizadores de Pd y Pt en las mismas condiciones, se ha observado como la selectividad hacia el 2-feniletanol es inferior al 50%, obteniéndose también como productos mayoritarios el etilbenceno, estireno, 1-metoxi-etilbenceno, 1,2-dimetoxi etil benceno, etc. Resultados similares han sido obtenidos por Rode y colaboradores [45]. Con la finalidad de aumentar la selectividad hacia el producto deseado (2-feniletanol) se ha estudiado el efecto de la adición de promotores básicos del tipo NaOH [34, 43, 45]. En este trabajo estudiaremos la adición de promotores básicos del tipo KOH para compararlo con dichos resultados previos. Para ello se ha adicionado a la mezcla de reacción 0,01 g de una solución de KOH (4%) como promotor básico.

La tabla II.17 muestra la actividad catalítica de este catalizador, con una conversión total de óxido de estireno y una alta selectividad al 2-feniletanol (2-PEA). La figura II.29 muestra el efecto de la temperatura sobre la conversión de óxido de estireno, a una presión constante de 25 atmósferas de H₂, a diferentes temperaturas. A baja temperatura (298 K), la conversión de óxido de estireno es muy baja del orden de 5,5 % al inicio de la reacción. Al aumentar el tiempo de la reacción, se ha notado una subida ligera en la conversión que alcanza un valor de 75 % después de 7 horas de la reacción. Al aumentar la temperatura se aumenta la conversión de óxido de estireno. A una temperatura de 348 K y durante solo 15 minutos de reacción se obtiene una conversión casi total del orden de 90 %, obteniéndose

después de una hora una conversión total del óxido de estireno. El 2-feniletanol (2-PEA) ha sido el producto mayoritario de esta reacción, con una selectividad muy alta (98%) a 15 min y a 348 K (Tabla II.17). No se ha notado ninguna formación de los productos de desoxigenación, como el etilbenceno o estireno, o de isomerización como 1-feniletanol y fenilacetaldehído. La ausencia de los productos de desoxigenación en este resultado puede ser debida a una interacción débil entre el metal y el óxido de estireno [43]. Sin embargo, la ausencia de los productos de la isomerización puede ser debida a la presencia del promotor KOH en el medio de la reacción que neutraliza los centros ácidos responsables de la isomerización [44].

Tabla II.17: Actividad catalítica del Ni Raney en la reacción de hidrogenación del óxido de estireno (SO) en fase líquida a diferentes temperaturas y a 25 atmósferas.

Tiempo (h)	Conversión de óxido de estireno (%)			Selectividad de 2-PEA (%)		
	298 K	323 K	348 K	298 K	323 K	348 K
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,25	5,5	9,9	90,0	95,5	97,0	98,0
0,50	15,0	32,6	95,0	97,0	98,0	100
1	20,4	41,4	100	97,5	98,5	100
3	35,5	60,5	100	98,0	99,0	100
6	60,4	85,0	100	98,5	99,7	100
7	75,0	100	100	99,0	100	100

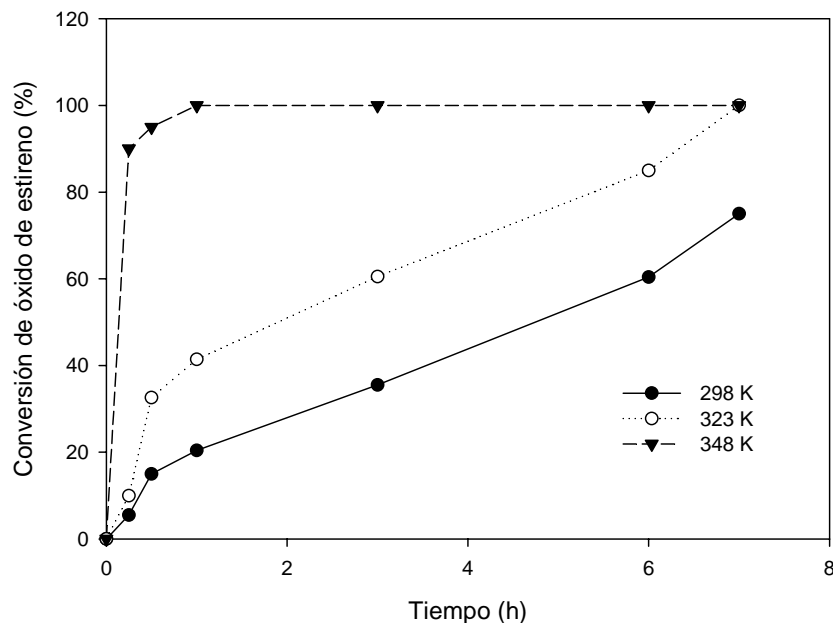


Figura II.29: Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de óxido de estireno en presencia de Ni Raney a 25 atmósferas.

La tabla II.18 muestra el efecto de la presión sobre la actividad catalítica del catalizador Ni Raney en la reacción de hidrogenación de óxido de estireno a la temperatura de 298 K. La figura II.30 muestra la evolución de la conversión del óxido de estireno con el aumento de la presión. A baja presión (5 atmósferas), la conversión aumenta ligeramente con el tiempo de la reacción para alcanzar un valor máximo de 50% a las 7 horas de reacción. Sin embargo, al aumentar la presión de 5 a 25 atmósferas, aumenta la conversión (75 % a las 7h). Otros autores han observado que, a presiones superiores a 30 atmósferas se produce un descenso en la actividad del catalizador. Esto se explica mediante un proceso de adsorción competitivo por los centros activos del catalizador entre el óxido de estireno y el H_2 [43, 45].

Tabla II.18: Actividad catalítica del Ni Raney en la reacción de hidrogenación del óxido de estireno (SO) a diferentes presiones y a 298 K.

Tiempo (h)	Conversión de óxido de estireno (%)			Selectividad de 2-PEA (%)		
	5 atm	15 atm	25 atm	5 atm	15 atm	25 atm
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,25	1,5	3,0	5,5	94,3	95,0	95,5
0,5	4,6	9,5	15	95,4	96,2	97,0
1	10	15,4	20,4	96,3	97,0	97,5
3	20	25,7	35,5	97,5	97,8	98,0
6	35	45,0	60,4	98,0	98,4	98,5
7	50	57,0	75	99,0	99,5	99,8

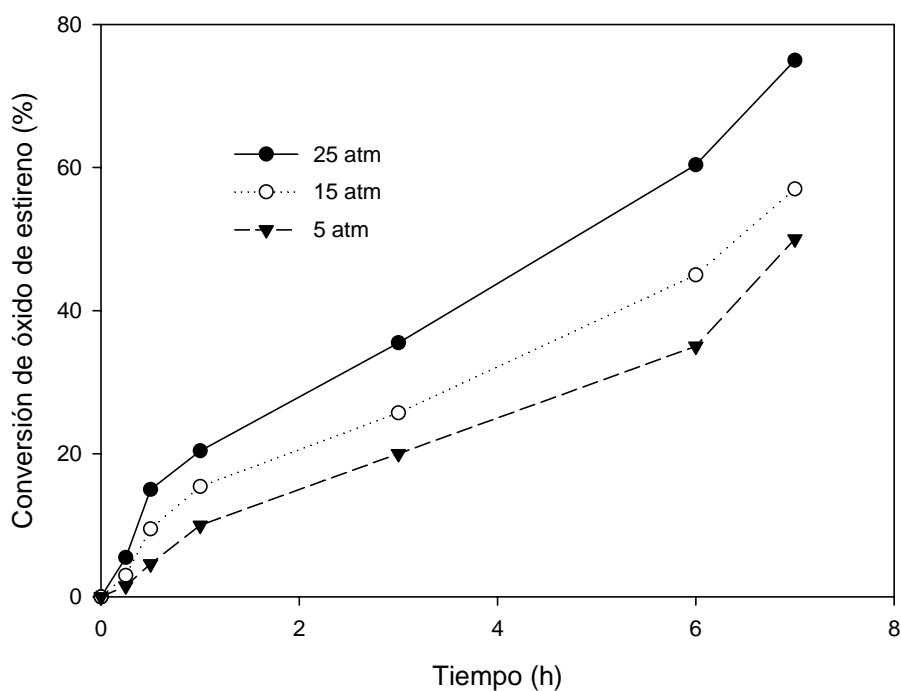


Figura II.30: Efecto de la presión sobre la conversión de óxido de estireno en presencia de Ni Raney a 298 K y a diferentes presiones de H₂.

II.4.- CONCLUSIONES

En esta parte del trabajo hemos estudiado la hidrogenación selectiva de óxido de estireno en fase gaseosa, en un reactor continuo y en presencia de catalizadores de paladio, platino y níquel, en diferentes soportes tales como MgO, alúmina y carbón activo. También se ha estudiado la reacción de hidrogenación en fase líquida en un reactor batch en presencia de catalizadores de paladio y platino soportados en MgO, con el objetivo de compararlos con un catalizador másico de níquel Raney.

Hidrogenación en fase gas

Para los catalizadores de paladio, los resultados muestran que el catalizador 2% Pd/MgO se muestra efectivo en la obtención de 2-feniletanol (2-PEA) con una alta selectividad (>98%) y una conversión total de óxido de estireno. 1-feniletanol (1-PEA) y fenilacetaldehído (FAD) han sido los productos principales de la reacción en presencia de 2% Pd/ γ -Al₂O₃. Sin embargo, en presencia de 2% Pd/CA, se obtiene 2-feniletanol y fenilacetaldehído como productos mayoritarios.

En el caso de catalizadores de platino, igual como los catalizadores de paladio, el catalizador 2% Pt/MgO se muestra efectivo en la obtención de 2-feniletanol (2-PEA) con una alta selectividad (>94%) y una conversión muy alta de óxido de estireno (>98%). Al aumentar la temperatura se ha notado la formación de 1-feniletanol y fenilacetaldehído. En presencia de 2% Pt/ γ -Al₂O₃, el fenilacetaldehído ha sido el producto mayoritario. Sin embargo, se ha formado 2-PEA como producto mayoritario y FAD como producto secundario en presencia de 2% Pt/CA.

Los catalizadores de níquel muestran resultados diferentes de los de paladio y platino. El 1-PEA ha sido el producto mayoritario con selectividades altas en presencia de todos de los catalizadores de níquel. El catalizador 10% Ni/MgO y la takovita HT3 (con mayor contenido de níquel) muestran una alta selectividad hacia la formación de 1-PEA (>77%).

Hay que destacar que la naturaleza ácido-base del soporte juega un papel importante en la selectividad de los productos. Los soportes ácidos favorecen la formación de fenilacetaldehído y 1-feniletanol, mientras que los soportes básicos permiten la síntesis de 2-feniletanol.

Hidrogenación en fase líquida

En la hidrogenación en fase líquida hemos estudiado catalizadores de Pd y Pt soportados en un material básico como es el óxido de magnesio, así como catalizadores básicos de níquel tipo Ni-Raney sin y con agente dopante como el KOH. El orden de actividad de estos catalizadores es el siguiente Ni-Raney > 2%Pd/MgO > 2%Pt/MgO. La mayor actividad observada para el níquel Raney puede ser debida a un mayor contenido de metal en este catalizador. La mayor actividad de los catalizadores de paladio respecto al de platino puede ser debida a un mayor valor de área BET del Pd/MgO respecto al Pt/MgO. En relación con la selectividad hacia el 2-feniletanol tanto los catalizadores de Pd y Pt como el de níquel Raney dopado con KOH presentan una selectividad muy elevada hacia el 2-feniletanol. Por consiguiente de igual, forma que se había observado en fase gas, las propiedades básicas del catalizador, del soporte o del medio de reacción juegan un papel fundamental en la selectividad hacia el 2-feniletanol.

Referencias

- [1] A. Morato, F. Medina, J. E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre, L. C. de Ménorval, D. Tichit, B. Coq, *Appl. Catal. B: Environmental*. 42 (2003) 251-264.
- [2] G. Fagherazzi, A. Beneditti, S. Polizzi, A. Di Mario, F. Pinna, M. Signoretto, N. Pernicone, *Catal. Lett.* 32 (1995) 293.
- [3] A.H. FADmasri, A. Venugopal, J. Krishnamurthy, K. Rama Rao, P. Kanta Rao, J. *Phys. Chem. B*, 106 (2002) 1031.
- [4] A. Linz, P-O.Larsson, B.Skarman, A. Andersson, *Appl. Catal. B*, 34 (2001) 161-178.
- [5] R. W. McCabe, C. Wong, H. S. Woo, *J. Catal.* 114 (1988) 354.
- [6] E. Choren, I. Homez, J. Zárraga, M. Buriel, *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, 22 (1999) 18.
- [7] D. Finol, E. Choren, A. Arteaga, J. Sánchez, G. Arteaga, *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, 15 (1992) 101.
- [8] E. Marceau, M. Che, J. Sanit-Just, J. M. Tatibouët, *Catal. Today*, 29 (1996) 29.
- [9] C. -P. Hwang, C. -T. Yeh, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 112 (1996) 295.
- [10] M. A. Aramendia, J. A. Benítez, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. M. Porras, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 225 (2003) 137 – 147.
- [11] P. Levy, M. Primet, *Appl. Catal.* 70 (1991) 263.
- [12] J. T. Millar, B. L. Meyers, F. S. Modica, G. S. Lane, M. Vaarkamp, D. C. Koningsberger, *J. Catal.*, 143 (1993) 395.
- [13] J. Estellé, Tesis doctoral, Universidad Rovira I Virgili, Febrero 1998
- [14] Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J.E. Sueiras, *Appl. Catal. B*, 22 (1999) 135
- [15] Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J.E. Sueiras, *Appl. Catal. B*, 25 (2000) 213
- [16] Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J.E. Sueiras, *Appl. Catal. B*, 32 (2001) 25
- [17] M. Argudo, Tesis doctoral, Universidad Rovira I Virgili, Mayo 2000.
- [18] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, L. Plyasova, A. N. Shmakov, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 469.
- [19] A. Parmaliana, F. Arena, F. Frusteri, N. Giodano, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (14) (1996) 2663.
- [20] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, *Appl. Catal. A: Gen.* 187 (1999) 127.
- [21] M. Serra, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina, J. E. Sueiras, *J. Catal.* 197 (2001) 210.
- [22] C. A. Bartholomew, R. J. Farraout, *J. Catal.* 45 (1976) 45.

- [23] A. F. da silva Junior, V. M. M. Salim, M. Schmal, R. Fréty, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 63 (1991) 123.
- [24] F. Medina, P. Salagre, J.E. Sueiras, J.L.G. Fierro, 106 (1996) 125-134.
- [25] B. W. Hoffer, A. D. Van Langeveld, J. P. Janssens, R. L. C. Bonné, C. M. Lok, J. A. Moulijn, *J. Catal.* 192 (2000) 432.
- [26] P. K. De Bokx, *J. Catal.* 104 (1987) 86.
- [27] *Interaction of Hydrogen with Metals*, Ed. A. P. Zaharov, Nauka, Moscow, (1987).
- [28] J. M. Waston US 3927110 (1975), to Cosden Oil & Chemical Company.
- [29] G. K. Surya Prakash, T. Mathew, S. Krishnaraj, E. R. Marinez, G. A. Olah., *Appl. Catal. A*, 181 (1999) 283-288.
- [30] W. Hoelderich et al. US 5225602 (1993) to BASF.
- [31] H. Kochkar, J.-M. Clacens, F. Figueras. *Catal. Lett.* 78 (1-4) (2002) 91-94.
- [32] S. Mitsui, S. Imaizumi, M. Hisashige, Y. Sugi, *Tetrahedrom*, 29 (1973) 4093.
- [33] H. Fujitsu, S. Shirahama, E. Matsumura, K. Takeshita, I. Mochida, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2287-2290.
- [34] V.G. Yadav, S.B. Chandalia, *Org. Proc. Res. Develop.* 2 (1998) 294.
- [35] M. Bartok, F. Notheisz, G. Zsigmond, G.V. Smith, *J. Cat.* 100 (1986) 39.
- [36] G. J. Park, R. Fuchs, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 93.
- [37] T. Imanaka, Y. Okamoto, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 325.
- [38] Y. Okamoto, T. Imanaka, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47 (1973) 464.
- [39] T. Szydłowska, celler, Patent Pol. PL 137,142 (1987).
- [40] S. Mitsui, S. Imaizumi, *Ibid.* 86 (1965) 232.
- [41] S. Mitsui, M. Fujimoto, T. Sukegawa, Y. Nagahisa, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 73 (1970) 97.
- [42] G. V. Smith, J. A. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 3879.
- [43] C. V. Rode, M. M. Telkar, R. Jaganathan, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 200 (2003) 279.
- [44] H. Davidova, M. Graus, *J. Catal.* 61 (1980) 1.
- [45] C. V. Rode, M. M. Telkar, R. V. Chaudhari, *Stud. Surf. Sc. Catal.*, 130 (2000) 533.

III.1.- ANTECEDENTES

Los epóxidos tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de estireno, etc., son productos intermedios en la preparación de una amplia gama de productos. Por ejemplo los epóxidos pueden hidrolizarse para dar glicoles utilizados en la formulación de fluidos anticongelantes o como monómeros en la preparación de polímeros de condensación, como los poliésteres. Es por ello que la oxidación selectiva de olefinas para la obtención de epóxidos, mediante catalizadores heterogéneos, es un proceso de gran interés industrial [1, 2].

Al abordar el proceso de oxidación selectiva de olefinas para obtener o bien el epóxido o bien el aldehído, se pueden plantear diferentes tecnologías para llevarlo a cabo. Entre ellas podemos citar procesos en fase líquida como el método de la clorhidrina o bien mediante la utilización de peróxidos o perácidos orgánicos, así como el empleo de agua oxigenada como oxidante, que recientemente se está investigando [3-5]. Otro de los procesos a nivel industrial que se suelen emplear es la oxidación en fase gas, empleando aire como oxidante, ampliamente utilizado para la obtención industrial del óxido de etileno [6].

Los polioles, generados mediante la polimerización con apertura del anillo de los epóxidos, se utilizan ampliamente en la preparación de espumas de poliuretanos, elastómeros sellantes, recubrimientos, etc. La reacción con alcoholes proporciona éteres glicólicos que se utilizan como disolventes polares en numerosas aplicaciones [7].

La epoxidación de compuestos insaturados olefínicos puede realizarse con una amplia gama de reactivos. La mayoría de los trabajos publicados hasta ahora se realizan mediante procesos en fase líquida y empleando oxidantes del tipo peróxidos, perácidos orgánicos o el método de la clorhidrina que presentan una suficiente actividad y selectividad para su uso comercial.

Es particularmente interesante la epoxidación en fase líquida con hidroperóxidos orgánicos, proceso utilizado industrialmente a pesar de que en estas reacciones se forman como coproductos los alcoholes derivados de los hidroperóxidos utilizados. En cambio, la epoxidación catalítica con peróxido de hidrógeno no ha tenido tanto éxito, en principio, debido a factores económicos y a la carencia de catalizadores eficientes. Sin embargo, en los

años ochenta y tras el descubrimiento de materiales del tipo zeolitas que incorporan titanio en su estructura (silicalitas de titanio), con estructura microporosa [8,9], el empleo de agua oxigenada en reacciones de epoxidación está teniendo un auge considerable. Estos compuestos de titanio y silicio, que se conocen como TS-1, han demostrado ser catalizadores efectivos para la epoxidación de compuestos olefinicos con peróxido de hidrogeno en presencia o ausencia de disolvente. Aunque la selectividad a epóxido es elevada cuando la epoxidación se realiza en un medio prótico tal como un alcohol o agua es muy importante, la utilización de cantidades importantes de metanol como disolvente, tanto por motivos cinéticos como de selectividad. Este alcohol es considerado como un cocatalizador [10]. La utilización de este disolvente presenta un problema en la epoxidación de propileno, ya que se dificultan las posteriores etapas de purificación del producto por el próximo punto de ebullición entre el óxido de propileno y el metanol. Durante la reacción de epoxidación, se puede producir también como una reacción no deseada la apertura del epóxido afectando con ello a la selectividad del proceso. Para aumentar la selectividad a epóxido y evitar la apertura se han de neutralizar los centros ácidos superficiales del catalizador, responsables de la formación de estos subproductos no deseados [11]. Este mismo efecto se puede conseguir cuando la epoxidación se realiza en presencia de pequeñas cantidades de sales no básicas tales como cloruro de litio, nitrato sódico, etc.

Por otra parte, como consecuencia del pequeño tamaño de poro de las silicalitas de titanio, existe una gran variedad de olefinas que no se pueden epoxidar con estos catalizadores ya que las olefinas voluminosas no pueden alcanzar los centros activos. Para poder evitar estas limitaciones se ha procedido a la síntesis de zeolitas de tamaño de poro mayor que incorporan titanio en su estructura, como por ejemplo la zeolita beta (TiB) [12].

No obstante, hoy en día se dispone de suficiente información relativa a la utilización de este tipo de materiales para su uso en reacciones de epoxidación de diferentes olefinas [13-20], demostrando ser catalizadores eficientes y selectivos para dicha reacción. No obstante para algunos substratos como el estireno, en presencia de TS-1, la obtención del óxido de estireno está siempre acompañada de la rotura de enlace C-C mediante oxidación del doble enlace formándose benzaldehído y la isomerización del óxido de estireno al fenilacetaldehído [21,22]. Los resultados obtenidos con este tipo de catalizadores tienen como conversión máxima de estireno del orden de 40% y una selectividad de óxido de estireno alrededor del 70% [23-25].

Cuando se emplea agua oxigenada en forma anhidra conjuntamente con urea la conversión aumenta (71%), así como también la selectividad hacia el epóxido (87%) [26].

No obstante, la utilización a nivel industrial de este tipo de materiales catalíticos presentan varios inconvenientes, como pueden ser: el elevado precio del catalizador, la gran dificultad para obtener partículas en grano de catalizador que le sea viable para su uso en reactores en continuo. Por último, hay que citar, el problema de lixiviación del Ti de la estructura zeolítica debido a la presencia de agua en el medio de reacción [27].

Es por ello que recientemente se están investigando otro tipo de materiales catalíticos alternativos, para llevar a cabo reacciones de epoxidación de olefinas mediante el empleo de agua oxigenada. El empleo de agua oxigenada como oxidante puede presentar varias ventajas respecto a los perácidos y peróxidos orgánicos como pueden ser: es fácilmente manipulable, relativamente barata. Otra ventaja es que en el medio de la reacción se genera únicamente agua como subproducto. Es por ello que la epoxidación de olefinas usando peróxido de hidrógeno ofrece una alternativa viable a los procesos existentes con perácidos y peróxidos orgánicos, y por ello se requiere el estudio de nuevos materiales catalíticos que permitan llevar a cabo dicho proceso. Entre este tipo de nuevos materiales queremos destacar los materiales tipo hidrotalcitas. La hidrotalcita consiste en un material de estructura similar a la brucita $Mg(OH)_2$. En la brucita cada magnesio está rodeado en un entorno octaédrico de seis aniones hidroxilos. Estos octaedros están unidos entre sí formando láminas. En la hidrotalcita, parte de estos magnesios se sustituyen de forma isomórfica por cationes Al^{3+} . Al ser sustituido el magnesio divalente por el aluminio trivalente se genera un exceso de carga en toda la lámina, que ha de ser compensado con aniones (tipo carbonato, nitrato, cloruro, sulfato, etc.) que se ubican en el espaciado interlaminar, donde también se acomodan moléculas de agua [28-30]. Los materiales tipo hidrotalcitas presentan una serie de propiedades que pueden ser muy interesantes en catálisis. Por ejemplo, se pueden preparar con un gran rango de composición de metales y estados de oxidación diferentes, sus propiedades ácido-base se pueden modular a medida y son materiales que presentan áreas superficiales relativamente elevadas.

En este contexto, recientemente se ha observado que los materiales tipo hidrotalcitas, debido a sus propiedades ácido-base pueden catalizar reacciones de oxidación selectiva [16-18] y es por ello que se está estudiando sus propiedades frente a la epoxidación de diferentes olefinas empleando agua oxigenada como oxidante [31-43].

III.2.- MATERIALES TIPO HIDROTALCITAS

III.2.1.- Introducción

Las hidrotalcitas (HTs), o hidróxidos laminares dobles (HDL), son compuestos que pertenecen a la clase de las arcillas aniónicas. Las arcillas aniónicas se encuentran en menor abundancia en la naturaleza que las arcillas catiónicas, pero son más fáciles de sintetizar en el laboratorio.

En 1842, en Suecia, se descubrió el primer sólido de este tipo de materiales, y se identificó químicamente como un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio, caracterizado por una estructura laminar que se denominó *Hidrotalcita*. Un poco más tarde, se descubrieron otros minerales de la misma estructura pero que contenían otros cationes diferentes al Mg y Al en la estructura laminar. Este grupo de materiales se conoce con el nombre “tipo hidrotalcitas” o simplemente hidrotalcitas. Estos materiales han sido utilizados ampliamente en catálisis a partir del año 1970, cuando apareció la primera patente que se refiere específicamente a su estructura como precursor óptimo en la preparación de catalizadores para reacciones de hidrogenación [44].

En catálisis, las hidrotalcitas se utilizan habitualmente en forma de óxidos mixtos, obtenidos mediante calcinación de la hidrotalcita. Estos materiales presentan importantes características fisico-químicas que los hacen muy útiles en su empleo como catalizadores. Entre ellas podemos destacar las siguientes:

- Facilidad de preparación
- Una gran superficie específica ($> 200 \text{ m}^2/\text{g}$).
- Carácter ácido-básico modificable dependiendo de la naturaleza y el contenido de cationes y aniones de la HDL.
- Una distribución homogénea de cationes.
- Facilidad de recuperar su estructura original mediante rehidratación.

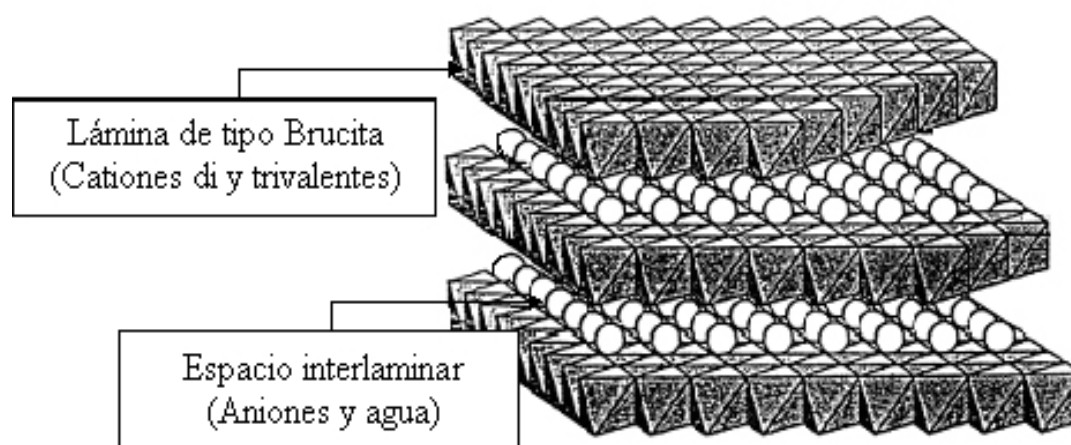
Las principales aplicaciones de las hidrotalcitas están relacionadas con su capacidad para el intercambio de aniones [45], como agentes para la estabilización de polímeros (PVC)

[46], su utilización en procesos de descontaminación de iones tipo cloruros, nitratos o aniones radioactivos [47, 48], así como en el campo de la catálisis [28]

III.2.2.- Estructura de las hidrotalcitas

La estructura de las hidrotalcitas es muy similar a la de brucita $Mg(OH)_2$. La estructura básica de la brucita está constituida por octaedros, donde el centro de cada uno de ellos está ocupado por cationes (Mg^{2+}) y en los vértices por grupos hidroxilos (OH^-). Los octaedros se unen compartiendo aristas formando de esta forma una lámina infinita.

En las hidrotalcitas, la sustitución isomórfica de una parte de los iones Mg^{2+} por elementos trivalentes como el Al^{3+} , introduce una carga positiva en la lámina. Esta carga se ha de compensar mediante la presencia de especies aniónicas intercambiables, que se sitúan en el espacio interlaminar. Conjuntamente con estos aniones de compensación, también se encuentran moléculas de agua en dicho espacio interlaminar [28,30,47-51]. Una representación de este tipo de materiales se puede observar en el esquema III.1 [52].



Esquema III.1: Esquema general de la estructura de los compuestos tipo hidrotalcita

Los materiales tipo hidrotalcitas se pueden representar mediante la fórmula general siguiente: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} (A^{z-})_{x/z} \cdot mH_2O$, donde M^{2+} y M^{3+} son cationes metálicos di y trivalentes del tipo ($M^{2+} = Mg^{2+}, Ni^{2+}, \dots$; $M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}, \dots$), A^{z-} representa el anión de compensación de valencia z ($A^{z-} = CO_3^{2-}, NO_3^-, Cl^-, \dots$), x es la fracción molar en M^{3+} ($x = M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$) y m es el número de moléculas de agua. Los valores de x que permiten la obtención de una estructura de hidrotalcita pura, están en un rango entre 0.2 y 0.4. La mayoría

de las hidrotalcitas naturales o sintéticas con diferentes cationes metálicos han sido estudiadas de forma extensiva a lo largo de los últimos años.

Los cationes que pueden integrarse en las láminas de tipo brucita, tienen que ser de un tamaño próximo al del Mg^{2+} . No obstante, la estructura HDL se puede formar a partir de diferentes cationes metálicos dentro de una extensa gama de radios iónicos que van desde 0.5 – 0.8 Å. La estabilidad de la estructura de tipo hidrotalcitas depende del radio iónico de los cationes. En el caso de cationes grandes (Ca^{2+} , La^{3+}) el entorno octaédrico es inestable por lo que la lámina se deforma. También cuando el catión es de tamaño excesivamente pequeño como Be^{2+} (Tabla 1), no se puede establecer una coordinación estable en los sitios octaédricos de la lámina brucita [53, 54]. En estos casos, es difícil que se forme una estructura pura tipo hidrotalcita, y normalmente la fase hidrotalcita viene acompañada de otras fases secundarias.

Otro ejemplo es el caso del Cu^{2+} para el que la formación de una estructura de hidrotalcita pura es difícil. Este efecto es debido más a su naturaleza que al radio iónico [28, 55]. Por eso y para obtener una estructura HDL pura con el compuesto de cobre, se necesita otro catión divalente y una ratio Cu^{2+}/M^{2+} inferior a 1, en caso contrario, el Cu^{2+} forma octaedros distorsionados o bien forma otras fases secundarias.

Tabla III.1: Radio iónico de algunos cationes divalentes y trivalentes.

M^{2+}	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
R (Å)	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
M^{3+}	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
R (Å)	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

Recientemente, el campo de aplicación de materiales tipo hidrotalcitas ha ido en expansión debido a la incorporación de nuevos tipos de cationes como por ejemplo:

- Cationes de metales nobles como Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} [56, 57], para su utilización en reacciones de hidrogenación o en la descomposición de N_2O ,
- Cationes monovalentes como Li^+ [58],
- Otros cationes como V^{3+} [59], Zr^{4+} [60], Ti^{4+} [61].

Así como se ha indicado que existen problemas para la incorporación de cationes en los octaedros de la estructura brucita, no hay ningún límite en la naturaleza de los aniones que ocupan el espacio interlaminar [62]. Entre los más usuales podemos citar los siguientes:

- Haluros (F^- , Cl^- , Br^- , I^-),
- Oxoaniones (CO_3^{2-} , NO_3^- , OH^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^-),
- Complejos aniónicos ($Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Ru(CN)_6^{4-}$),
- Polioxo-metalatos ($V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$),
- Aniones orgánicos (alquil-sulfatos, tereftalatos, carboxilatos).

Estos aniones pueden ser introducidos en la estructura HDL tanto durante la síntesis del material como mediante intercambio iónico. Sin embargo, siempre es difícil evitar la presencia de carbonatos debido a la contaminación con CO_2 atmosférico, cuando la síntesis no se hace bajo una atmósfera inerte controlada. Otro hecho a destacar es que estos aniones de compensación, colocados en el espacio interlaminar, presentan una gran movilidad y pocas veces están unidos por atracción electrostática a la estructura. De hecho, y debido a la carga catiónica de las láminas, los hidróxidos dobles laminares presentan, incluso a temperatura ambiente, una capacidad de intercambio elevada muy superior a la de las arcillas catiónicas.

III.2.3.- Métodos de preparación de las hidrotalcitas

Los materiales tipo hidrotalcitas pueden prepararse fácilmente en el laboratorio mediante diferentes métodos como son: métodos de precipitación, método sal-óxido y método sol-gel. Los métodos de co-precipitación han sido los más utilizados para esta síntesis. Sin embargo, para obtener una hidrotalcita pura hay que escoger adecuadamente las condiciones de preparación así como una ratio adecuada de cationes y aniones. El valor de esta ratio suele estar comprendida entre:

$$0,2 \leq M^{3+}/[M^{2+} + M^{3+}] \leq 0,4$$

$$1/z \leq A^{z-}/M^{3+} \leq 1$$

III.2.3.1.- Métodos de precipitación

El método más usual es el de coprecipitación que fue utilizado por primera vez por Feitknecht en 1942 [53] para la síntesis de HDLs. Es un método que consiste en la precipitación de hidróxidos de dos o más cationes metálicos divalentes o trivalentes al mismo tiempo.

Para co-precipitar dos o más cationes, es necesario mantener la precipitación en condiciones de sobresaturación. Éstas son controladas por métodos físicos (evaporación) o químicos (variación de pH), etc.

Éste método ha sido ampliamente estudiado [28, 62], indicándose que la modificación de diferentes parámetros como la concentración de reactivos, el pH de precipitación y la velocidad de adición de las soluciones, influyen sobre las propiedades morfológicas y texturales de los sólidos que a su vez dependen de una manera muy importante de las velocidades relativas de nucleación y de crecimiento de los cristales.

Existen tres formas de llevar a cabo este método para la preparación de este tipo de materiales y que se comentan de forma resumida a continuación:

a/ Valoración con una base, también denominado método de precipitación secuencial o de aumento de pH.

b/ Método de pH constante en condiciones de sobresaturación. En este método el pH es controlado mediante una lenta adición en un único contenedor mediante la adición lenta de dos disoluciones diluidas. Una de ellas contiene las sales metálicas disueltas, mientras que la otra contiene el medio básico (NaOH, KOH, NaHCO₃, etc.).

c/ Método a pH constante pero en condiciones de baja saturación. En dicho método las disoluciones que contienen los cationes M²⁺ y M³⁺ se adicionan de una forma muy rápida a una disolución que contiene una base.

A continuación se va a explicar de forma resumida cada uno de estos métodos.

a/ Método de valoración

En este método el pH de precipitación es un factor importante para la síntesis de HDL. Por consiguiente, es de gran importancia conocer el intervalo de pH en que se produce la precipitación de cada catión. En la siguiente tabla se indica el pH de precipitación de algunos cationes metálicos divalentes y trivalentes.

Tabla III.2: pH de precipitación de algunos cationes metálicos divalentes y trivalentes.

Catión	pH a $[10^{-2}]$ M	pH a $[10^{-4}]$ M	pH de redisolución
Al ³⁺	3.9	8	9-12
Cr ³⁺	5	9.5	12.5
Cu ²⁺	5	6.5	
Zn ²⁺	6.5	8	14
Ni ²⁺	7	8.5	
Fe ²⁺	7.5	9.0	
Co ²⁺	7.5	9	
Mn ²⁺	8.5	10	

En la tabla III.2 se observa que cada catión presenta un pH de precipitación diferente, con lo que podría indicar que existe una precipitación secuencial de los iones, impidiendo de esta forma la precipitación de la fase hidrotalcita en forma pura. No obstante, es bien conocido que en el caso del sistema Mg-Al, la precipitación de la hidrotalcita se produce en un intervalo de pH comprendido entre 7.7 y 8.5. No obstante, la precipitación del hidróxido de magnesio puro (brucita Mg(OH)₂) se produce a un pH de 9.5 mientras que para el hidróxido de aluminio (gibbsita, Al(OH)₃) el pH de precipitación está comprendido entre 4.0-4.5 [63]. Esto nos indica que la presencia de otros cationes modifica el pH de precipitación del catión en una disolución pura. Para los compuestos de Ni y Al, el hidróxido de aluminio, Al(OH)₃, precipita primero a un pH alrededor de 4, y después el níquel precipita formando una mezcla de hidróxidos mixtos a un pH alrededor de 5. La precipitación de hidróxido de níquel puro se produce a un pH más alto [64].

Usualmente la síntesis de HDL mediante precipitación se realiza a un pH comprendido entre 8 y 10, ya que prácticamente todos los metales precipitan en forma de hidróxido en este intervalo de pH. A un pH superior se puede producir la redisolución de algunos cationes más ácidos [53, 65, 66].

b/ Método de precipitación a alta sobresaturación.

La preparación de materiales en condiciones de alta sobresaturación generalmente conlleva la formación de precipitados menos cristalinos, ya que se produce una gran cantidad de núcleos durante el proceso de precipitación. En muchos casos se suelen obtener mediante este método materiales prácticamente amorfos [67, 68]. Sin embargo es importante mencionar que en la primera patente referente a materiales tipo hidrotalcitas como precursores catalíticos se utilizó este método de alta sobresaturación para la obtención de catalizadores bimetálicos y multi-metálicos [69].

c/ Método de precipitación a baja sobresaturación.

La coprecipitación a baja sobresaturación y a pH constante, es uno de los métodos más frecuentemente usados en la preparación de hidrotalcitas. Las condiciones más comúnmente usadas son las siguientes: un valor de pH comprendido entre 7 y 10, a una temperatura entre 333 –353 K, baja concentración de reactivos y adición lenta de dos disoluciones conteniendo una las sales metálicas y la otra la base. Una vez obtenido el precipitado, éste se lava con agua abundante y posteriormente se suele efectuar un proceso de envejecimiento mediante un proceso hidrotérmico a una temperatura no superior a 393 K.

Con este proceso de baja sobresaturación normalmente se obtienen materiales más cristalinos que mediante el proceso de alta sobresaturación, ya que en este último la velocidad de formación de núcleos es más rápida que la velocidad de crecimiento de cristales, obteniéndose con ello una gran cantidad de cristalitos de tamaño muy pequeño [67, 68, 70].

III.2.3.2.- Método sol-gel

La técnica sol-gel fue utilizada primeramente por López et al. [71] para la obtención de hidrotalcitas con una relación Mg/Al superior a 3. El sólido se obtiene partiendo de una mezcla de soluciones de etóxido de magnesio y de acetilacetonato de aluminio disueltos en etanol. Mediante esta técnica, se consigue un importante aumento en la superficie específica de estos materiales (entre $110 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y $211 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), en relación con las otras técnicas más convencionales. La velocidad de adición de las soluciones y el proceso de envejecimiento de los materiales son factores claves para el aumento de la cristalinidad de los materiales. Estos estudios han sido corroborados por Prinetto et al [72], comparando este método de preparación con el método clásico de co-precipitación en la síntesis de hidróxidos laminares dobles del tipo Mg/Al y Ni/Al. La caracterización de estos materiales indica que las muestras preparadas con el método sol-gel son menos cristalinas. Sin embargo, la superficie específica es 10 % superior a aquella de las muestras sintetizadas con el método de co-precipitación.

III.2.3.3.- Método sal-óxido

La naturaleza de los reactivos son los que han dado el nombre a este método. Este método fue desarrollado por Boehm y colaboradores en 1977 [73]. Estos autores han preparado una HDL de (Zn-Cr-Cl) haciendo reaccionar una suspensión acuosa de óxido de Zn con otra solución acuosa en exceso de cloruro de cromo a temperatura ambiente. El proceso de sal-óxido es una reacción sólido-líquido. La ecuación teórica de la reacción es la siguiente:



En el proceso de Boehm, se prepara la hidrotalcita mediante el siguiente protocolo: en agitación, se añaden pequeños volúmenes de una solución de CrCl_3 (1M) a una solución que contiene una suspensión de ZnO (3 a 5 % en peso). Después de cada adición de CrCl_3 , el pH baja antes de volver a su valor inicial debido al efecto tampón del ZnO . Se termina la reacción cuando el pH es todavía ácido después de la adición de un exceso de CrCl_3 .

Este método ha sido estudiado por otros autores con el objetivo de preparar HDL con diferentes combinaciones de cationes metálicos divalentes y trivalentes, como (Zn-Cr- NO_3) o

(Zn-Al-Cl) [52, 74]. La desventaja de este método, es la dificultad en la modificación de la relación M^{2+}/M^{3+} de los compuestos sintetizados.

III.2.4.- Otros métodos de preparación de HDL

A parte de los métodos anteriormente mencionados existen otros métodos menos corrientes que son descritos en la literatura. Entre ellos cabe destacar los siguientes:

- Método denominado del hidróxido inducido. Método que consiste en añadir a una solución acuosa de una sal metálica, una solución del hidróxido de un segundo catión, provocando de esta manera la hidrólisis del primero, mientras se mantiene el pH constante mediante la adición de una solución básica [75].

- Síntesis electroquímica: Los hidróxidos de cobalto o de níquel, presentan una modificación α -hidróxido, pudiendo tener una estructura del tipo hidrotalcita incluso en la ausencia de cationes trivalentes. La incorporación de una carga positiva en las láminas de $M(OH)_2$ se efectúa probablemente mediante un mecanismo de protonación [76].

Las hidrotalcitas se pueden sintetizar también sobre la superficie de un soporte [77]. Esta técnica tiene por objetivo disminuir la cantidad de especie activa y aumentar las propiedades mecánicas del catalizador. Existen diferentes métodos como son: La impregnación de una solución catiónica Ni/Al sobre partículas de γ -alúmina [78], o bien la precipitación de la hidrotalcita en los poros de la alúmina [79].

III.2.5.- Propiedades de las HDL

III.2.5.1- Propiedades ácido-básicas

El tratamiento térmico de las HDL permite la obtención de óxidos mixtos mediante un proceso de descomposición térmica que provoca la deshidratación, la eliminación de hidroxilos, así como la descomposición de los aniones de compensación, generándose de esta forma materiales con propiedades ácido-básicas controladas. Estos materiales presentan, por consiguiente, propiedades interesantes para ser utilizados en catálisis tanto ácida como básica.

La naturaleza, la fuerza y la densidad de los sitios ácido-básicos dependen de la naturaleza de los cationes presentes en la estructura, de la composición y de las condiciones de la activación del precursor [28].

El óxido mixto Mg(Al)O presenta pares ácido-base; sitios ácidos de tipo Lewis debidos a los cationes Al^{3+} y básicos del tipo O^{2-} unidos a Mg^{2+} y Al^{3+} de fuerza mediana a elevada, los sitios básicos fuertes se constituyen de O^{2-} aislados y los sitios débiles son los OH^- , al contrario del MgO que contiene mayoritariamente sitios básicos del tipo O^{2-} [80, 81] .

En la bibliografía hay muchos trabajos sobre el estudio de la caracterización de las propiedades ácido-básicas de los óxidos mixtos Mg(Al)O mediante diversas técnicas como la microcalorimetría de CO_2 [82], TPD de NH_3 y de CO_2 , espectroscopia IR y ^{27}Al RMN y valoración por indicadores [83].

La densidad de los sitios ácido-básicos depende de la naturaleza de los cationes incluidos en la estructura HDL. Prinetto et al. [82] han comparado los óxidos mixtos Mg(Al)O y Ni(Al)O y han observado que el sólido formado por magnesio es más básico que los de níquel. En el sólido de níquel, los sitios ácidos de Lewis provienen de los cationes Ni^{2+} y Al^{3+} , mientras que en el Mg(Al)O estos sitios provienen prácticamente de los cationes Al^{3+} , ya que el Mg^{2+} presenta una contribución muy débil.

Di Cosimo et al. [81] han mostrado que cuando el contenido de Al es relativamente bajo ($\text{Mg}/\text{Al}>5$), el Al no se incluye dentro de la estructura del óxido mixto y en la superficie de la muestra se forma una fase amorfa de AlO_x , lo que hace disminuir la basicidad por el recubrimiento parcial de los pares $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ y por consecuencia, la concentración de los aniones O^{2-} en la superficie disminuye. Sin embargo, con un contenido grande en Al ($5>\text{Mg}/\text{Al}>1$), se aumenta la densidad de los sitios básicos por la difusión del Al^{3+} dentro de la red cristalina del MgO induciendo la presencia de O^{2-} en la superficie [84].

Por otra parte el método de preparación de la hidrotalcita, también influye sobre la fortaleza y la densidad de los sitios básicos. Prinetto et al. [82] han mostrado que los óxidos mixtos obtenidos a partir de HDL preparados por vía del método sol-gel presentan una densidad más grande de sitios básicos que aquellos sintetizados mediante co-precipitación.

La naturaleza de los aniones de compensación influye también sobre las propiedades básicas de HDL y sus óxidos mixtos. Los iones carbonatos presentan basicidades más altas que los cloruros y los sulfatos ya que estos últimos permiten la formación de sitios ácidos [85, 86].

III.2.5.2.- Reconstrucción de la estructura hidrotalcita mediante hidratación

Ya se ha comentado anteriormente que el proceso de calcinación de los materiales tipo hidrotalcitas provoca la descomposición de su estructura, formando óxidos mixtos que incluso pueden generar la formación de espinelas cuando la calcinación se realiza a altas temperaturas. La descomposición de las hidrotalcitas para formar los óxidos mixtos suele comenzar a una temperatura próxima a 623 K. Los óxidos mixtos obtenidos presentan una serie de propiedades que son interesantes para diversas aplicaciones tanto en catálisis como en ciencia de materiales. Entre ellas podemos destacar las siguientes:

- Propiedades básicas,
- Paracristalinidad,
- Formación de espinelas no-estequiométricas,
- Efecto de memoria.

Referente a esta última propiedad, es importante mencionar que estos óxidos mixtos provenientes de la calcinación de las hidrotalcitas se caracterizan por tener una gran posibilidad de recuperar la estructura de hidrotalcita cuando se hidratan en presencia de agua tanto en fase gas como en fase líquida. A este fenómeno se le denomina efecto memoria. Esta recuperación de la estructura original es el resultado de una rehidroxilación completa del óxido mixto acompañada de la intercalación de aniones tanto hidroxilos como de los carbonatos del aire (si se hace en ausencia de atmósfera controlada) dentro del espacio interlaminar.

Este efecto de memoria depende de muchos factores como la temperatura de calcinación de los precursores, la naturaleza de los aniones de compensación y la de los cationes constitutivos. En las hidrotalcitas que contienen el catión trivalente Al^{3+} , la espectroscopia ^{27}Al RMN de las HT calcinadas y rehidratadas muestra el paso de la coordinación tetraédrica del Al^{3+} , presente en el óxido mixto, a la coordinación octaédrica. Miyata [48] ha demostrado que la temperatura de calcinación influye sobre la rehidratación de

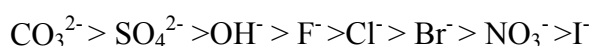
las hidrotalcitas, indicando que la estructura de la hidrotalcita no se recupera cuando la temperatura de calcinación es excesivamente elevada (superior a 973 K). Este fenómeno se puede relacionar con la aparición de otras fases más estables del tipo espinela.

La reconstrucción de la estructura original también depende de la composición química del material. Por ejemplo se ha observado que la rehidratación de los óxidos mixtos de Ni-Al para recuperar la estructura tipo hidrotalcita necesita de condiciones de rehidratación más extremas que para los de Mg-Al (523 K, 4MPa, 12 horas, y 353 K, 2 horas, respectivamente) [87].

III.2.5.3.-Intercambio aniónico

La propiedad de intercambio aniónico tiene numerosas aplicaciones en la catálisis heterogénea. Las hidrotalcitas pueden ser utilizadas para el intercambio de aniones, ya que presentan una capacidad de intercambio de 3 meq.g-1, comparables con las resinas de intercambio de aniones pero con la ventaja de que los materiales tipo hidrotalcitas son más estables a más altas temperaturas [28].

Miyata [48] ha descrito que los HDL presentan una mayor afinidad frente a los aniones divalentes, que los aniones monovalentes, así como una selectividad diferente para cada familia de aniones:



Una de las aplicaciones recientes de esta propiedad de los HDL es la inserción de ligandos macro-cíclicos de metales de transición. En este caso el anión de compensación es directamente un ligando aniónico. Además se ha efectuado la intercalación de metalofalocianinos o de metaloporfírenos de Mn(II), Fe(II) o de Cu(II) que tienen las propiedades interesantes para la reacción de hidroxilación o la de epoxidación de alcanos [88]. La incorporación de estos tipos de ligandos a la hidrotalcita permite obtener catalizadores que presentan una mayor estabilidad, reactividad y selectividad en relación con los catalizadores homogéneos equivalentes, permitiendo además la recuperación del catalizador al final de reacción.

Los aniones inorgánicos pueden ser intercalados dentro de los HDL mejorando su estructura porosa. Sin embargo, la intercalación de nano-estructuras rígidas conduce a la creación de galerías internas con tamaños y formas controladas. Malherbe et al. [89-91] han estudiado la intercalación dentro de los HDL Mg/Al de muchos aniones de densidad de carga, geometría y tamaño diferentes para determinar la influencia de estos parámetros sobre la estabilidad térmica de estos materiales.

III.2.6.- Actividad catalítica de las hidrotalcitas

Las aplicaciones catalíticas de los HDL dependen tanto de la naturaleza de los cationes metálicos como de los aniones de compensación tanto metálicos como no metálicos, el tipo de activación del material y las propiedades físico-químicas de los materiales obtenidos. Las diferentes aplicaciones catalíticas parten muchas veces de los óxidos mixtos obtenidos por calcinación. Además, estos óxidos mixtos se pueden utilizar como soportes de catalizadores o bien como una estructura que permita introducir la especie activa en el espacio interlaminar de la hidrotalcita.

Hasta ahora este tipo de materiales se han empleado como catalizadores en un amplio rango de procesos catalíticos como pueden ser:

- Catálisis básica:
- Reacciones de oxidación
- Reacciones de reducción
- Otras reacciones

III.2.6.1.- Reacciones básicas

La actividad de este tipo de materiales en este tipo de reacciones es debida a las propiedades básicas de las hidrotalcitas que pueden activar las moléculas de reactivos hacia la formación de los productos deseados. En la literatura se encuentran dos buenos ejemplos en donde se constatan las excelentes propiedades catalíticas de estos materiales como son:

- *Reacciones de polimerización de óxidos de alquenos*
- *Reacciones de condensación aldólicas*

La polimerización del etileno y el óxido de propileno es una reacción muy importante en la industria de los epóxidos. El óxido de polietileno se utiliza como lubricante acuoso soluble para el moldeo del caucho, en fibras textiles, así como para productos cosméticos y farmacéuticos. El polipropilenglicol es un material importante para la producción de polímeros del uretano [28].

Kohjiya et al. [92] han investigado la actividad de la hidrotalcita calcinada $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot H_2O$ a diferentes temperaturas en la polimerización del óxido de propileno. La actividad catalítica de este material depende de la temperatura de activación. Otro estudio de polimerización se ha realizado por Nakatsuka y colaboradores [93], que han investigado la actividad catalítica de diferentes hidrotalcitas tipo $MgAlCO_3$ calcinadas a 623 K en la polimerización de β -propiolactona. La actividad catalítica de estos materiales depende de la relación molar Mg/Al de los catalizadores.

- *Reacciones de condensación aldólica:*

La condensación de aldehídos o cetonas permite la obtención de nuevos productos mediante formación de nuevos enlaces C-C. Usualmente, a nivel industrial, se suelen utilizar catalizadores básicos del tipo NaOH o KOH. No obstante la difícil separación del catalizador, así como la presencia de subproductos en el medio de reacción hace necesario la obtención de nuevos catalizadores más eficientes para su aplicación industrial. Reichle [62, 94, 95] ha demostrado que las hidrotalcitas pueden ser catalizadores eficientes para este tipo de reacciones.

Recientemente, la utilización de materiales básicos a partir de hidrotalcitas se han empleado para la síntesis de nuevas moléculas orgánicas mediante condensación aldólica. Entre ellas podemos citar las siguientes:

- **Reacción de Knoevenagel:** utilizando hidrotalcitas con diferentes cationes Mg/Al, Zn/Al, Ca/Al, Mg/Al/OH, Mg/Al/tBuo, Mg/Ga-Al [82, 96, 97].
- **Reacción de Claisen-Schmidt:** con hidrotalcitas de Mg/Al, Li/Al, Co/Al, Ni/Al, Zn/Cr [62, 98, 99].
- **Adición de Michael:** Mg/Al/OH [100].
- **Dehidrogenación:** Mg/Al, Ni/Mg/Al [101, 102].

III.2.6.2.- Reacciones de reducción

Los primeros trabajos sobre las reacciones de reducción utilizando HT como precursores catalíticos, se han obtenido en los años 70 en forma de patentes [44]. Todos los catalizadores se han preparado a partir de hidrotalcitas con un contenido alto en metales de transición (66-77%). Estos materiales se caracterizan por una mayor estabilidad y un tiempo de vida más largo, respecto a otros catalizadores preparados por otro método de preparación como la impregnación.

Las aplicaciones más importantes en esta sección, son:

- **Reacción de reformado catalítico:** Ni/Al en la producción de metano [103].
- **Hidrogenación de nitrobenzeno:** Co-Mn/Al, Co/Al, Ni/Al-Cr [44,104, 105].
- **Reacciones de metanación:** Ni/Al, Ni/Al-La [25, 106, 107].
- **Síntesis del metanol:** Zn/Cr, Cu-Zn/Al [108, 109].
- **Hidrogenación del acetonitrilo:** Ni-Mg/Al, Co-Mg/Al, Ni-Co-Mg/Al [110, 111].

III.2.6.3.- Reacciones de oxidación

La oxidación selectiva de componentes orgánicos ha sido recientemente de gran interés debido a las importantes aplicaciones industriales [111, 112]. Las propiedades básicas de las hidrotalcitas permiten su utilización en diferentes reacciones, como:

- **oxidación de olefinas:** Mg/Al [31, 35, 36],
- **N-oxidación de las piridinas:** [113],
- **oxidación de fenol:** Cu/Ni/Al [114],
- **oxidación de tolueno:** Mg-Mn/Al [115],
- **Alcoxilación de n-butanol:** Mg/Al/V₁₀O₂₈ [116].

III.2.6.4.- Otras reacciones

- *Como soporte para catalizadores de polimerización de olefinas del tipo Ziegler-Natta [117].*
- *Como soporte de catalizadores metálicos del tipo Ni, Pd, Pt [118-120].*
- *Para la síntesis en una sola etapa de MIBK y cinamaldehido[119,121,122].*

III.3.- PARTE EXPERIMENTAL.

III.3.1.- Presentación de las hidrotalcitas estudiadas en este trabajo

En la literatura se han citado diferentes métodos de síntesis de las hidrotalcitas. La co-precipitación, a pH constante de dos o más cationes divalentes y trivalentes, parece ser el mejor proceso para dicha preparación. La ventaja de este método es la manera simple de obtener sólidos con una gran variedad y proporción de cationes metálicos y aniones de compensación. En este proceso, el pH de precipitación es un factor importante para obtener fases HDL puras y bien cristalinas.

En este trabajo hemos preparado materiales tipo hidrotalcitas mediante el método de co-precipitación manteniendo el pH constante alrededor de 10. Se han preparado cinco muestras tipo hidrotalcitas, en las que se ha modificado la relación Mg/Al tomando valores de 2, 3, 4, 6 y 10 y que se han etiquetados como HT2, HT3, HT4, HT6 y HT10, respectivamente.

Todas las muestras han ido caracterizadas antes y después de la reacción de epoxidación en fase líquida con diferentes técnicas de caracterización; ICP (Inductivity Coupled Plasma), difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja (IR), microscopía electrónica de barrido (SEM), resonancia magnética nuclear de sólidos (^{27}Al RMN), fisisorción de N_2 , desorción a temperatura programada (TPD) de CO_2 , etc., con la finalidad de correlacionar las propiedades físico-químicas y estructurales de los materiales con su actividad catalítica.

III.3.2.- Preparación de las hidrotalcitas

Las hidrotalcitas estudiadas en este trabajo han sido preparadas con el método de co-precipitación a pH constante [52]. Cinco muestras tipo hidrotalcitas con relación atómica Mg/Al de 2, 3, 4, 6 y 10 fueron obtenidos y etiquetadas como HT2, HT3, HT4, HT6 y HT10, respectivamente (tabla III.3). Las muestras fueron preparadas por el método de co-precipitation a partir de dos soluciones acuosas de nitrato de magnesio y nitrato de aluminio y precipitadas a un pH alrededor de 10, haciendo servir como agente precipitante una disolución básica que contiene NaOH y Na_2CO_3 . Para ello se rellena una bureta con una

cantidad adecuada de una disolución que contiene cantidades apropiadas de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disueltas en 400 cm^3 de agua. En otra bureta se pone una disolución acuosa que contiene NaOH (1M) y Na_2CO_3 (1M). Las dos disoluciones se mezclan gota a gota en un recipiente que contiene 200 ml de agua en agitación constante. La adición se realiza durante un tiempo de 2 horas manteniendo el pH constante en un valor igual a 10. Una vez formado el precipitado, éste se mantiene en agitación y a temperatura ambiente durante 18 horas. El precipitado obtenido se ha filtrado, se ha lavado varias veces con agua destilada y se ha secado a 383 K en la estufa. Finalmente, el sólido obtenido se ha calcina a 723 K durante 18h. El contenido de magnesio y aluminio en las muestras sintetizadas fue analizado mediante espectroscopia de emisión ICP y análisis elemental. La pérdida de peso durante el proceso de descomposición de los materiales obtenidos fue determinada mediante análisis termogravimétrico acoplado a un espectrómetro de masas. La tabla III.3 muestra la composición química de los materiales sintetizados.

III.4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.4.1.- Caracterización de los materiales

III.4.1.1.- La superficie específica por fisisorción de N₂ (área BET)

La tabla III.3 también muestra los resultados de la superficie específica y porosidad de las muestras que se han sido determinadas por fisisorción de N₂. En dicha tabla se incluyen las áreas BET, el volumen de poros y el diámetro medio de poro (Å) para las muestras no calcinadas (nC), calcinadas (C) y usadas (U). Como se puede observar, la composición química de las muestras tiene una notable influencia sobre la superficie específica. Las áreas BET de los materiales no calcinados presentan valores entre 18 m²g⁻¹ y 157 m²g⁻¹ y para los calcinados los valores están entre 144 m²g⁻¹ y 241 m²g⁻¹. Este incremento en el área de la superficie después de la calcinación conlleva también una disminución del diámetro medio del poro y un incremento en los valores del volumen de poros. Este comportamiento es similar a otros resultados observados para materiales tipo hidrotalcitas y sus productos calcinados [28, 30,31, 35,36, 123-134]. La calcinación de los materiales a una temperatura de 723 K produce prácticamente la descomposición total de los aniones situados entre las láminas de la hidrotalcita, esto permite un incremento en el área BET, produciéndose al mismo tiempo la desaparición de la estructura tipo hidrotalcita mostrada por rayos X [135]. También se ha observado que una temperatura de calcinación próxima a 723 K permite el incremento de la basicidad en la superficie de este tipo de materiales [82, 134].

La muestra calcinada HT4 (Mg/Al 4/1) es la que presenta una mayor área BET (241 m²g⁻¹), mientras que las muestras calcinadas HT6 y HT10 presentan áreas más bajas. Esta diferencia puede ser atribuida a la existencia de otras fases diferente de la hidrotalcita (fases tipo brucita) en las muestras HT6 y HT10, debido al exceso de magnesio. Estas fases han sido detectadas por rayos X (Figura III.1). Después de reacción, todas las muestras usadas presentan valores menores que las muestras calcinadas. Para las muestras HT2, HT3 y HT4 se observa un descenso importante en el área de estos materiales después de reacción presentando valores de áreas de 76, 87 y 25 m²g⁻¹, respectivamente.

Esta disminución del área puede ser debida a que durante el proceso de reacción y debido a la presencia de agua (tanto adicionada como disolvente como en el agua oxigenada

ya que es del 33% en volumen), se produce el proceso de rehidratación de los óxidos transformándose en una estructura laminar tipo hidrotalcita denominada meixnerita.

Este proceso, dependiendo de las condiciones de rehidratación, puede conllevar la pérdida de área del material. Tampoco se descarta en este proceso de pérdida de área de los catalizadores usados la presencia de moléculas de productos y reactivos fuertemente adsorbidas en el interior de los poros del materiales produciendo su taponamiento.

La Tabla III.3 nos muestra también que las muestras usadas HT6 y HT10 son las que presentan una menor disminución de área presentando valores de 98 y 138 m^2g^{-1} , respectivamente. Este efecto puede ser debido a la presencia de otras fases distinta a la hidrotalcita presentes en estos materiales

Tabla III.3: Composición química, áreas BET, volumen de poros y diámetro de poro de diferentes materiales tipo hidrotalcitas.

Muestras	Formula	S_{BET} (m^2/g)	Volumen de poros (ml)	Diámetro de poro (nm)
HT2 nC	$\text{Mg}_{0.676}\text{Al}_{0.324}(\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.162}, 0.35 \text{H}_2\text{O}$	157	0.6	15.5
HT2 C		220	0.8	14.7
HT2 U		76	0.5	16.1
HT3 nC	$\text{Mg}_{0.776}\text{Al}_{0.223}(\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.111}, 0.56 \text{H}_2\text{O}$	77	0.4	19.6
HT3 C		234	0.5	8.5
HT3 U		87	0.4	13.4
HT4 nC	$\text{Mg}_{0.827}\text{Al}_{0.172}(\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.086}, 0.59 \text{H}_2\text{O}$	46	0.2	18.9
HT4 C		241	0.3	9.5
HT4 U		25	0.5	12.6
HT6 nC	$\text{Mg}_{0.868}\text{Al}_{0.131}(\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.065}, 0.35 \text{H}_2\text{O}$	41	0.1	15.7
HT6 C		144	0.2	16.4
HT6 U		98	0.4	16.5
HT10 nC	$\text{Mg}_{0.927}\text{Al}_{0.072}(\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.036}, 0.29 \text{H}_2\text{O}$	18	0.1	9.6
HT10 C		188	0.4	8.9
HT10 U		138	0.3	9.3

III.4.1.2.-Difracción de rayos X (XRD)

La estructura de la hidrotalcita de las muestras sintetizadas se ha determinado mediante difracción de rayos X. La figura III.1 representa los difractogramas de las muestras no calcinadas HT2 nC, HT3 nC, HT4 nC, HT6 nC y HT10 nC.

En los difractogramas de las muestras no calcinadas con una relación Mg/Al entre 2 y 4 (HT2 nC, HT3 nC y HT4 nC) se pueden ver la líneas de difracción típicas de los materiales tipo hidrotalcita, presentando una buena cristalinidad. Sin embargo, las muestras no calcinadas HT6 nC y HT10 nC presentan junto con la fase hidrotalcita otras fases cristalinas del tipo óxido-hidróxido de magnesio [136].

La figura III.2 muestra los difractogramas de las muestras calcinadas HT2 C, HT3 C, HT4 C, HT6 C y HT10 C. El proceso de calcinación de las muestras a 723 K produce la pérdida de la estructura hidrotalcita, así como de otras fases presentes en las muestras HT6 y HT10 obteniéndose los óxidos mixtos correspondientes del tipo $MgAlO_x$ (ver figura III.2). Para los materiales usados en el proceso de reacción, y debido al agua existente, la muestras recuperan de nuevo la estructura laminar típica de la hidrotalcita (ver figuras III.3 y III.4), obteniéndose los hidróxidos laminares de magnesio y aluminio denominados meixnerita [137]. Es importante resaltar que en el espacio interlaminar de la meixnerita se encuentran como iones de compensación los iones hidroxilos, junto con moléculas de agua. Estos iones hidroxilos ubicados en el espacio interlaminar de la meixnerita presentan propiedades básicas tipo Brønsted, que pueden presentar también propiedades catalíticas en la reacción de epoxidación.

Este efecto de reconstrucción de la estructura laminar mediante rehidratación de los óxidos mixtos obtenidos mediante calcinación de la hidrotalcita puede modificar tanto las propiedades texturales como catalíticas de los materiales, se ha estudiado la velocidad de recuperación de la estructura laminar durante el proceso de reacción. Dicho estudio realizado para la muestra HT4 ha demostrado que en sólo 2 minutos de reacción ya se empieza a detectar mediante difracción de rayos X la formación de la estructura hidrotalcita (Figura III.5). Al aumentar el tiempo de la reacción se obtiene una estructura hidrotalcita más cristalina. A tiempos mayores de hidratación prácticamente los cambios son inapreciables. Con ello podemos concluir que para las muestra HT 4 la reconstrucción de la fase meixnerita se lleva a cabo incluso para tiempos inferiores a 10 minutos.

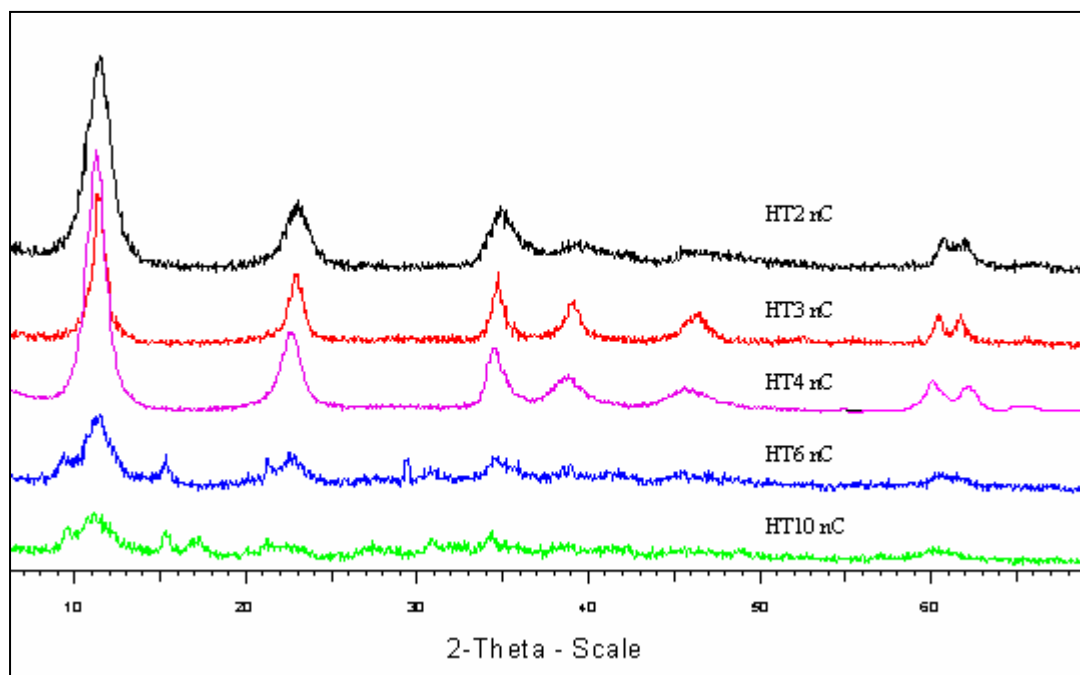


Figura III.1: Difractogramas de rayos X de las muestras no calcinadas

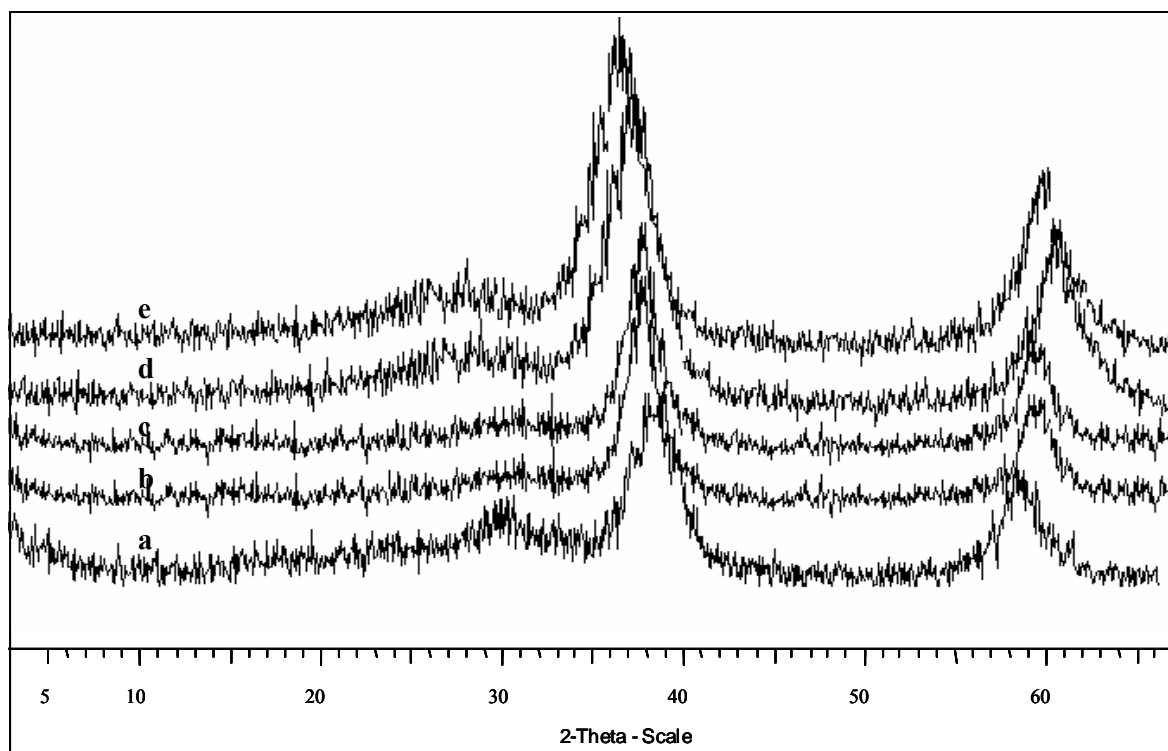


Figura III.2: Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas a 723K: HT2 C(a), HT3 C(b), HT4 C(c), HT6 C(d) y HT10 C(e).

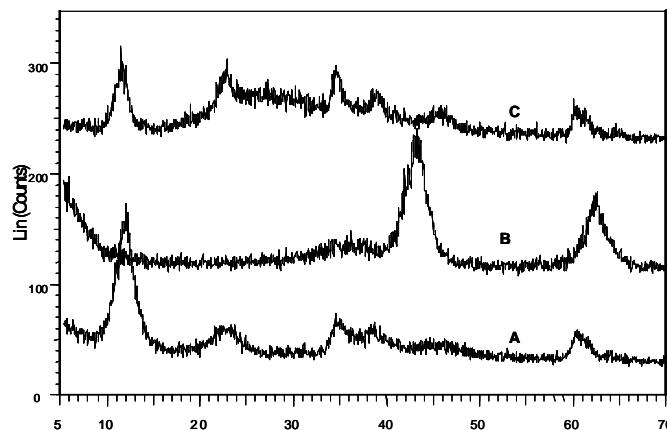


Figura III.3: Difractogramas de rayos X de la muestra HT4: (A) no calcinada, (B) calcinada y (C) usada.

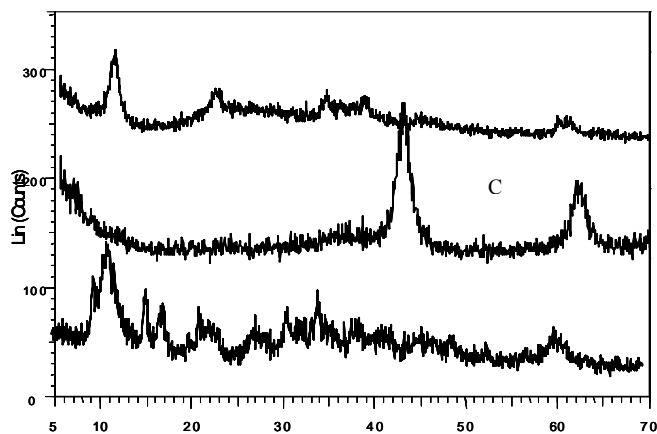


Figura III.4: Difractogramas de rayos X de la muestra HT10: (A) no calcinada, (B) calcinada y (C) usada.

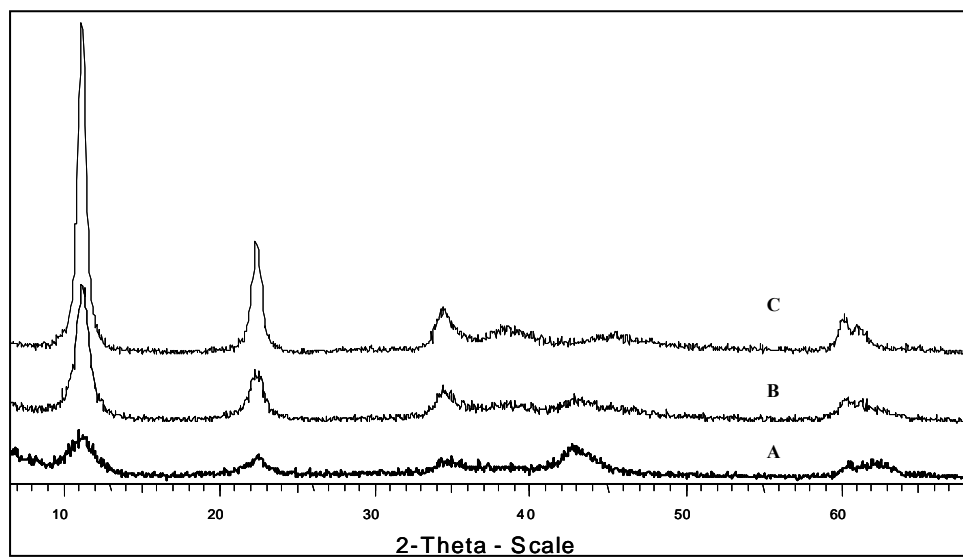


Figura III.5: Difractogramas de rayos X de evolución de la rehidratación de la HT4 calcinada: (A) 2 min, (B) 5min y (C) 10 min.

III.4.1.3.-Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico (ATG) de las muestras tipo hidrotalcitas se ha realizado bajo flujo de argón. En general el comportamiento térmico de las hidrotalcitas se caracteriza por dos procesos de pérdida de peso:

- 1- El primer proceso, endotérmico, se obtiene a baja temperatura produciéndose la pérdida del agua que existe entre las láminas sin destrucción de la estructura laminar, siendo esta etapa reversible para este tipo de materiales [65].
- 2- El segundo proceso, endotérmico, llevado a cabo a temperaturas superiores a los 600 K se produce la pérdida de los grupos hidroxilos que existen en las láminas de la brucita así como la descomposición de los aniones de compensación ubicados en el espacio interlaminar.

Según la literatura, el intervalo de temperatura en el cual se produce cada uno de estos dos procesos depende de la composición química de los materiales así como de la relación atómica entre el metal divalente y trivalente.

Mediante la realización del análisis termogravimétrico (ATG) se ha estudiado la transformación de los diferentes materiales preparados: HT2, HT3, HT4, HT6 y HT10.

En la figura III.6 se muestran los termogramas correspondientes a las hidrotalcitas HT2 (A), HT3 (B) y HT4 (C). Los resultados del análisis termogravimétrico de estas muestras muestran un comportamiento similar al de los materiales tipo hidrotalcitas. Para la muestra HT2 se ha observado una primera pérdida de peso del 18,35% a una temperatura inferior a 525 K y la segunda pérdida de peso del 23,4% a una temperatura inferior a 737 K.

El mismo perfil térmico se obtiene para la HT3 con dos pérdidas de peso, la primera de 18,5% a temperaturas por debajo de 505 K y la segunda de 24,4% a una temperatura menor de 737 K. En el caso de la HT4, el primer proceso acaba a $T_1=535$ K con una pérdida de peso del 17 % y un segundo a $T_2= 708$ K con una pérdida de peso del 23%. Estos datos son coincidentes con los de la literatura para muestras similares [65, 138].

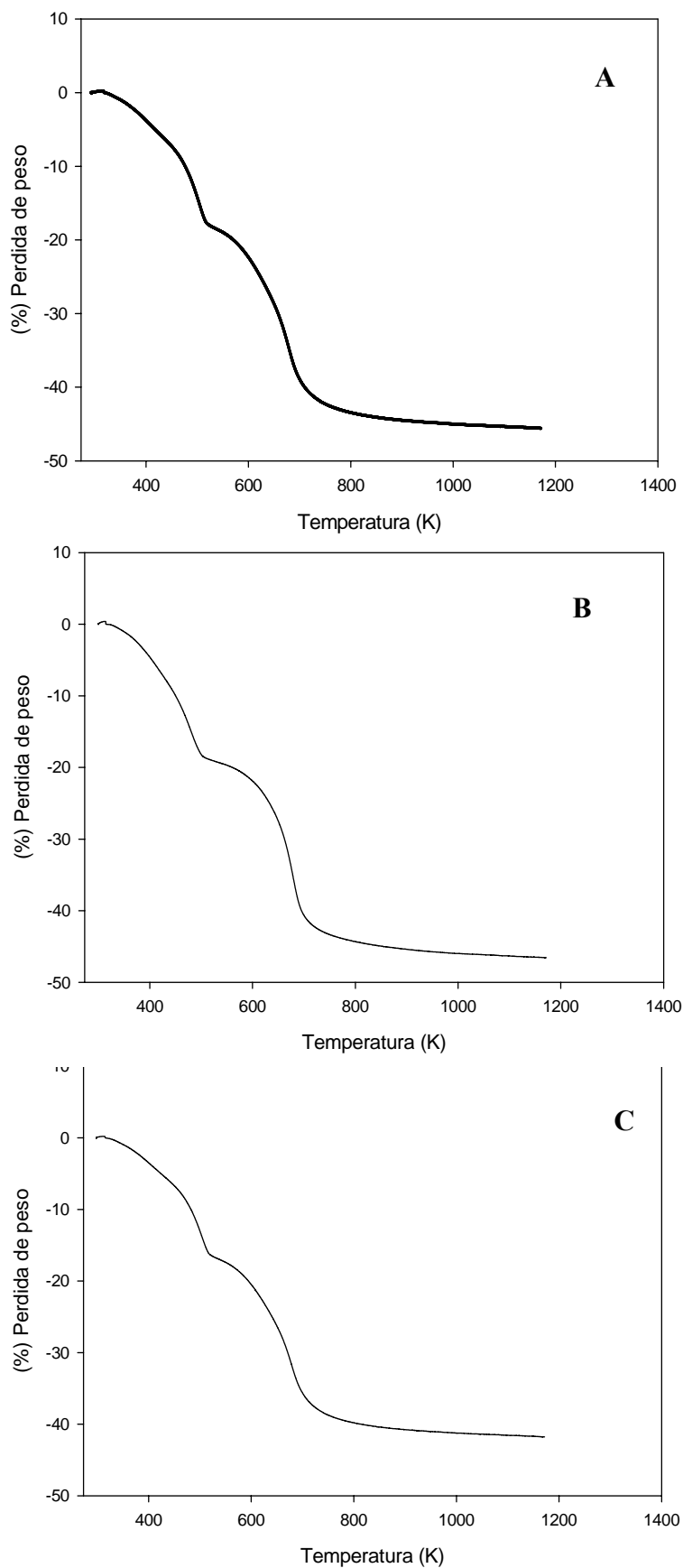


Figura III.6: Termogramas de las hidrotalcitas iniciales: (A) HT2, (B) HT3 y (C) HT4.

En la figura III.7 se muestran los termogramas correspondientes a las hidrotalcitas HT6 y HT10. Contrariamente a lo observado para las muestras HT 2, HT3 y HT 4, estos materiales presentan tres zonas de pérdida de peso. El termograma de HT6 muestra tres pérdidas de peso. La primera se producen a temperaturas por debajo de 492 K con un 9,4% de pérdida de peso, la segunda a temperaturas inferiores a 673 K con un 26,4% de pérdida de peso y la tercera a temperaturas por debajo de 840 K con un 9,1%. Por la muestra HT10 las tres zonas de pérdidas de peso se producen a temperaturas inferiores a 528 K (9,5%), 696 K (20,4%) y a 809 K con una pérdida del 15,5%. La aparición de una tercera zona de pérdida de peso se puede atribuir al proceso de deshidratación de las fases secundarias de tipo oxi-hidróxidos de magnesio detectadas en estas muestras mediante difracción de rayos X.

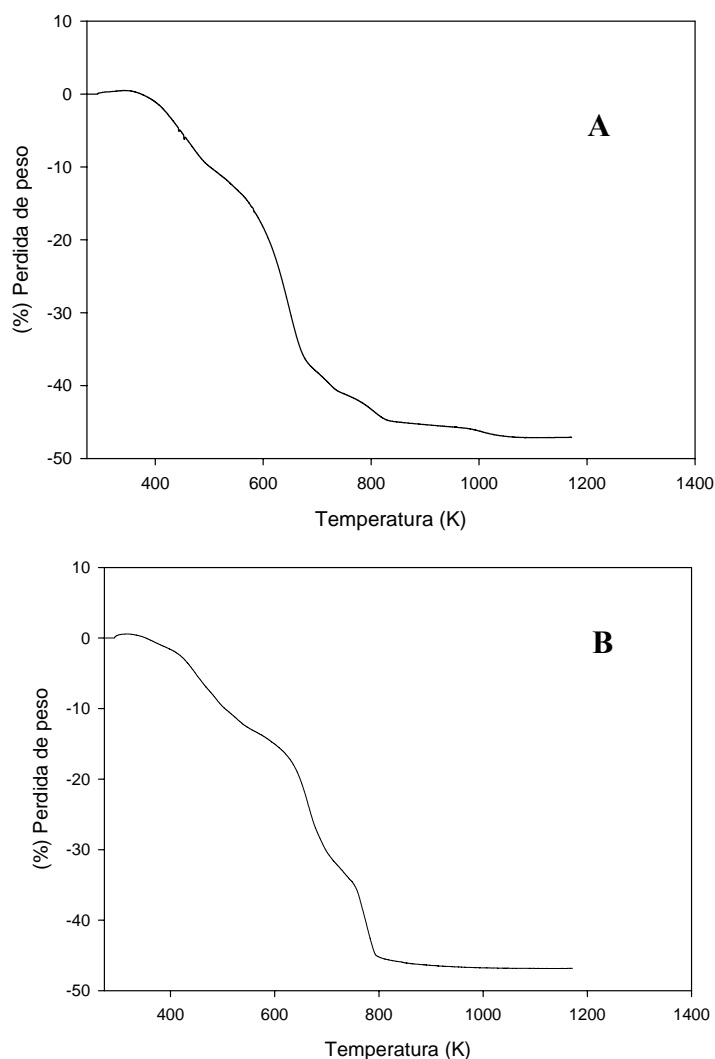


Figura III.7: Termogramas de la hidrotalcitas iniciales: HT6 (A) y HT10 (B)

III.4.1.4.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías (SEM) de las muestras no calcinadas con una relación Mg/Al entre 2 y 4 muestran la morfología laminar característica de la fase hidrotalcita. En la figura III.8 se muestran las fotos de las muestras HT2, HT3 y HT4 (8a, 8b y 8c respectivamente) obtenidas con el microscopio electrónico a diferentes aumentos. Puede observarse para todas ellas una morfología característica de los compuestos tipo hidrotalcitas. En cambio para las muestras HT 6 y HT10 (ver figura III.9a y III.9b, respectivamente) las micrografías son diferentes respecto a las anteriores muestras, observándose la presencia de otras fases. Esto es debido a la elevada relación Mg/Al que presentan estas muestras no formándose la hidrotalcita como una única fase pura.

Después del proceso de calcinación de las muestras a una temperatura de 723 K, se observa la desaparición de las líneas de difracción características de los materiales tipo hidrotalcitas. Sin embargo la morfología de las muestras HT2, HT3 y HT4 (observadas mediante SEM) resultan ser muy parecidas a la de los materiales no calcinados. Esto nos indica indicándonos que esta morfología general se preserva incluso después del proceso de calcinación.

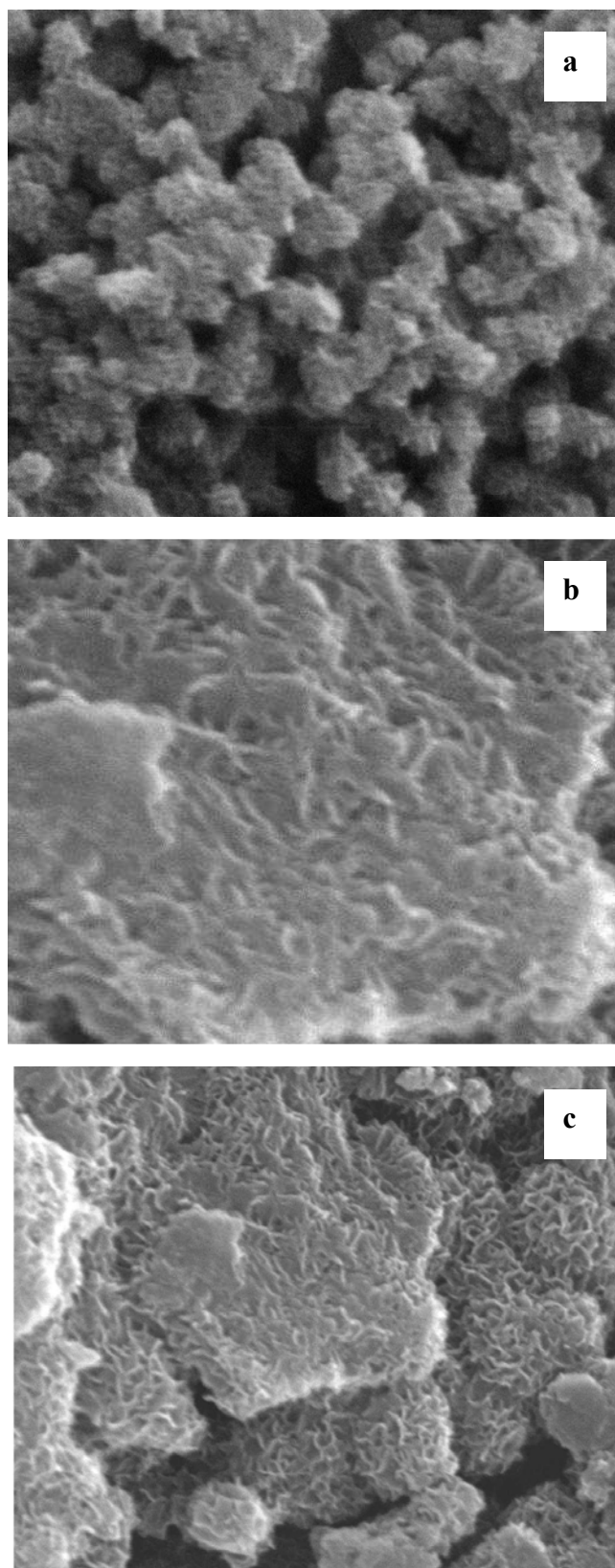


Figura III.8: Micrografías de las muestras no calcinadas HT2 nC (a), HT3 nC (b) y HT4 nC (c)

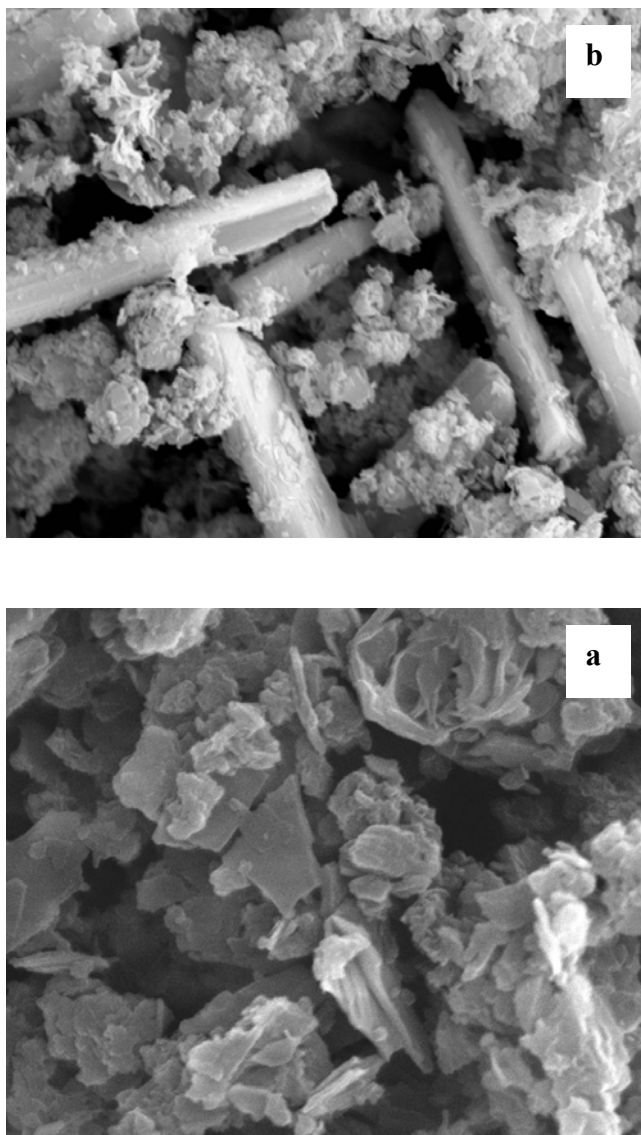


Figura III.9: Micrografías de las muestras no calcinadas HT6 nC(a) y HT10 nC(b)

III.4.1.5.-Desorción a temperatura programada (TPD)

El termograma de los resultados del análisis de desorción a temperatura programada (TPD) de CO₂ de las hidrotalcitas calcinadas muestra la existencia de diferentes tipos de centros básicos en la estructura dependiendo de la relación Mg/Al. Según la figura III.10 puede observarse que la muestra HT10 presenta dos picos de desorción de CO₂ a temperaturas próximas a 573 K y 873 K respectivamente. Un comportamiento similar se observa para la muestra HT6. Las muestras con una relación Mg/Al entre 2-4 presentan tres picos de desorción diferenciándose respecto a las HT10 y HT6, con la presencia de un tercer pico a más alta temperatura (alrededor de 1123 K en el caso de la HT4), indicando la presencia de sitios básicos de Lewis más fuertes. Otro aspecto de interés es que las muestras HT3 y HT2 presentan un espectro de desorción parecido a la HT4, con la diferencia de que no se observa el hombro alrededor de 900K permaneciendo el pico de desorción observado a 840K.

La figura III.11 muestra el termograma de TPD de CO₂ de las muestras rehidratadas HT2, HT3 y HT4 ((a), (b) y (c), respectivamente). Se puede observar un cambio importante en las propiedades básicas de estos materiales durante el proceso de rehidratación. La cantidad de CO₂ adsorbida durante el tratamiento de las muestras rehidratadas es más mayor que las muestras calcinadas (1550 μmol/g, 1350 μmol/g y 1210 μmol/g para las muestras rehidratadas HT2, HT3 y HT4, mientras que los valores son 310 μmol/g, 525 μmol/g y 709 μmol/g, para las muestras calcinadas, respectivamente).

Esto indica la producción de numerosos centros básicos de Brønsted después del proceso de rehidratación. Es importante mencionar que los picos de desorción de CO₂ de las muestras rehidratadas HT2, HT3 y HT4 se observan a temperaturas próximas a 633K, 663K y 723K, respectivamente. Esto indica que los centros básicos de Brønsted para las muestras rehidratadas se hacen más fuertes al aumentar la relación Mg/Al.

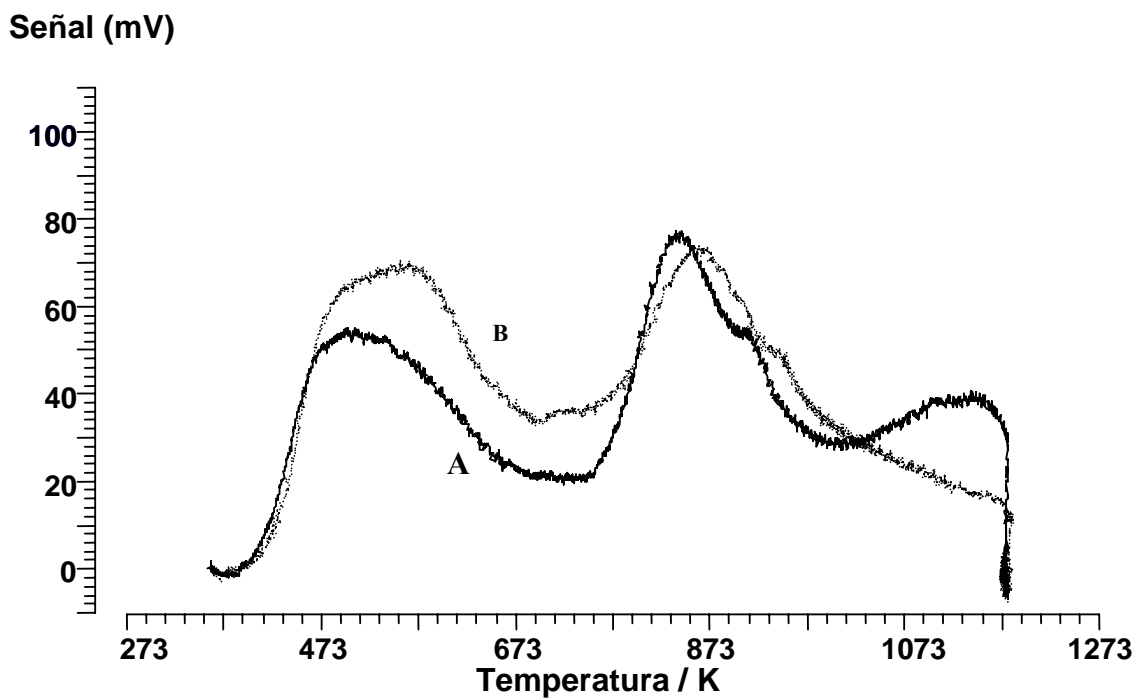


Figura III.10: TPD de CO₂ de las Hidrotalcitas HT4 y HT10 calcinadas

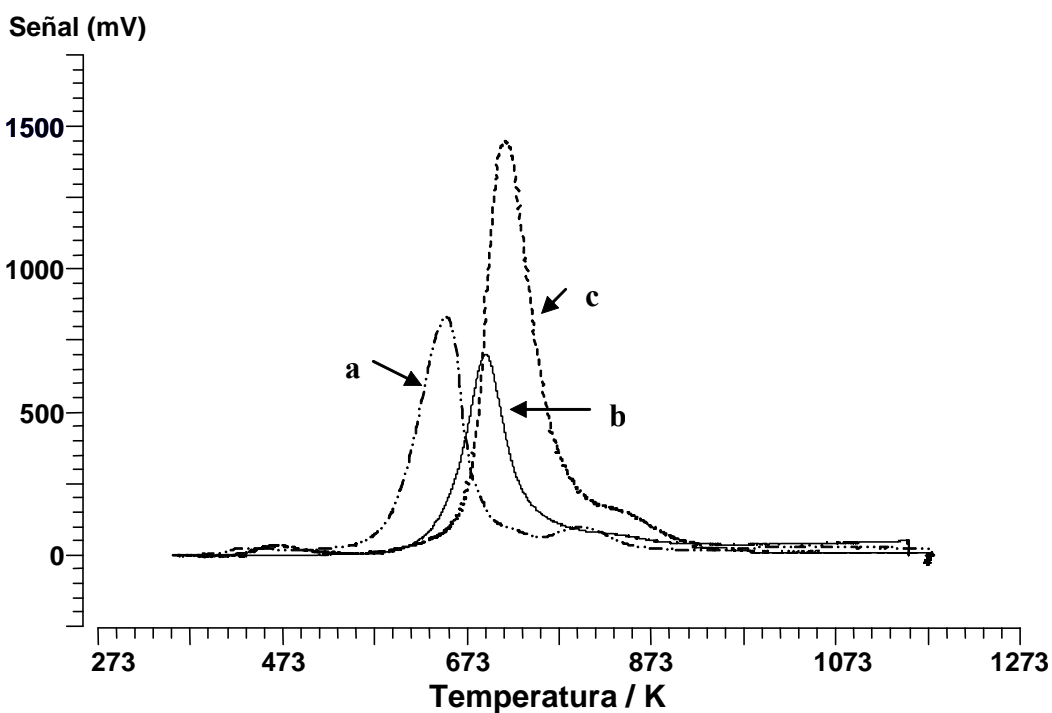


Figura III.11: TPD de CO₂ de las hidrotalcitas rehidratadas, (a) HT2, (b) HT3, (c) HT4

III.4.1.6.-Espectroscopia de absorción de infrarroja (FT-IR)

La presencia y la naturaleza de las cargas de los aniones han sido investigadas por la espectroscopia de absorción de infrarrojas (IR).

El espectro de FT-IR de las muestras calcinadas a 723 K con una relación Mg/Al entre 2 y 4 (HT2, HT3 y HT4) se muestra en la figura III.12. Puede observarse una amplia banda de absorción entre 3300-3800 cm^{-1} , que representa los modos vibracionales de tensión de los hidroxilos de las láminas de brucita y gibsita y de las moléculas de agua en el espaciado interlaminar de estos materiales. La anchura de la banda aumenta debido a que esta banda se solapa con un hombro alrededor de 3000 cm^{-1} , que puede asignarse a la vibración ν_{OH} de las moléculas de agua que interaccionan por puente de hidrógeno con los iones presentes en el espacio interlaminar (principalmente carbonatos). Como consecuencia esta banda se ensancha cuanto mayor sea el contenido de estos iones, que dependen de la relación Mg/Al. Al aumentar la cantidad de aluminio en la muestra mayor es el contenido de iones de compensación. También puede observarse bandas de deformación del agua para valores próximos a 1600 cm^{-1} . La banda de absorción de los iones CO_3^{2-} se observan entre 1350-1500 cm^{-1} [42, 139, 140]. La presencia de moléculas de agua y carbonatos en las muestras calcinadas puede ser debida a que la temperatura de calcinación es insuficiente para la descomposición total de la estructura tipo hidrotalcita o bien a la absorción del agua y CO_2 durante la manipulación de la muestra.

La figura III.13 muestra los espectros de la muestra HT4 no calcinada (A), calcinada (B) y usada (U). En las tres muestras se puede observar que las bandas de absorción situadas a $\sim 3480 \text{ cm}^{-1}$ y a $\sim 1644 \text{ cm}^{-1}$ aumentan para la muestra usada. Esto indica que durante el proceso de reacción y debido a la presencia de agua la muestra se rehidrata.

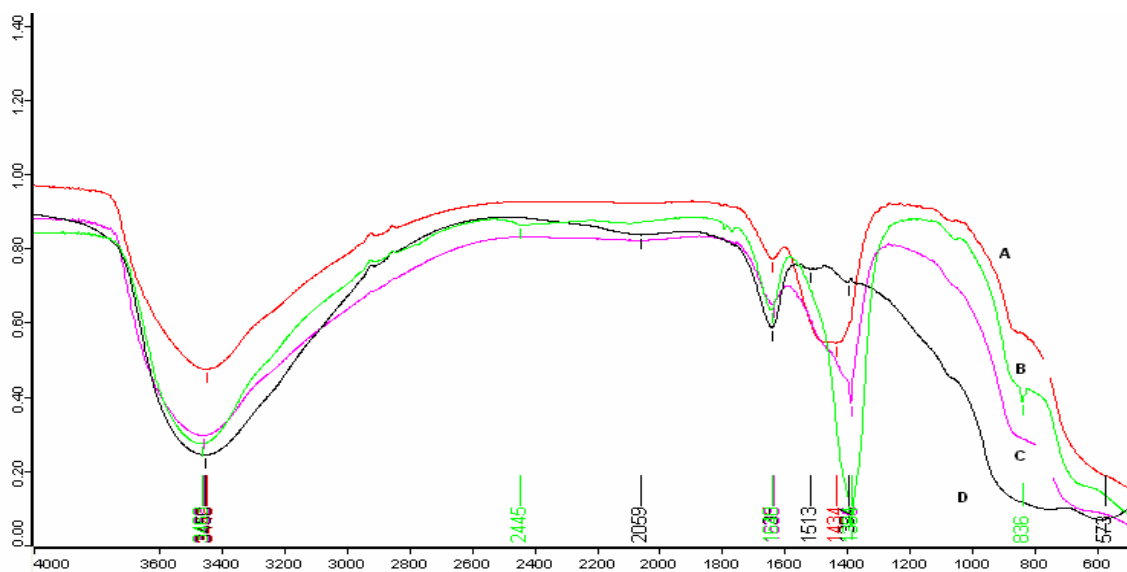


Figura III.12: Espectro de infrarrojos de las muestras calcinadas (A) HT10; (B) HT6; (C) HT4; (D) HT3.

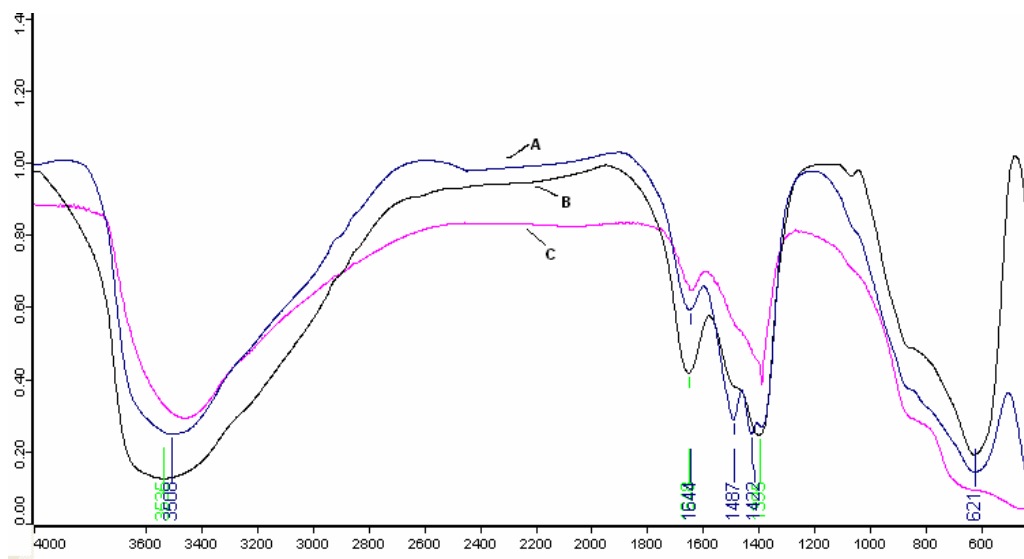


Figura III.13: Espectro de infrarrojos de las muestras: (A) no calcinada, (B) usada, (C) calcinada

III.4.1.7.-Resonancia magnética nuclear ^{27}Al RMN

La figura III.14 muestra los resultados de la resonancia magnética nuclear de ^{27}Al (RMN) de las muestras HT4 y HT10. El espectro de las muestras no calcinadas HT4 nC (Figura III.14A) y HT10 nC (Figura III.4C), muestran una señal situada a 6,7 ppm y 7,5 ppm, respectivamente, que puede asignarse a los aluminios octaédricamente coordinados de la estructura de hidrotalcita. Este resultado nos indica que los aluminios ocupan posiciones isomórficas con los iones magnesio de la capa de brucita [141].

Como es bien conocido, el proceso de calcinación del material tipo hidrotalcita da una mezcla de óxidos mixtos de magnesio y aluminio. Para la muestra calcinada HT4 C (Figura III.14B), el espectro de ^{27}Al muestra dos señales a 15,2 ppm y 71,4 ppm que son asignados al Al de coordinación octaédrica y tetraédrica, respectivamente [142]. La muestra calcinada HT10 C (Figura III.14D) muestra también dos señales a 15,3 ppm y 82,1 ppm, que corresponden también al aluminio octaédrico y tetraédrico, respectivamente.

Después de la reacción y debido a la presencia de agua, el Al tetraédrico se transforma en Al octaédrico. Este comportamiento ha sido observado para todas las muestras usadas.

Por consiguiente, la técnica de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al muestra que durante la reacción se recupera la estructura laminar de la hidrotalcita. Por este motivo hemos estudiado el proceso de reconstrucción con más detalles utilizando esta técnica. Se han realizado análisis de diferentes muestras de la hidrotalcita HT4 sacadas del reactor a diferentes tiempos. La figura III.15 muestra los resultados obtenidos. El pico detectado a 71,4 para la muestra calcinada y que es asignado a la coordinación de Al tetraédrico, desaparece después de cinco minutos de reacción. Esto indica que durante la reacción y debido a la presencia del agua, la velocidad de reconstrucción de la estructura laminar es un proceso muy rápido. Este hecho ha sido también confirmado mediante la técnica de difracción de rayos X (Figura III.5).

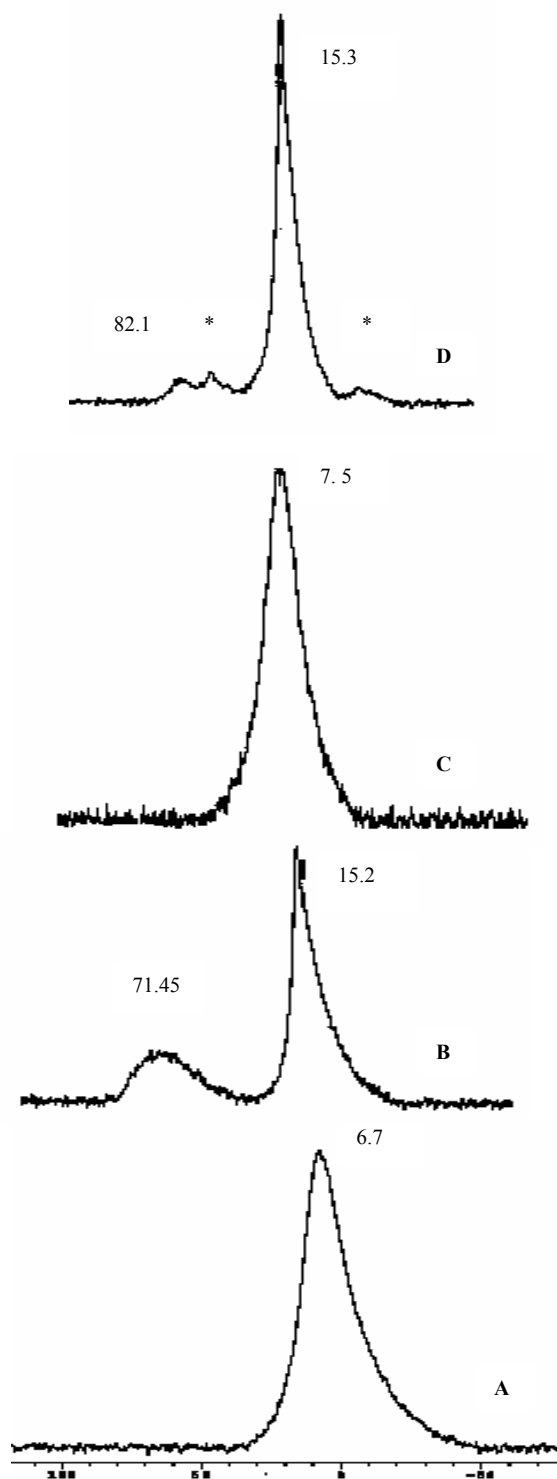


Figura III.14: Espectro de ^{27}Al RMN de las muestras: HT4 nC (A), HT4 C (B), HT10 nC (C) y HT10 C (D).

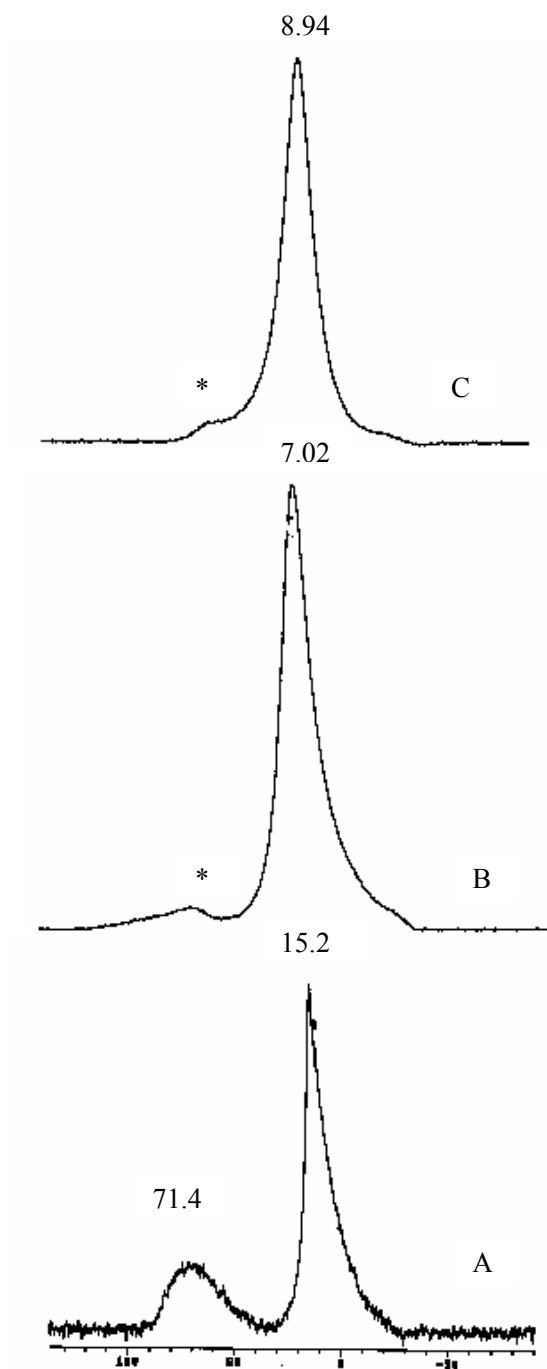


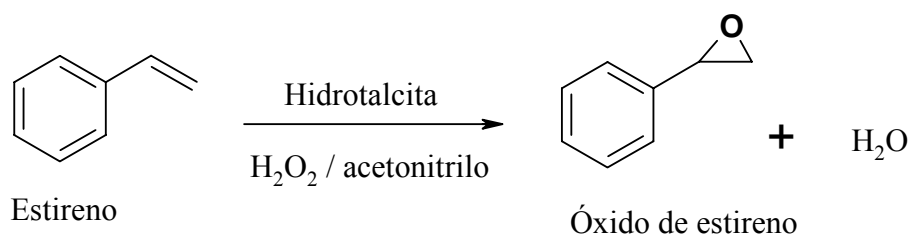
Figura III.15: Espectro de ^{27}Al RMN de las muestras de la hidrotalcita HT4: calcinada (A), en reacción durante 5 minutos (B) y en reacción durante 1 hora.

III.4.2.- Actividad catalítica de las hidrotalcitas

III.4.2.1.- Introducción

La actividad catalítica de materiales tipo hidrotalcitas en la reacción de epoxidación de olefinas empleando agua oxigenada como oxidante, depende de diferentes factores como pueden ser: la relación Mg/Al de la muestra, las condiciones de activación del material tipo hidrotalcita, la naturaleza del disolvente, la temperatura de la reacción, el proceso de rehidratación antes de reacción de las muestras calcinadas, etc. [1, 31, 40, 42].

En este sentido, hemos estudiado el efecto de estos diferentes factores experimentales sobre la actividad catalítica de este tipo de materiales en la reacción de epoxidación de estireno (esquema III.2). Inicialmente, se realizó un blanco (en ausencia del catalizador) para mostrar la necesidad de utilizar el catalizador en dicha reacción (Tabla III.4).



Esquema III.2: Reacción de epoxidación de estireno

III.4.2.2.- Efecto de la relación Mg/Al

La tabla III.4 muestra la actividad catalítica de una serie de catalizadores tipo hidrotalcitas, con diferentes relaciones de Mg/Al (HT2, HT3, HT4, HT6 y HT10) y calcinados a 723 K, en la reacción de epoxidación de estireno.

La reacción se ha llevado a cabo en las siguientes condiciones: se hace reaccionar 4 mmol de estireno con 32 mmol de agua oxigenada (3ml en 33% de agua) en presencia de 0,5g del catalizador. Como disolvente se emplea una mezcla constituida por 10 ml de agua

destilada, 0,136 moles de acetona y 0,153 moles de acetonitrilo. La reacción se ha llevado a cabo en un reactor tipo batch a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

A modo de comparación también se ha estudiado la actividad del óxido de magnesio, de óxido de aluminio, así como un blanco sin catalizador. Según los resultados obtenidos (ver tabla III.4), los catalizadores obtenidos después de la calcinación de los materiales tipo hidrotalcita, así como el óxido de magnesio han mostrado una importante actividad catalítica. Sin embargo, tanto la alúmina como la prueba en blanco (sin catalizador) no han mostrado actividad indicándonos la necesidad de la presencia de centros básicos para que la reacción se produzca. Es importante destacar que para todos los catalizadores se han obtenido una selectividad al óxido de estireno superior a 95%, mostrando una eficiencia respecto al agua oxigenada siempre superior a 60%.

Con la finalidad de comparar nuestros resultados con los de Ueno et al. [31], hemos realizado dos tests experimentales empleando las mismas condiciones que en la referencia anterior (experimentos b y c en la tabla III.4): estireno (3.9 mmol), benzonitrilo (10.5 mmol), HT4 (0.05 g), MeOH (10 ml) y H₂O₂ (2.4 ml) en 30% de agua a una temperatura de reacción de 333 K. Nuestros resultados muestran una conversión de 96% en 7 horas mientras que en el trabajo de Ueno et al. La conversión es alrededor del 97% de conversión en 24 horas. Esta diferencia puede ser explicada, teniendo en cuenta que la única diferencia es que nuestro catalizador tiene una relación Mg/Al de 4 ligeramente menor que la (4) menor que a aquella de Ueno et al. [31]. Además hemos trabajado con el material calcinado mientras que el otro grupo ha utilizado un catalizador rehidratado. Sin embargo, al añadir 10 ml de agua destilada (nota c en tabla III.4), hemos obtenido una conversión de 97% en 2 horas. Eso indica que la adición de agua produce un efecto fuerte en la actividad catalítica.

En el caso de los catalizadores HT2, HT3 y HT4 (obtenidos a partir de la fase pura de la hidrotalcitas), La actividad pasa por un máximo para una relación de Mg/Al 4/1, donde se ha obtenido una conversión de 88% en 15 minutos de reacción y una selectividad al óxido de estireno de 99,8%. Se podría correlacionar estos resultados con la presencia de centros básicos más fuertes presentes en este catalizador o bien por la velocidad de reconstrucción de la estructura de estos materiales ya que durante la reacción se produce dicho efecto debido a la presencia de agua en el medio de reacción, obteniéndose de esta forma los centros básicos de Brønsted necesarios para la reacción. La hidrotalcita HT2 ha mostrado una actividad más

baja con una conversión de 46% en 23 horas. También se constata, a partir de los valores de área BET, que la hidrotalcita HT4 que presenta una mayor actividad también presenta el mayor área BET después de su calcinación respecto a las muestras HT2 y HT3. Los valores de área BET de las muestras HT2, HT3 y HT4, han sido de 220 m²/g, 234 m²/g y 241 m²/g, respectivamente. No obstante esta diferencia de área BET no es lo suficientemente significativa como para explicar la importante diferencia de actividad que presentan estos materiales. Sin embargo, a partir de los análisis de TPD de CO₂ de las muestras rehidratadas HT2, HT3 y HT4 (Figura III.11) se ha mostrado que los sitios básicos de Brønsted son más fuertes cuando la relación Mg/Al aumenta. Como se ha mencionado anteriormente, durante la reacción y debido a la presencia de agua, la estructura laminar de la hidrotalcita se recupera rápidamente. Este proceso de rehidratación permite la formación de sitios básicos de Brønsted. Estos centros básicos derivados de los grupos hidroxilos presentes en la superficie de la hidrotalcita, pueden jugar un papel importante en dicha reacción [1]. Con ello podemos concluir que la importante diferencia de actividad mostrada por la muestra HT4 puede ser debida a la presencia de centros básicos de Brønsted más fuertes que para las otras dos muestras de hidrotalcitas puras.

En el caso de las muestras con una relación Mg/Al superior a 4, HT6 y HT10, se ha observado que no se tiene una única fase de hidrotalcita pura, observándose la presencia de fases bastante amorfas de óxido de magnesio. Los comportamientos catalíticos entre los de la muestra HT4 y el del óxido de magnesio puro pueden indicar también la presencia de estas diferentes fases activas [81].

Tabla III.4: Influencia de la relación Mg/Al sobre la actividad catalítica

<i>Muestra^a</i>	<i>Tiempo de reacción (h)</i>	<i>Conversión de estireno (%)</i>	<i>Selectividad a óxido de estireno (%)</i>	<i>Eficiencia de H₂O₂ (%)</i>
HT2	23	46	99.8	63
HT3	6	81	99.7	75
HT4	0.25	88	99.8	85
HT4^b	7	96	99.6	77
HT4^c	2	97	99.7	83
HT6	2	80	95.9	65
HT10	4	84	96,1	70
MgO	9	65	95.7	78
γ -Al ₂ O ₃	24	0	0	-
Blanco	24	0	0	-

^a Las muestras están calcinadas a 723 K antes de la reacción.

^b Las condiciones de la reacción son similares a la referencia [31].

^c Las condiciones de la reacción son similares a la referencia [31] añadiendo 10 ml de agua destilada.

III.4.2.3.- Efecto de las condiciones de activación

Debido a los buenos resultados obtenidos con la muestra HT4, se ha estudiado el efecto de las condiciones de activación para esta muestra. La figura III.16 muestra los resultados obtenidos utilizando la muestras HT4 en diferentes condiciones: no calcinada, calcinada, rehidratada y calcinada pero sin adicionar agua en el medio de reacción.

La muestra no calcinada (recién sintetizada) ha mostrado una conversión de estireno muy baja, alrededor de un 20% en un tiempo de 3 horas de reacción. Estos resultados son similares a los obtenidos en la epoxidación de otras olefinas pero utilizando TBHP como oxidante y metanol como disolvente [4]. Sin embargo, la muestra calcinada, ha mostrado un excelente comportamiento catalítico, obteniéndose una conversión de estireno de alrededor del 88% en sólo 15 minutos de reacción, lo que mejora de forma considerable los resultados obtenidos por Palomeque y colaboradores [42]. Es importante mencionar que el uso del agua (como disolvente) en el medio de reacción favorece la reconstrucción rápida de la estructura

laminar de la hidrotalcita (tal como se ha visto por difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear de ^{27}Al). Se puede considerar que el responsable principal de esta actividad catalítica tan alta es el material rehidratado formado durante la reacción y no el material inicial de partida (calcinado).

Para estudiar el efecto del agua sobre la actividad catalítica, hemos realizado diferentes experimentos (Figura III.16). Hemos rehidratado una muestra fuera de la reacción según el método siguiente: después de calcinarla a 723 K, la muestra (1 gramo) se ha rehidratado con 100 ml de agua a temperatura ambiente y en agitación. En todo momento la muestra ha estado en presencia de un gas inerte (argón) para evitar la contaminación de CO_2 . Después del proceso de rehidratación la muestra se ha filtrado, lavado con etanol y secado en corriente de argón, obteniéndose una muestra HT4 rehidratada. El comportamiento catalítico de este material en la reacción de epoxidación de estireno se puede visualizar en la tabla III.4. La conversión de estireno es del 50% para un tiempo de reacción de 15 minutos.

Esta diferencia en la actividad catalítica de la muestra calcinada respecto con la rehidratada previamente antes de reacción (*ex-situ*) puede ser debida a la gran diferencia del valor del área BET del material calcinado (calcinado) y después de la reacción (rehidratado). Este valor baja de 241 m^2/g antes de la reacción a 25 m^2/g después del proceso de la rehidratación durante la reacción.

La figura III.16 muestra también el resultado obtenido utilizando el material calcinado en ausencia del agua en el medio de reacción. Puede observarse que la conversión de estireno es baja obteniéndose una conversión del orden de 60% en 6 horas de reacción. Este factor indica que la adición del agua como solvente en el medio de la reacción produce un efecto beneficioso en la actividad catalítica [42]. Este efecto puede estar relacionado con la rehidratación de los óxidos mixtos para dar la estructura de meixnerita obteniéndose un gran cantidad de centros que básicos de Brönsted que parecen ser necesarios para la reacción de epoxidación.

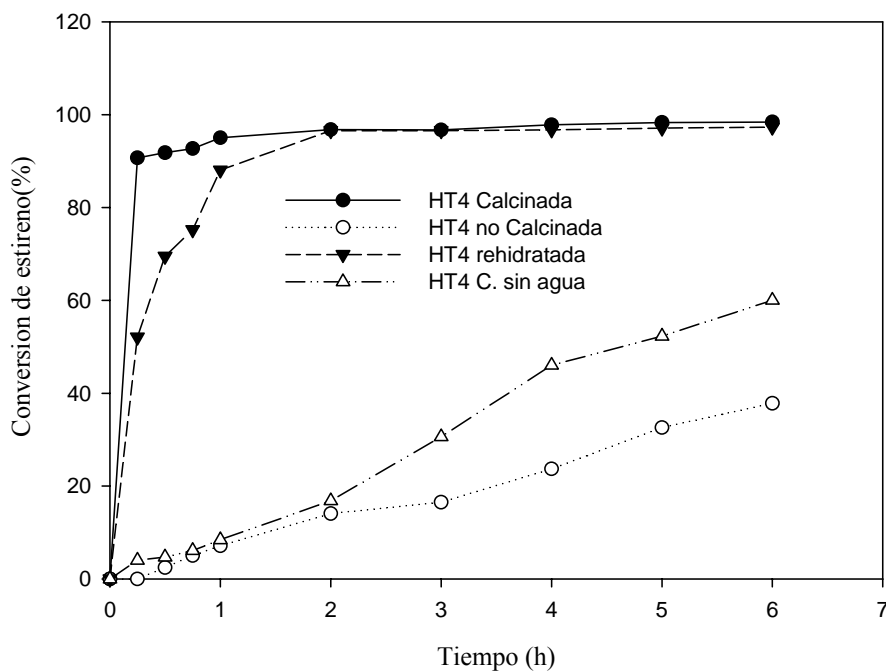


Figura III.16: Efecto de las condiciones de activación sobre las propiedades catalíticas de la hidrotalcita HT4 en la reacción de epoxidación del estireno.

III.4.2.4.- Efecto del disolvente

Para estudiar el efecto del disolvente se han realizado diferentes experimentos empleando acetona, metanol y etanol, siempre en presencia de acetonitrilo y agua destilada. El catalizador empleado ha sido el HT4 calcinado en las mismas condiciones de reacción que en los experimentos anteriores.

Entre los tres disolventes, la acetona y el etanol muestran una actividad catalítica mayor respecto al metanol (Figura III.17). Esto indica que el empleo de disolventes hidrófilos pero con constantes dieléctricas más bajas favorece la actividad catalítica. Este efecto puede estar involucrado tanto en el proceso de rehidratación del óxido mixto como en el propio mecanismo de reacción.

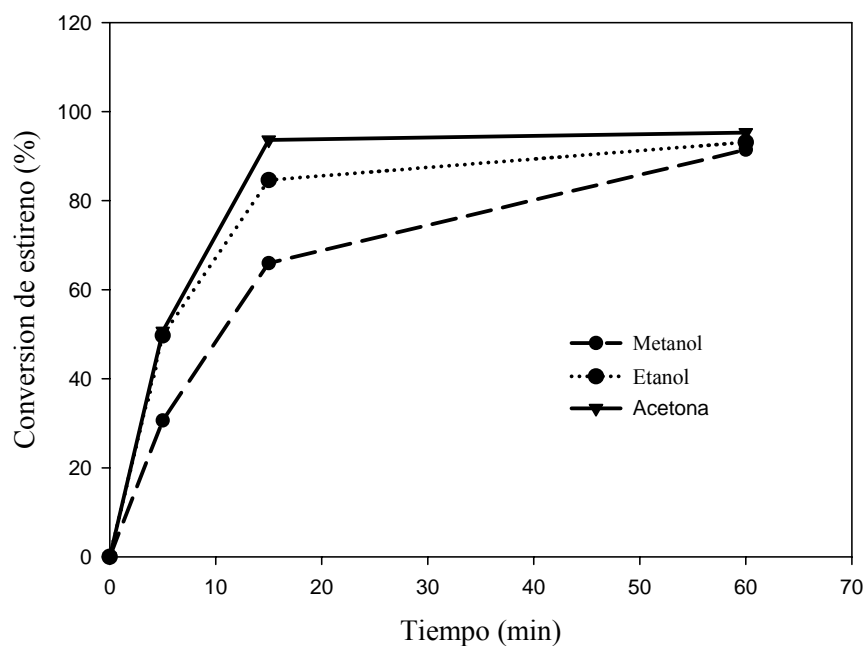
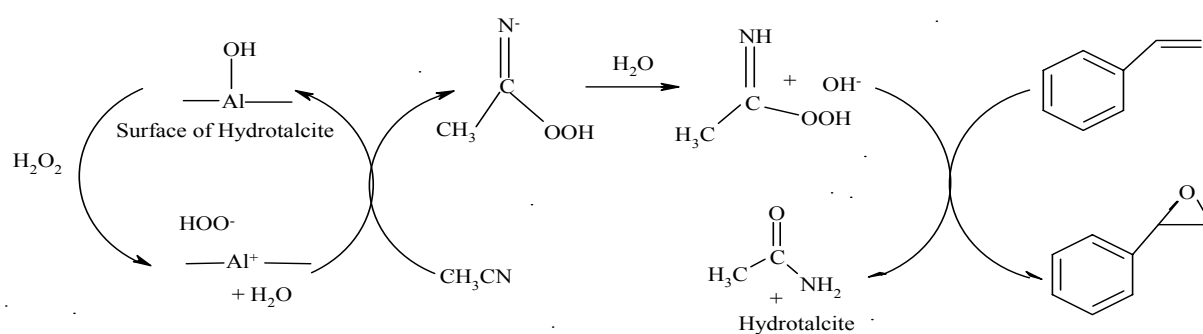


Figura III.17: Efecto del disolvente sobre las propiedades catalíticas de la hidrotalcitas HT4 en la reacción de epoxidación de estireno.

Es importante mencionar que no se ha observado ninguna actividad catalítica cuando en el medio de reacción no se incorpora algún nitrilo. Por consiguiente, la combinación del efecto entre el oxidante (H_2O_2), el grupo nitrilo y los grupos hidróxilos del catalizador condicionan el mecanismo de la reacción de epoxidación según el esquema III.3 [35, 142, 143].



Esquema III.3: mecanismo de la reacción de epoxidación.

Para estudiar el efecto del grupo nitrilo se ha estudiado la comparación entre el acetonitrilo y el benzonitrilo. La figura III.18 muestra que la actividad catalítica es superior

en presencia del acetonitrilo respecto al benzonitrilo. Esto nos indica que cuanto menor es la densidad electrónica del carbono del nitrilo mayor es la actividad catalítica. Este resultado está en consonancia con los resultados obtenidos en la oxidación del dibenzotiofeno empleando agua oxigenada como oxidante [141].

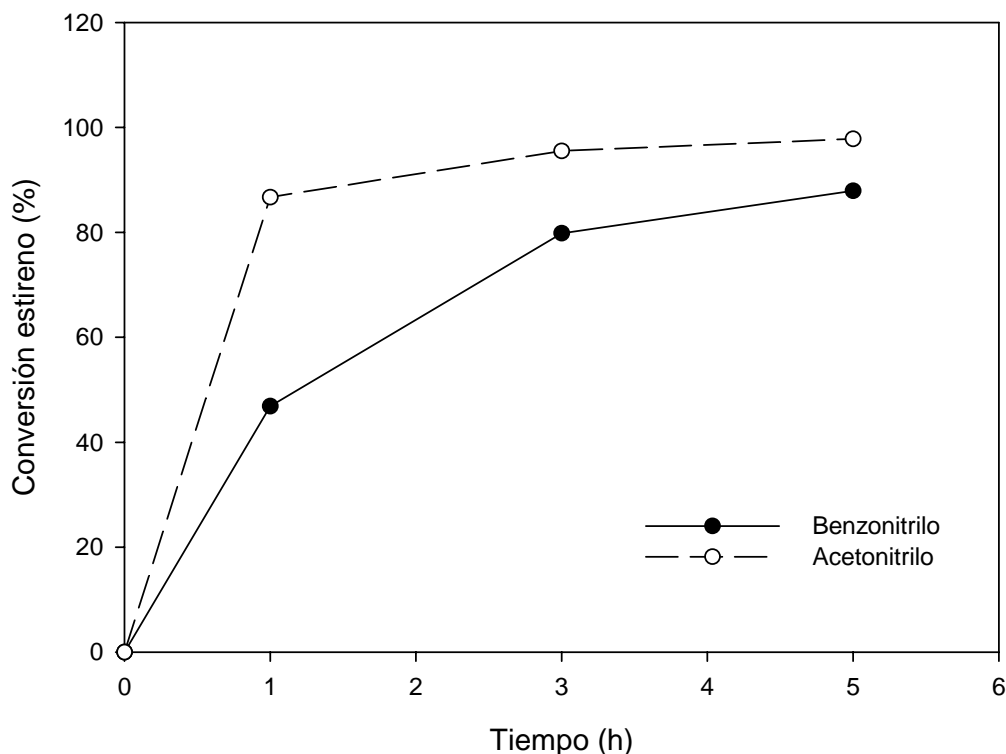


Figura III.18: Comparación entre acetonitrilo y benzonitrilo en la epoxidación de estireno con el catalizador HT4.

III.4.2.5.- Influencia de la temperatura de reacción

La figura III.19 muestra el efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad catalítica en la epoxidación de estireno empleando el catalizador HT4 a temperaturas de reacción de 273, 298 y 323 K. Según los resultados obtenidos, la actividad catalítica aumenta con el aumento de la temperatura. A 323 K se ha obtenido una conversión del orden de 92% después de sólo 5 minutos de reacción. Este valor de conversión es mucho más elevado que el obtenido por Ueno et al. (97% en 24 h) [31], empleando un catalizador tipo hidrotalcita con una relación Mg/Al de 5 ($\text{Mg}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3$).

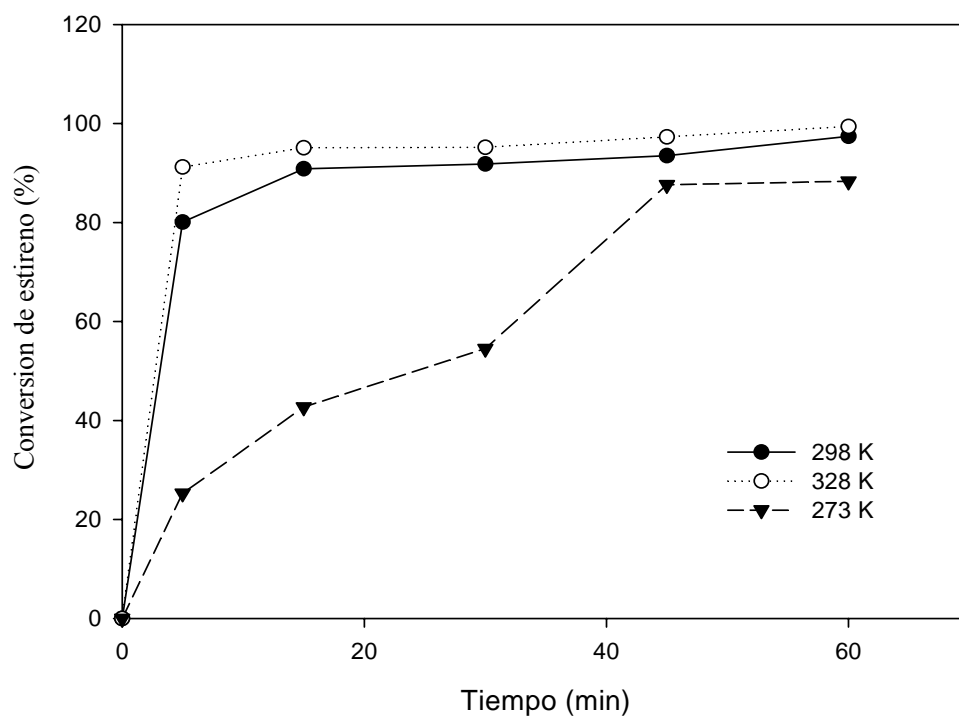


Figura III.19: Efecto de la temperatura en la reacción de epoxidación de estireno

III.5.- CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en esta parte muestran que los materiales tipo hidrotalcitas son muy eficaces para la reacción de epoxidación de estireno utilizando agua oxigenada como oxidante y acetona y agua destilada como solventes. La presencia del nitrilo es esencial en la reacción. La adición del agua al medio de la reacción juega un papel importante en la reconstrucción rápida de la estructura laminar de la hidrotalcita y en el aumento de la velocidad de la reacción. La relación molar Mg/Al en las hidrotalcitas presenta también una importancia en la reacción de epoxidación. En el caso de los óxidos mixtos obtenidos a partir de las fases de hidrotalcitas, el aumento de la relación molar Mg/Al aumenta la actividad catalítica. Este aumento en la velocidad de la reacción está relacionado con los resultados de TPD de CO₂ demostrando que cuando se aumenta la relación molar Mg/Al se obtienen sitios básicos de Brønsted fuertes. La actividad catalítica de las muestras HT6 y HT10 se encuentra entre HT4 y MgO, indicando la presencia del soporte MgO en las muestras.

Referencias

- [1] K. Yamaguchi, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 2966-2968.
- [2] W. Hölderich; M. Hesse; F. Näumann; W. Ange; *Chem., Int, Ed, Engl*, 27 (1988) 266.
- [3] S. D. Zimmerman, L. Charles, US. 2,992,238, 1961.
- [4] C. Cativiela; F. Figueras; J. M. Fraile; *Tetrahedron lett.* 36 (1995) 4125.
- [5] Q. Zhang; Y. Wang; S. Itsuki; T. Shishido; *J. M. Cat. A: Chemical* 188 (2002) 189-200.
- [6] T. E. Lefort, Société Française de Catalyse Généralisée, FR, 1931, 729 952.
- [7] P. De Frutos Escrig, J. M. Campos Martin, Patente Europea WO 99/48884, (1999).
- [8] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US patent 4410501, (1983).
- [9] M. Taramasso, G. Manara, V. Fattore, B. Notari, US patent 4666692, (1987).
- [10] M. G. Clerici, G. Bellussi, U. Romano., *J. Catal.* 129 (1991) 159.
- [11] M. G. Clerici, U. Romano, US patent 4824976, (1989).
- [12] M. A. Cambor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Común.*, (1992) 589.
- [13] F. Fivet, J. P. Lagier, M. Figlarz, *Mater. Res. Soc. Bull.* 14 (1989) 29.
- [14] C. Neri, B. Anfossi, A. Esposito, F. Buonomo, US Patent 4833260, 1989.
- [15] M. G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.*, 140 (1993) 71.
- [16] M. G. Clerici, P. Ingallina, EP Patent 202362 ; 203625, 1992.
- [17] Q. Yang, C. Li, S. Yuan, J. Li, P. Ying, Q. Sin, W. Shi, *J. Catal*, 183 (1999) 128.
- [18] G. Li, X. Wang, H. Yan, Y. Liu, X. Liu, X., *Appl. Catal. A.* 236 (2002), 1-7.
- [19] S. C. Laha, R. J. Kumnar, *J. Catal.* 208 (2002) 339.
- [20] M. Dusi, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* 173 (1998) 423.
- [21] S.B. Kumar, S.P. Mirajkar, G.C.G. Pais, P. Kumar, R. Kumar, *J. Catal.* 156 (1996) 163.
- [22] J.S. Reddy, U.R. Khire, P. Ratnasamy, R.B. Mitra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1234 (1992).
- [23] R. Neuman, M. Levin-Elad, *J. Catal.* 171 (1997) 206.
- [24] J.C. Van der Waal, M.S. Rigutto, H. van Bekkum, *Appl. Catal. A: General* 167 (1998) 331.

- [25] Q.Y. Can Li, S. Yuan, J. Li, P. Ying, Q. Xin, W. Shi, *J. Catal.* 183 (1999) 128.
- [26] S.C. Laha, R. Kumar, *J. Catal.* 2004 (2001) 64.
- [27] L. J. Davies, P. McMorn, D. Bethell, P. C. B. Page, F. King, F. E. Hancock, G. J. Hutchings, *J. Catal.* 198 (2001) 319.
- [28] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today*, 11 (1991) 173.
- [29] K. A. Carrado, A. Kostapapas, *Solid State Ionics*, 26 (1988) 77.
- [30] S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, 31 (1983) 305.
- [31] S. Ueno, K. Yamaguchi, K. Yoshida, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Comm.* 1998, 295.
- [32] K. Kaneda, S. Ueno, T. Imanaka, *J. Chem. Soc. Commun.* 1994, 797.
- [33] K. Kaneda, T. Yamashita, T. Matsushita, J. Ebitani, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 1750.
- [34] K. Yamaguchi, K. Evitan, K. Kaneda, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 2966.
- [35] K. Kaneda, K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Evitan, K., *Catálisis Surveys from Japan*, 4 (2000) 31.
- [36] U. R. Pillai, E. Sahle-Demessie, R. S. Varam, *Tetrahedron Letters* 43 (2002) 2909.
- [37] J. M. Fraile, J. I. Garcia, D. Marco, J. A. Mayoral, *Appl. Catal. A. Gen.* 207 (2001) 239.
- [38] J. M. Fraile, J. I. Garcia, J. A. Mayora, *Catal. Today*, 57 (2000) 3.
- [39] A. L. Villa, D. E. De Vos, F. Verpoort, F. G. Sels, A. Jacobs, A., *J. Catal.* 198 (2001) 223.
- [40] M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Luque, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *Appl. Catal. A.: Gen.* 216 (2001) 257.
- [41] D. E. De Vos, J. Wahlen, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Synlett*, 3 (2002) 367.
- [42] J. Palomeque, J. Lopez, F. Figueras, *J. Catal.* 211 (2002) 150.
- [43] I.W.C.E. Arends, R. A. Sheldon, *Topics in Catálisis*, 19 (2002) 133.
- [44] F. J. Broker, L. Kainer, German Patent 2,024,282 (1970), to BASF AG, and UK Patent 1,342,020 (1971), to BASF AG.
- [45] L. M. Parker, N. B. Milestone, R. H. Newman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995), 1196-1202.
- [46] L. V. D. Ven, M. L. M. V. Gemert, L. F. batenburg, J. J. Keern, L. H. Gielgens, T. P. M. Koster, H. R. Fischer, *App. Clay Sc.* 17 (2000) 25-34.
- [47] W. T. Reichle, *Chem. Technol*, 16 (1986) 58-63.
- [48] S. Miyata, *Clays and Clay Miner.*, 28 (1980), 50-56.
- [49] R. Allmann, H.H. Lohse, *N. Jhb. Miner. Mh.* 6 (1966) 161.

- [50] L. Ingram, H.P. Jepsen, N. Jhb. Miner. Mh. 36 (1967) 465.
- [51] H.F. W. Taylor, Miner. Mag. 39 (1973) 377.
- [52] A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, Síntesis of Microporous materials, 2 (1992), 109-169.
- [53] W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta, 25 (1942) 555.
- [54] S. Miyata, T. Kumura, Chem. Letters, (1973) 843.
- [55] C. Busetto, G. D. Piero, G. Manara, F. Trifiro, A. Vaccari, J. Catal. 85, 1984, 260-266.
- [56] J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Catal. Lett. 60, 1999, 133-38.
- [57] F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, A. Vaccari, Appl. Clay Sc. 16, 2000, 185-200.
- [58] A. M. Fogg, J. S. Dunn, S. G. Shyu, D. R. Cary, d. O'Hare, Chem. Mat. 10, 198, 351.
- [59] F. M. Labajos, M. D. Sastre, R. Trujillano, V. Rives, J. Mat. Chem. 9 (1999) 1033.
- [60] S. Velu, V. Ramaswamy, A. Ramani, B. M. chande, S. Sivasanker, Chem. Commun. 21 (1997) 2107-2108.
- [61] L. Guenter, 1996, BASF AG : EP0749941.
- [62] W. T. Reichle, J. Catal. 94 (1985) 547-557.
- [63] G. J. Ross, H. Kodama, Amer. Min., 52 (1967) 1037.
- [64] J. R. H. Ross, in G. C. Bond and Webb (Editors), Catalysis, Specialist Periodical Reports, Royal Society of Chemistry, London, 1985, Vol. 7, p.1.
- [65] W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta, 25 (1942) 131.
- [66] M. C. Gastuche, G. Brown, M. Mortland, Clay Minerals, 7 (1967) 177.
- [67] A. J. Marchi, A. G. Sedran, C. R. Apesteguía, in *Prepr. IVth Int. Symp. on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, Louvain-la-Neuve (B), H-7 (1986).
- [68] A. J. Marchi, J. I. Di Cosímo, C. R. Apesteguía, in F. Cossio, O. Bermúdez, G. del Angel and R. Gomez (Editors), Proc. XI IberoAmer. Symp. on Catálisis, IMP, Mexico D. F. , vol. 1 (1988) p.25.
- [69] *French Patent* 2091785 (1971) to BASF AG.
- [70] Ph. Courty, D. Durand, E. Freund, A. Sugier, J. Mol. Catal., 17 (1982) 241.
- [71] T. Lopez, P. Bosch, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras, Langmuir, 12 (1996), 189-192.
- [72] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, Microp. Mesop. Materials 39 (2000) 229.
- [73] H. P. Boehm, J. Steinle, C. Vieweger, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 16 (1977) 265.
- [74] A. de Roy, J. P. Besse, P. Bondot, Mat. Res. Bull., 20 (1985), 1091-1985.
- [75] R. M. Taylor, *Clay Miner.*, 19 (1984) 591-603.

- [76] P. V. Kamath, G. H. A. Therese, J. Gopalakrishnan, *J. Solid State Chem.* 128 (1997) 38-41.
- [77] UK Patent 1,462,059-60 (1973), to BASF AG.
- [78] D. P. McArthur, US Patent 4,454,244 (1984), to Ashland Oil.
- [79] K. B. Mok, J. R. H. Ross, R. M. Sambrook, in G. Poncelet, P. Grange and P. A. Jacobs (Editors), *Preparation of Catalysts III*, Elsevier, Amsterdam, 1983, p.291.
- [80] A. L. McKenzie, C. T. Fishel, R. J. David, *J. Catal.* 138 (1992), 547-561.
- [81] J. I. D. Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apesteguia, *J. Catal.* 178 (1998), 499-510.
- [82] F. Prinetto, G. Chiotti, R. Durand, D. Tichit, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11117.
- [83] W. Kagunya, Z. Hassan, W. Jones, *Inorg. Chem.* 35 (1996), 5970-5974.
- [84] E. G. Derouane, V. Jullien-Lardot, R. J. Davis, N. Blom, P. E. Hojlund-Nielsen, "New frontiers in catalysis" Elsevier, Amsterdam 1993, 1031-1042.
- [85] D. Tichit, M. H. Lhouty, A. Guida, B. H. Chiche, F. Figueras, A. Auroux, D. Bartalini, E. Garrone, *J. Catal.* 151 (1995), 50-59.
- [86] V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* 34 (1995), 883-892.
- [87] F. Prinetto, D. Tichit, R. Teissier, B. Coq, *Catal. Today* 55 (2000), 103-116.
- [88] V. Rives, M. A. Ulibarri, *Coordination Chemistry Reviews* 181 (1999) 61-120.
- [89] F. Malherbe, C. Forano, B. Sharma, M. P. Atkins, J. P. Besse, *Appl. Clay Sc.* 13 (1998), 381-399.
- [90] F. Malherbe, J. P. Besse, *J. Solid State Chem.* 155 (2000) 332-341.
- [91] F. Malherbe, C. Depege, C. Forano, J. P. Besse, M. P. Atkins, B. Sharma, S. R. Wade, *Appl. Clay Sc.* 13 (1998), 451-466.
- [92] S. Kohjiya, T. Sato, T. Nakayama, S. Yamashita, *Macromol. Chem. Rapad Común.*, 2 (1981) 231.
- [93] T. Nakatsuka, H. Kawasaki, S. Yamashita, S. Kohjiya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 52 (1979) 2449.
- [94] W. T. Reichle, *J. Catal.*, 63 (1980) 295.
- [95] W. T. Reichle, US 4,165,339 (1979), to Union Carbide Co.
- [96] A. Corma, S. Iborra, J. Primo, F. Rey, *Appl. Catal. A: Gen* 114 (1994), 215-225.
- [97] B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kavita, C. V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998), 3555-3558.
- [98] D. Tichit, M. N. Bennani, F. Figueras, R. Tessier, J. Kervennal, *Appl. Clay Sc.* 13 (1998), 401-415.

- [99] J.C.A.A. Roelofs, A.J. van Dillen, K. P. de Jong, *Catal. Today* 60 (2000) 297.
- [100] B. M. Choudary, M. L. Kantam, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 146 (1999) 279-284.
- [101] A. Corma, V. Fornes, F. Rey, *J. Catal.* 148 (1994), 205-212.
- [102] M. J. Holgado, V. Rives, M. S. S. Roman, *Appl. Catal. A : Gen* 214 (2001), 219-228.
- [103] J. R. H. Ross, in M. W. Roberts and J. M. Thomas (Editors), *Surface and Defect Properties of Solids, Specialist Periodical Reports, Royal society of Chemistry, London*, 4 (1975) 34.
- [104] A. Maltha, H. f. Kist, B. Brunet, j. Ziolkowski, H. Onishi, Y. Iwasawa, V. Ponec, *J. Catal.*, 149 (1994), 356-363.
- [105] S. Meijers, T. P. P. v.d. Hoeven, V. Ponec, J. P. Jacobs, H. H. Brongersma, *J. Catal.*, 161 (1996), 459-464.
- [106] M. R. Gelsthorpe, K. B. Mork, J. R. H. Ross, R. M. Sambrook, *J. Mol. Catal.* 25 (1984) 253.
- [107] B. Höhle, R. Menzer, J. Range, *Appl. Catal.*, 1 (1981)125.
- [108] G. Del Piero, M. Di Conca, F. Tifirò, A. Vaccari, in P. Barret and L. C. Dufour (Editors), *Reactivity of solids, Elsevier, Amsterdam*, 1985, p. 1029.
- [109] S. Gusi, F. Trifirò, A. Vaccari, G. Del Piero, *J. Catal.*, 94 (1985) 120.
- [110] D. Tichit, S. Ribet, B. Coq, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2 (2001) 539-546.
- [111] C. L. Hill, in: *Advances in Oxygenated Processes, Vol. 1*, eds. A.L. Baumstark (JAI Press, Inc., London, 1988).
- [112] M. Hudlucky, *Oxidations in organic Chemistry* (American Chemical Society, Washington, DC, 1990).
- [113] K. Yamaguchi, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *New J. Chem.*, 23 (1999) 799.
- [114] A. Alejandre, F. Medina, X. Rodríguez, P. Salagre, Y. Cesteros, J. E. Sueiras, *Appl. Catal. B: Environmental*, 30 (2001) 195-207.
- [115] S. Velu, N. Shah, T. M. Jyothi, S. Sivasanker, *Microp. Mesop. Mater.*, 31 (1999), 61-75.
- [116] F. Malherbe, J. P. Besse, S. R. Wade, W. J. Smith, *Catal. Lett.*, 67 (2000), 197-202.
- [117] H. Müller-Tamm, H. Friedingsdorf, G. Schweier, DE 2163851-2, 1973, BASF AG.
- [118] A. E. Aksoylu, A. I. Isli, Z. I. Onsan, *Appl. Catal. A*, 183 (1999), 357-364.
- [119] Y. Z. Chen, C. M. Hwang, C. W. Liaw, *Appl. Catal. A*, 169 (1998), 207-214.
- [120] R. J. Davis, E. G. Derouane, *J. Catal.* 132 (1991) 269-274.
- [121] N. Das, D. Tichit, R. Durand, P. Graffin, B. Coq, *Catal. Lett.* 71 (2001) 181-185.
- [122] R. Unnikrishnan, S. Narayanan, *J. Mol. Catal. A*, 144 (1999) 173-179.

- [123] A. Van der Pol, B. L. Mojet, E. Van der Ven, E. De Boer, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4050.
- [124] W. Kagunya, P. Dutta, Z. Lei, *Physica B* 234 (1997) 910.
- [125] K. K. Rao, M. Gravelle, J. Valente, F. Figueras, *J. Catal.* 173 (1998) 115.
- [126] J.C.A.A. Roelofs, A.J. van dillen, K. P. de Jong, *Catal. Lett.* 74 (2001) 91.
- [127] S. P. Newman, W. Jones, *New J. Chem.* (1998) 105.
- [128] S. Carlino, *Solid State Ionics* 98 (1997) 73.
- [129] Y. Israeli, C. Taviot-Guého, J. -P. Besse, J. -P. Morel, N. Morel-Desrosiers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 791.
- [130] M. Kaneyoshi, W. Jones, *Chem. Phys. Lett.* 296 (1998) 183.
- [131] I.U.P.A.C “Definitions, terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry”, part. I of Appendix II, (D. H. Everett) *Pure Appl. Chem.* 31, 579 (1972).
- [132] I.U.P.A.C “Terminology in Heterogeneous Catalysis”, part. II of Appendix II, (R. L. Burwell, Jr.) *Pure Appl. Chem.*, 45, (1976) 71.
- [133] D. H. Everett, “Thermochimie” (Ed. M. Lafitte), (Colloques Internationaux de centre National de la Recherche Scientifique, N° 201, Marseille), P. 54, C. N. R. S., Paris, (1972).
- [134] F. Trifiro, A. Vaccari, *Comprehen. Supramol. Chem.* 7 (1996) 25.
- [135] G. Fornasari, M. Gazzano, D. Matteuzzi, F. Trifirò, A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.* 10 (1995) 69.
- [136] F.M.P.R. van Laar, D.E. De Vos, F. Pierard, A. Kirsch-De Mesmaeker, L. Fiermans, P. A. Jacobs; *J. Catal.* 197, (2001) 139-150.
- [137] J. Lopez, R. Jacquot, and F. Figueras, *Proc. Int. Cong. Catalysis, Granada 2000; Stud. Surf. Sci. Catal.* 130A (2000) 491.
- [138] O. Marino, G. Mascolo, in D. Dollimore (Editor), *Proc. 2nd Europ. Symp. Thermal Analysis*, Heyden, London, (1981) 391.
- [139] N. N. das, S. C. Srivastava, *Bull. Mater. Sci.* 25 (4) (2002) 283-289.
- [140] J.C. Villegas, O.H. Giraldo, K. Laubernds, S.L. Suib, *Inorg. Chem.* 42 (18) (2003) 5621.
- [141] J. Palomeque, J. M. Clacens, F. Figueras, *J. Catal.* 211 (2002) 103-108.
- [142] Y. Chen , J. L. Reymond.; *Tetrahedr. Lett.* 36 (23) (1995) 4015-4018
- [143] K. Kaneda, T. Yamashita, *Tetrahedr. Lett.* 37 (26) (1996) 4555.

IV.1.- ANTECEDENTES

La oxidación selectiva de olefinas mediante catalizadores heterogéneos, ha adquirido una gran importancia dentro de los procesos de obtención de productos de interés industrial como los epóxidos y aldehídos [1, 2].

Al abordar el proceso de oxidación selectiva de olefinas para obtener o bien el epóxido o bien el aldehído, se puede plantear llevarlo a cabo tanto en fase gas, empleando aire como oxidante, o bien en fase líquida empleando el método de la clorhidrina o bien mediante la utilización de peróxidos o perácidos orgánicos, así como mediante el empleo de agua oxigenada como oxidante [3-5]. En la parte anterior hemos estudiado la epoxidación de óxido de estireno en fase líquida utilizando materiales tipo hidrotalcita como catalizadores heterogéneos y el agua oxigena como oxidante [6].

Otra alternativa, que puede ser incluso más interesante que la oxidación con agua oxigenada, es la oxidación con aire. Es evidente que el mejor oxidante desde un punto de vista económico es el aire. No obstante, es bien conocido que la oxidación selectiva de olefinas en fase gas, empleando aire u oxígeno como oxidante, es un proceso de gran dificultad tecnológica, ya que termodinámicamente los productos más favorecidos son el CO₂ y el agua producidos ambos por oxidación total o parcial de la olefina.

En realidad el proceso de la epoxidación en fase gas es tan complejo que el único proceso aplicado a nivel industrial consiste en la oxidación selectiva de etileno para obtener el óxido de etileno ya descubierto por Lefort en el año 1931 [7]. Tradicionalmente los catalizadores empleados para este proceso consisten en catalizadores de plata en soportes de baja área como el corindón [8-20]. Esta reacción es uno de los procesos petroquímicos más importantes, debido a la importancia del óxido del etileno como intermedio químico en la industria [21, 22].

Actualmente se tiene un buen conocimiento del mecanismo de reacción implicado [12], observándose que la adición de diferentes promotores alcalinos del tipo Na, K y Cs, así como la de compuestos halogenados derivados del metano modifican de una forma importante la selectividad hacia la formación del epóxido.

En la epoxidación de otras olefinas para la obtención del epóxido, únicamente procesos en fase líquida y empleando oxidantes del tipo peróxidos, peróxidos orgánicos o el método de la clorhidrina presentan suficiente actividad y selectividad para su uso comercial. No obstante la obtención de otros epóxidos resulta más compleja obteniéndose una baja selectividad.

Recientemente, en la oxidación en fase gas de olefinas diferentes al etileno, como puede ser el estireno, se está investigando el efecto que tiene la adsorción e interacción del oxígeno, sobre diferentes caras cristalinas de plata, en la actividad y selectividad hacia el epóxido [8-10]. Estos estudios han sido desarrollados utilizando principalmente monocristales y técnicas de alto vacío, observándose que las de diferentes caras cristalinas de las fases activas metálicas juegan un papel determinante tanto en la actividad como en la selectividad del catalizador.

No obstante, Zimmerman et al. [3] han empleado también catalizadores de plata para la preparación del óxido de estireno en fase gas. Recientemente, se han estudiado nuevas formulaciones de catalizadores en la epoxidación de estireno a base de silicatos cristalinos que contienen titanio [23] o cobre [24].

Por otra parte, en los últimos años se está estudiando de una forma intensa la síntesis de nanopartículas metálicas con diferentes morfologías (nanofilamentos, nanodiscos, nanocubos, etc.) [25]. De la amplia gama de las ciencias de los materiales, se destacan los denominados materiales de nanofase, que corresponden al campo de nanotecnología [26]. La gama de las nanopartículas metálicas presenta un gran rango de aplicación en una variedad de áreas, incluido electrónica, óptica, ciencia de materiales y catálisis. Las nanopartículas son materiales con un tamaño de grano menor de los 100nm. Actualmente, hay un gran interés en los efectos ópticos y electrónicos proporcionados por las nanopartículas metálicas en la escala de 1-10 nm pues el camino libre de un electrón en un metal es de 1-10 nm, pudiendo tener importantes aplicaciones para la microelectrónica y la óptica [27-36]. Sin embargo, también es conocido que las nanopartículas metálicas presentan propiedades electrónicas muy diferentes a las de las partículas metálicas macroscópicas, presentando con ello propiedades catalíticas muy diferenciadas [37]. Las nanopartículas metálicas con control de forma pueden tener estructuras y características perceptiblemente diferentes de esos materiales convencionales [38]. Este acercamiento puede ayudar a entender el efecto de los planos

cristalinos en la reactividad química [39]. Las nanopartículas orientadas se podrían también ampliar al uso industrial para obtener muchos productos químicos de gran utilidad. En este aspecto, los catalizadores obtenidos de las nanopartículas de plata parecen ser particularmente interesantes para estudiar la oxidación selectiva de olefinas con oxígeno como oxidante como ya se ha demostrado que la plata es un catalizador selectivo para la epoxidación de las olefinas [40].

Por otra parte, es bien sabido que la actividad y la selectividad de los catalizadores son fuertemente dependientes en su estructura del tamaño, de la forma y de la superficie, así como en su composición tanto en el conjunto de la nanopartícula como en su superficie [41]. La síntesis de nanopartículas con morfología controlada puede abrir nuevas oportunidades para la catálisis heterogénea.

En la literatura, se pueden observar diferentes métodos para la síntesis de nanopartículas. Los métodos comunes para el control del tamaño utilizan agentes protectores, como polímeros, la introducción de un dopante, moldes inorgánicos como por ejemplo alúmina porosa [42], matrices poliméricas basadas en copolímeros [43] membranas de policarbonato, nanotubos de carbono y mezclas inversas [44], etc.

Recientemente, se ha observado cómo las nanopartículas metálicas de plata se pueden obtener por reducción de nitratos de plata con etilenglicol en presencia de poli(vinilpirrolidona) (PVP), denominándose proceso poliol [45-48]. El PVP se emplea como agente protector de las partículas formadas durante la síntesis, mientras que el etilenglicol es el agente reductor de los iones de la plata [39]. En algunos estudios se ha observado, que el grado de polimerización de PVP (la media “average number” de la unidades monoméricas en una molécula de PVP) presenta un papel muy importante en la determinación de la morfología de las nanopartículas de la plata obtenidas [40]. Por otra parte, hay que saber que la actividad y la selectividad de los catalizadores de nanopartículas dependen del tamaño, la forma, el volumen, la estructura superficial y la composición superficial [43]

En esta tesis doctoral, hemos empezado el estudio de síntesis y caracterización de nanopartículas de plata, así como su comparación con catalizadores de plata convencionales en la reacción de oxidación de óxido de estireno. Este trabajo está siendo desarrollado

actualmente con otro estudiante de doctorado y es por ello que únicamente presentaremos algunos resultados iniciales en este campo pero que indican una notable mejora de estos catalizadores a base de nanopartículas de plata con morfologías controladas, respecto a los catalizadores convencionales. Previendo con ello, que el estudio de nuevas morfologías de nanopartículas metálicas con morfología controlada puede representar en un futuro próximo importantes avances en la catálisis heterogénea.

Entre los catalizadores que presentamos en este trabajo se encuentra la síntesis de nanofilamentos de plata y nanopoliedros soportados en corindón y en óxido de magnesio, así como el efecto de agentes dopantes alcalinos en la reacción de epoxidación de estireno en fase gas empleando oxígeno como agente oxidante.

IV.2.- PARTE EXPERIMENTAL

IV.2.1.- Preparación de los catalizadores

Se han sintetizado dos grupos de catalizadores de plata según del proceso de preparación. Los catalizadores del primer grupo se han obtenido mediante el método de impregnación a volumen mínimo de diferentes soportes como el MgO y la α -alúmina, con una solución de nitratos de plata (Aldrich) disuelta en tolueno. La cantidad de metal incorporada en este tipo de catalizadores oscila entre el 17% y 40% en peso de metal en el catalizador final. Después de la impregnación, los catalizadores han sido secados en la estufa a 393 K durante 18h y reducidos *in situ* con un flujo de H₂ a 623 K durante 3h. Estos catalizadores también han sido dopados con distintas cantidades de NaOH, mediante impregnación con una disolución acuosa de dicha base.

La nomenclatura utilizada para nombrarlos está en la tabla IV.1 siguiente:

Tabla IV.1: catalizadores de plata preparadores por el método de impregnación

Catalizador	Composición		
	Ag (%)	NaOH (%)	Soporte
Ag0	17	-	α -Al ₂ O ₃
Ag1	17	4,3	α -Al ₂ O ₃
Ag2	17	6	α -Al ₂ O ₃
Ag3	17	-	MgO
Ag4	40	-	MgO
Ag5	40	4,3	MgO
Ag6	40	10	MgO

El segundo grupo de catalizadores se ha preparado mediante la impregnación del soporte, en este caso ha sido el corindón (α -Al₂O₃), con 11% de una solución de las nanopartículas de plata. Se ha escogido en este caso el corindón como soporte, ya que debido a sus propiedades químicas y texturales podemos considerarlo como un soporte relativamente inerte, y con ello estudiar únicamente el efecto del tamaño y la morfología de las nanopartículas de plata en la reacción de oxidación selectiva de estireno. Para ello, en primer

lugar, se sintetizan las nanopartículas mediante el proceso poliol. El método seguido para la síntesis de las nanopartículas es el siguiente: a una solución 50 ml de etilenglicol, se añade simultáneamente 30 ml de una solución de etilenglicol conteniendo nitratos de plata AgNO_3 (0.25 M, Aldrich) y una solución de 30 ml de etilenglicol que contiene PVP (0.375 M, peso molecular $\approx 40,000$, Aldrich). La disolución obtenida se mantiene a una temperatura de 433 K en agitación constante y a reflujo durante 45 min. La disolución resultante que contiene las nanopartículas de plata se centrifuga para separarlas del resto de la disolución (4000 rpm durante 20 minutos) y se lava varias veces utilizando un proceso de adición de acetona y centrifugación, hasta obtener las nanopartículas libres del etilenglicol. Las nanopartículas obtenidas, se dispersan en acetona para una posterior impregnación del soporte con éstas. Con este método se han obtenido diferentes nanopartículas de plata empleando diferentes relaciones molares de PVP/ AgNO_3 de 1,5 y 3. Después y mediante el método de impregnación se preparan catalizadores de nanopartículas de plata que contienen un porcentaje de 11% de plata sobre corindón. Después de la impregnación, los catalizadores obtenidos se han secado en la estufa durante 24 horas a 393 K y se han reducido *in situ* con un flujo de H_2 a 623 K durante 3 horas. Los materiales han sido caracterizados mediante diferentes técnicas DRX, SEM, TEM, y TPR.

La actividad catalítica fue realizada en un reactor continuo provisto de un sistema de control de la temperatura. Una mezcla de O_2 -Ar fue alimentada al reactor mediante reguladores máscicos de flujo, usando un caudal total entre 100-300 ml/min. El estireno fue introducido en el reactor mediante una microbomba de pistón que ha impulsado un caudal entre 0,08-0,5 ml/h. Las temperaturas de la reacción estudiadas han estado en el rango de 523-623 K, utilizándose 1,0 g de catalizador reducido.

Los productos obtenidos han sido analizados con un cromatógrafo de gases SHIMADZU GC-17, por medió de una columna capilar ULTRA 2, empleando un detector FID y detector de masas. Se ha estudiado la vida activa del catalizador realizando diferentes experimentos durante más de una semana, no detectándose signos de desactivación.

IV.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.3.1.- Caracterización de los materiales

IV.3.1.1.- Caracterización de las nanopartículas

En algunos trabajos anteriores, se ha demostrado que las morfologías de las nanopartículas de plata preparadas por el proceso de poliol depende mucho de las condiciones experimentales tales como la relación molar entre el PVP y AgNO_3 [38]. Se puede obtener diferentes morfologías de las nanopartículas, entre ellas nanofilamentos (NF) y nanopoliedros (NP) con una relación molar PVP/ AgNO_3 entre 1.5 y 3, respectivamente.

Durante la síntesis de los nanofilamentos de plata a 433 K mediante el proceso poliol (mencionada en la sección experimental), se observa un cambio de color de la mezcla de un color claro a un color amarillo, después con el tiempo pasa a un color marrón rojizo y finalmente a un color gris. Esta gradación de color indica la formación de nanopartículas de diferente tamaño y diferente morfología producidas por la reducción del nitrato de plata con el etilenglicol a alta temperatura. El crecimiento de las partículas de plata durante el proceso poliol ha sido seguido por TEM.

La figura IV.1 indica la evolución de las partículas de plata a las nano-estructuras que tienen diversas morfologías. Las partículas iniciales (solución amarilla), tenían tamaños aproximadamente de 8-50 nm (Figura IV.1a). Después de la formación de las partículas iniciales, éstas tienden a entrar en contacto formando cadenas (solución marrón rojiza) para posteriormente formarse nanofilamentos (Figuras IV.1b-c). Dependiendo de la relación PVP/Ag se pueden obtener los nanofilamentos o los nanopoliedros. Tanto los nanopoliedros como los nanofilamentos se separan de la disolución de etilenglicol mediante centrifugación.

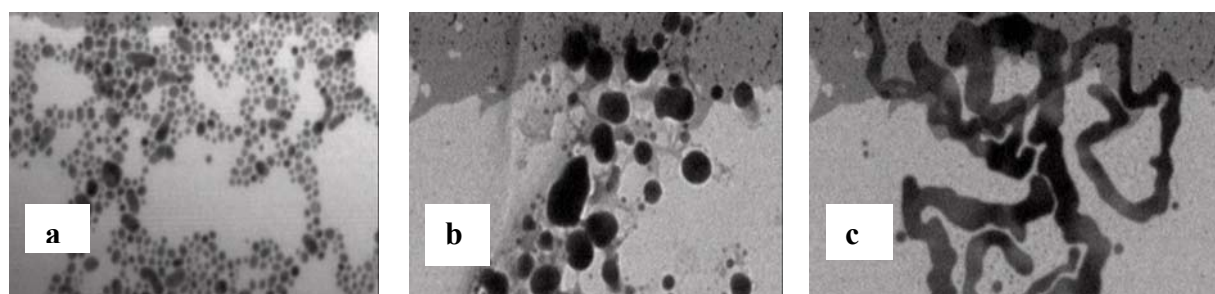


Figura IV.1: TEM de la evolución de las partículas de plata con el tiempo (a) 15 min, (b) 20 min (c) 25min

La figura IV.2 muestra el difractograma de rayos X de los nanofilamentos y los nanopoliedros. En el difractograma no se ha observado ninguna impureza de tipo Ag_2O y AgNO_3 . Los planos de difracción de las nanopartículas son (111), (200), (220), (311), (222), (400), (311) y (420) que son característicos de la estructura cúbica centrada en las caras de la plata. La intensidad entre los picos (111) y (200) es de 4,5 y 2,5 para los nanofilamentos y los nanopoliedros, respectivamente. En el caso de los nanofilamentos, esta intensidad es mayor que la intensidad de la ficha estándar (JCPDS) que es de 2,5, indicando que los nanofilamentos se orientan preferentemente en las caras (111).

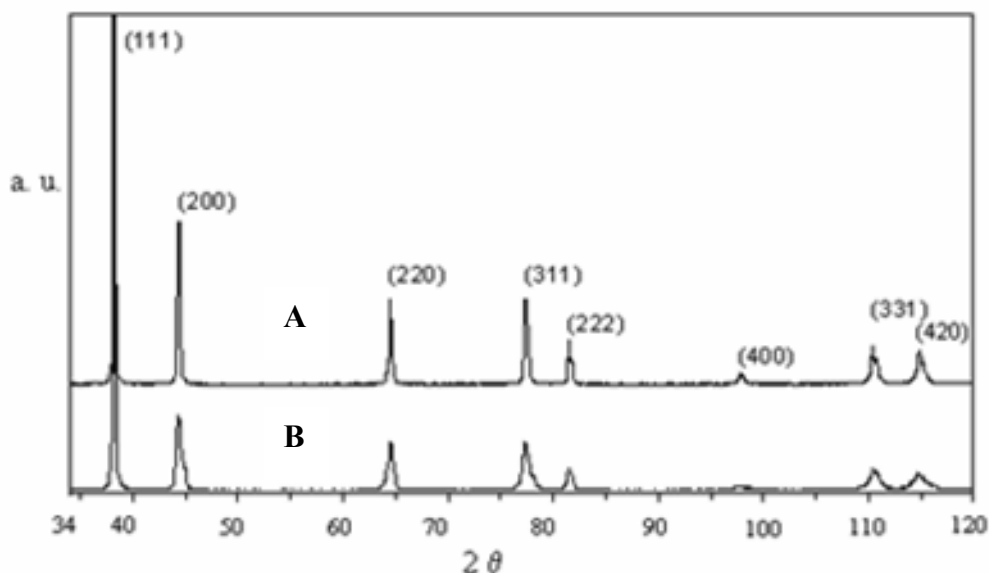


Figura IV.2: Difractogramas de rayos X de las nanopartículas de plata: (A) los nanofilamentos y los nanopoliedros (B).

IV.3.1.2.- Caracterización de los catalizadores de impregnación

En las figuras IV.3 y IV.4 se observan los difractogramas de rayos X de los catalizadores de plata soportados en α -Al₂O₃ (Ag1) o MgO (Ag5), dopados con 4.3 % de NaOH. La figura IV.3 muestra el difractograma del catalizador Ag1, donde se observa los picos de difracción del corindón, del nitrato de sodio y de la plata metálica. La figura IV.4 muestra el catalizador Ag5 soportado en MgO con 40% de Ag y dopado con 4,3% de NaOH. Los picos de difracción detectados son de óxido de magnesio, del óxido de plata Ag₂O y de nitrato de sodio.

Es importante destacar que durante el proceso de secado del catalizador soportado en corindón se produce la formación de plata metálica no observándose este efecto cuando el soporte es magnesia. Esto puede ser debido a una fuerte interacción de la plata con la magnesia. Después de la reducción los picos detectados para ambos catalizadores son el del soporte correspondiente y el de la plata metálica.

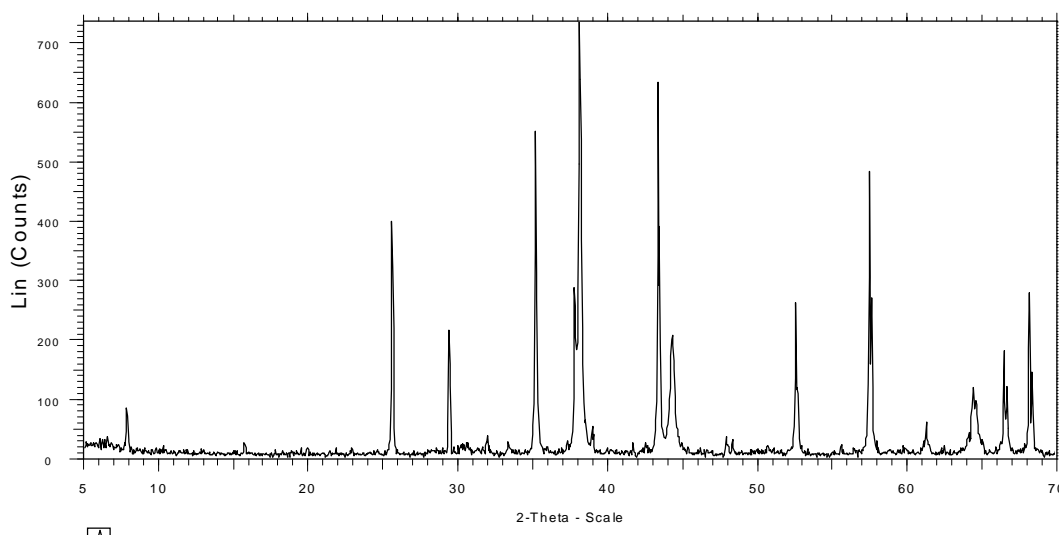


Figura IV.3: Difractograma de rayos X del catalizador Ag1 (17% Ag/ 4,3% NaOH/ α -Al₂O₃).

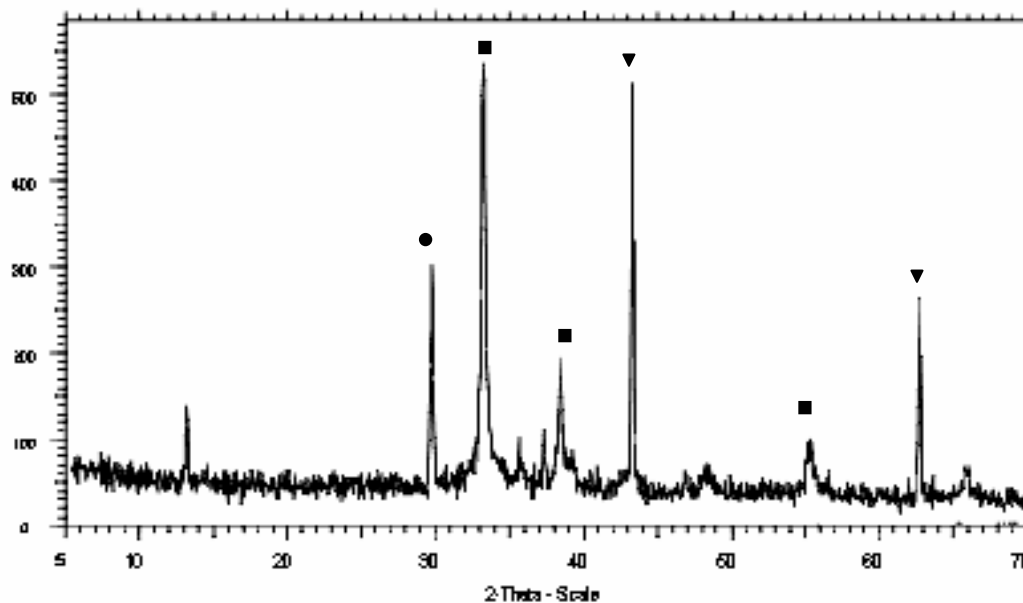


Figura IV.4: Difractograma de rayos X del catalizador Ag5 (40% Ag/ 4,3% NaOH/MgO) (▼MgO, ■ Ag₂O, ● NaNO₃)

No obstante la morfología de la fase metálica obtenida con ambos soportes es muy diferente. Este hecho se puede observar en la figura IV.3 donde se muestra el SEM de ambos catalizadores. Para el catalizador de corindón Ag1 (Figura IV.5 b) se observan partículas metálicas de plata de tamaño entre 200 y 1000 nm, en cambio para el catalizador de magnesia Ag5 (Figura IV.5 a) se observa la formación de nanofilamentos irregulares de plata de grosor entre 100 y 500 nm y de longitud mayores de 10 micras.

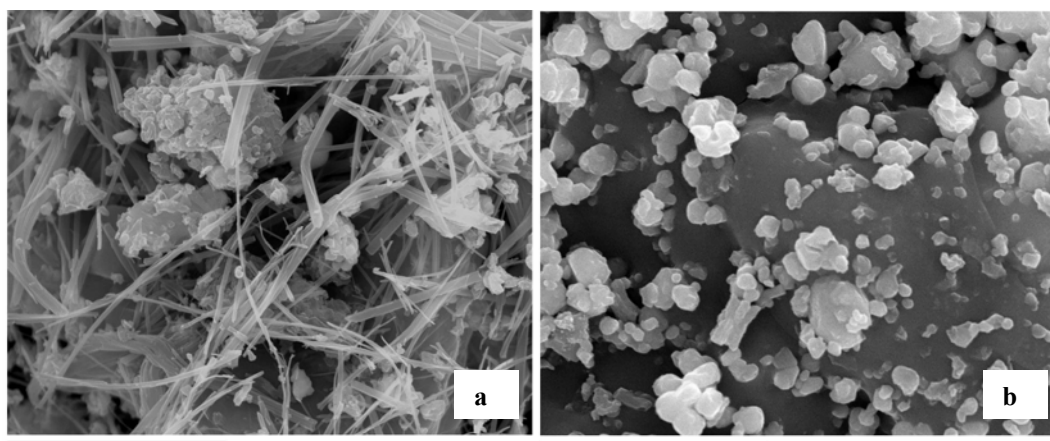


Figura IV.5: SEM de los catalizadores de plata impregnados (a) 40% Ag/ 4,3% NaOH/MgO y (b) 17% Ag/ 4,3% NaOH/ α -Al₂O₃

Se ha estudiado la reducibilidad de dos catalizadores de plata por el método de reducción a temperatura programada (TPR), con el objetivo de identificar cualquier diferencia eventual entre estos materiales. La figura IV.6 muestra los perfiles de temperatura de los catalizadores estudiados Ag1 (17% Ag/4,3% NaOH/ α -Al₂O₃) y otro catalizador como referencia que es Ag0 (17%Ag/ α -Al₂O₃) sin dopante. La temperatura de reducción es relativamente alta (entre 673-873 K) para ambos catalizadores. El perfil de temperatura del catalizador Ag0 presenta un segundo pico a alta temperatura (873 K), pero con menos intensidad. En estudios previos, se ha demostrado que el primer pico esta atribuido al oxígeno sub-superficial (O_β) [49-54], mientras que el segundo pico esta atribuido a un oxígeno atómico superficial fuertemente quimisorbido (O_γ) [52, 55-57]. Sin embargo, el catalizador Ag1 presenta una señal más intensa respecto a aquella del catalizador no dopado Ag0, indicando que la adición de agente dopante (NaOH) aumenta la señal de la reducibilidad de la plata, indicándonos con ello una mayor cantidad de plata en estado oxidado. No obstante, el efecto de este tipo de promotores sobre la fase activa del catalizador es aún objeto de una fuerte controversia.

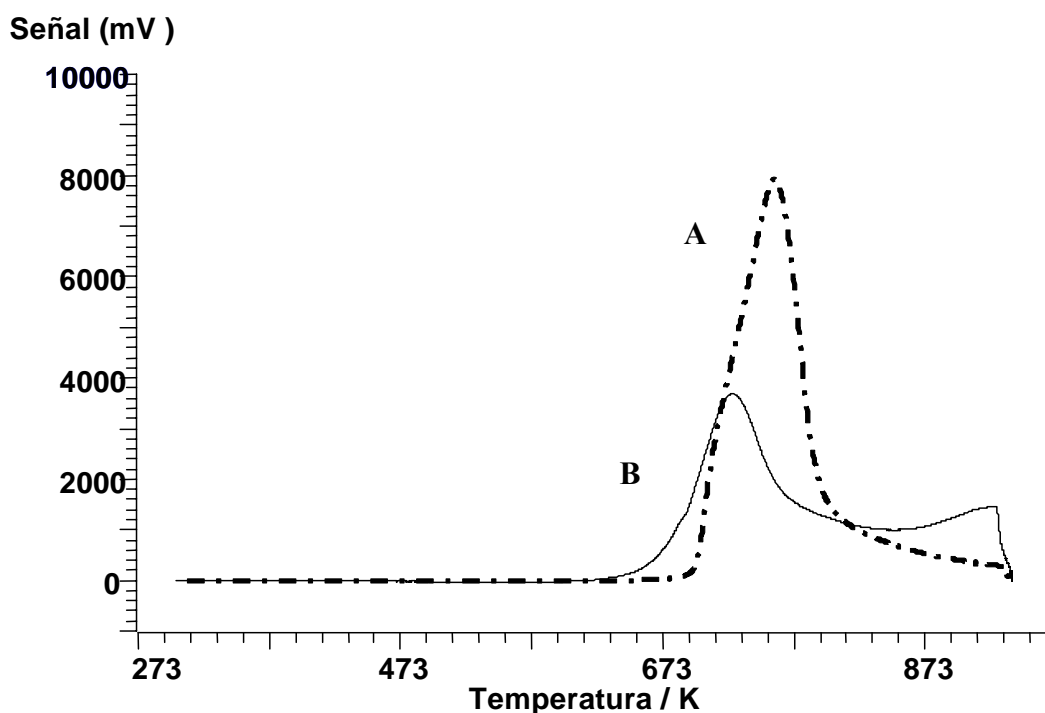


Figura IV.6: TPR de las muestras de Ag0 (B) y Ag1 (A)

IV.3.1.3.- Caracterización de los catalizadores de nanopartículas

Se han preparado catalizadores con 11% de nanofilamentos de plata (NF) y 11% de nanopoliedros de plata (NP) soportados en corindón. Los nanofilamentos tienen un diámetro del orden de 150 nm. Durante la reacción y debido al aumento de la relación molar entre PVP/AgNO₃ de 1,5 a 3, se obtienen los nanofilamentos como producto mayoritario.

La figura IV.7 muestra el SEM del catalizador 11%Ag^(NF)/α-Al₂O₃ preparado con 11% en peso de nanofilamentos de plata soportado en α-Al₂O₃ (Figura IV.7a) y el catalizador 11%Ag^(NP)/α-Al₂O₃ obtenido con 11% en peso de las nanopoliedros soportados en α-Al₂O₃ (Figura IV.7b).

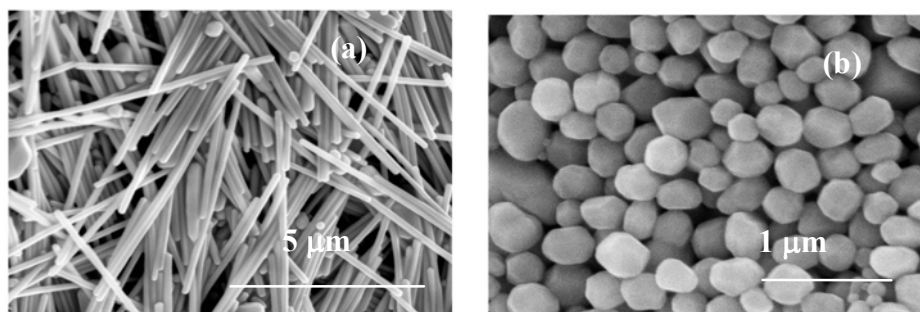


Figura IV.7: SEM de los catalizadores de las nanopartículas (a) 11%Ag(NF)/α-Al₂O₃ y (b) 11%Ag(NP)/α-Al₂O₃

Se ha estudiado el tipo de oxígenos presentes en las nanopartículas de plata mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR). Para ello se han pretratado los catalizadores de nanopartículas de plata a diferentes temperaturas (523, 573 y 623 K) en presencia de oxígeno, para posteriormente realizar el TPR. La figura IV.8 muestra el perfil de la reducibilidad del catalizador 11%Ag^(NF)/α-Al₂O₃ determinada mediante el método de reducción a temperatura programada (TPR). Esta figura muestra la existencia de los dos picos relacionados con la presencia de dos tipos de oxígeno (O_β) y (O_γ) con distinta intensidad en función de la temperatura de pretratamiento. La intensidad de la señal de las especies de O_β disminuye al aumentar la temperatura del pretratamiento, mientras que se ha notado un aumento en la señal de las especies de O_γ al aumentar la temperatura de pretratamiento y que

no coincide con la disminución de la señal de O_{β} . Este efecto indica que las especies de O_{γ} se forman a más altas temperaturas respecto a las especies de O_{β} [50].

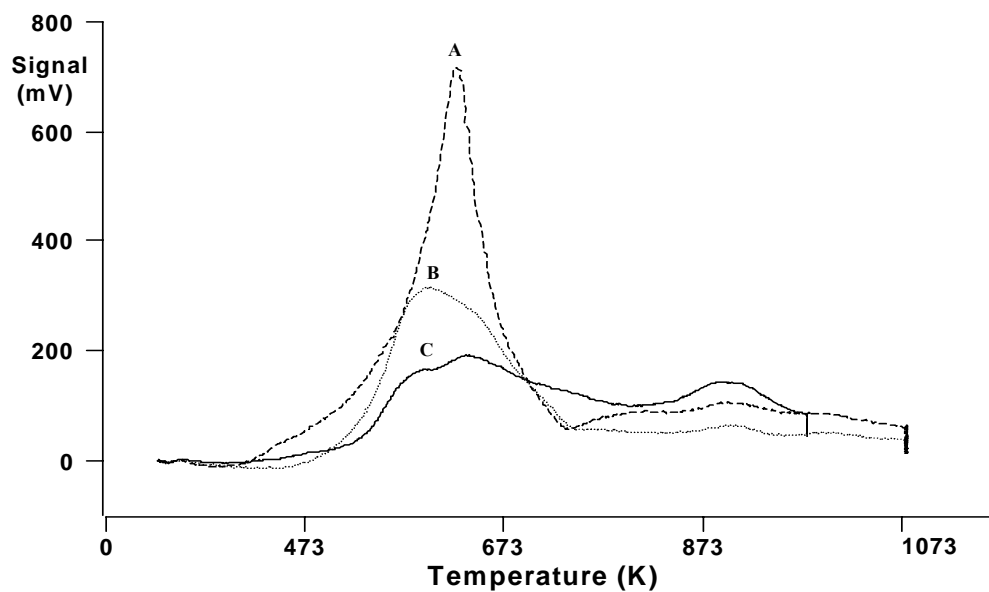


Figure IV.8: TPR de catalizador de nanofilamentos (11%Ag(NF)/ α -Al₂O₃) a diferentes temperaturas de pretratamiento (A= 523 K, B= 573 K, C = 623 K).

IV.3.2.- Actividad Catalítica

IV.3.2.1.- Catalizadores de impregnación

Se ha estudiado la actividad catalítica de dos grupos de catalizadores de plata preparados mediante el método de impregnación en dos soportes corindón y MgO. La reacción se ha llevado a cabo en fase gaseosa en un reactor continuo y en presencia de 1,0 g del catalizador reducido. Los resultados obtenidos muestran que tanto la actividad como la selectividad de los catalizadores dependen en gran medida del soporte utilizado, del porcentaje de NaOH añadida y de la temperatura de reacción.

Los catalizadores no dopados con hidróxido de sodio y soportados en corindón presentan una actividad inferior a los soportados en MgO, necesitando temperaturas de reacción superiores a 600 K para obtener conversiones apreciables.

La figura IV.9 muestra la actividad catalítica del catalizador Ag₀ (17% Ag/ α -Al₂O₃) en la reacción de oxidación selectiva del estireno trabajando a un rango de temperaturas de 548 K a 598 K y a presión atmosférica. Este catalizador ha sido menos activo con una baja conversión del estireno (<50 %) incluso para temperaturas de 598K. Los productos mayoritarios a alta temperatura son los productos de combustión obteniéndose también pequeñas cantidades de fenilacetaldehído y óxido de estireno (5% y 2%, respectivamente). Al disminuir la temperatura de reacción hasta 548 K la conversión disminuye drásticamente hasta un 3%, haciéndose más selectivo hacia el fenilacetaldehído (50%) y el óxido de estireno (30%), obteniéndose también una importante cantidad de productos de combustión total y trazas de benzaldehído.

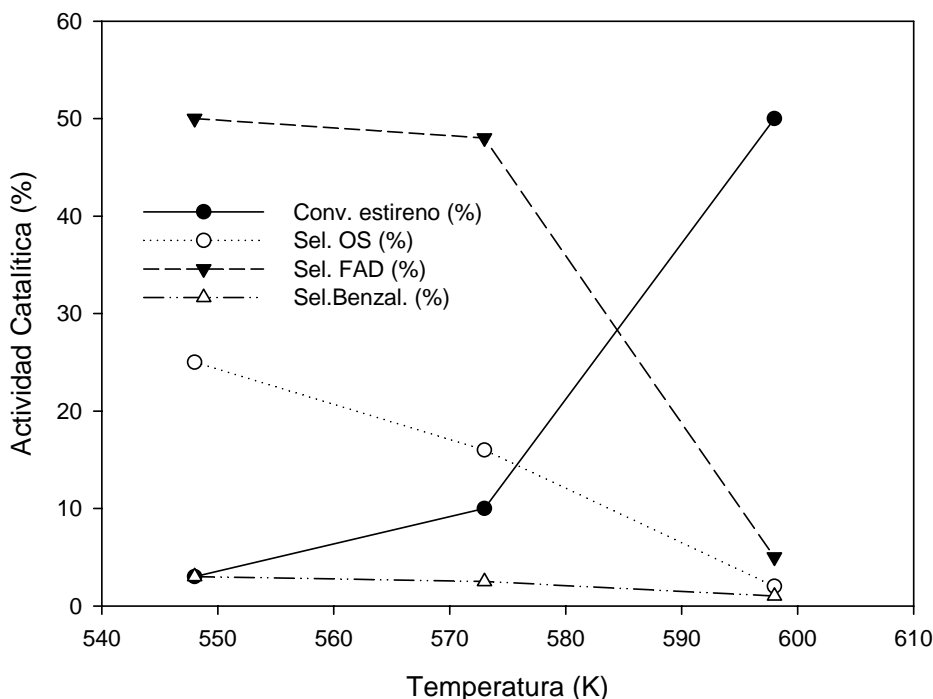


Figura IV.9: Actividad catalítica del catalizador Ag0 (17% Ag / α -Al₂O₃)

También se ha estudiado el efecto de la actividad y selectividad para los catalizadores de plata en corindón dopados con hidróxido de sodio (4.3% y 6% en peso). Las figuras IV.10 y IV.11 muestran los resultados obtenidos en la presencia de los catalizadores Ag1 y Ag2, respectivamente. El producto mayoritario obtenido para estos catalizadores de plata soportado en corindón y dopados por NaOH es el óxido de estireno detectándose también fenilacetaldehído pero de una forma minoritaria (<25%). Es importante destacar que para el catalizador con un menor contenido en NaOH experimenta una mayor actividad que el catalizador no dopado. Este hecho se podría relacionar con los resultados de TPR observándose una mayor señal del pico de reducción para este catalizador respecto al no dopado. Al aumentar el contenido en NaOH (catalizador Ag2), se observa un descenso en la actividad catalítica. Este efecto puede ser debido a un mayor recubrimiento de la plata (tanto metálica como reducida) por el NaOH haciendo inaccesible los centros activos del catalizador a las moléculas de reactivos (estireno y oxígeno). Los productos mayoritarios para el catalizador Ag2 también son el óxido de estireno y el fenilacetaldehído. Para temperaturas de reacción elevadas también se observa la reacción de combustión total obteniéndose agua y CO₂.

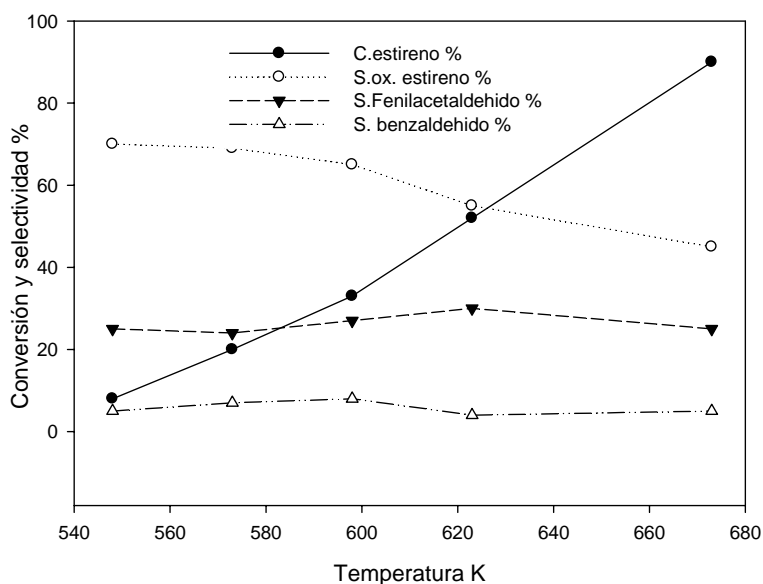


Figura IV.10: Actividad catalítica del catalizador Ag1 (17% Ag-4,3% NaOH/ α -Al₂O₃).

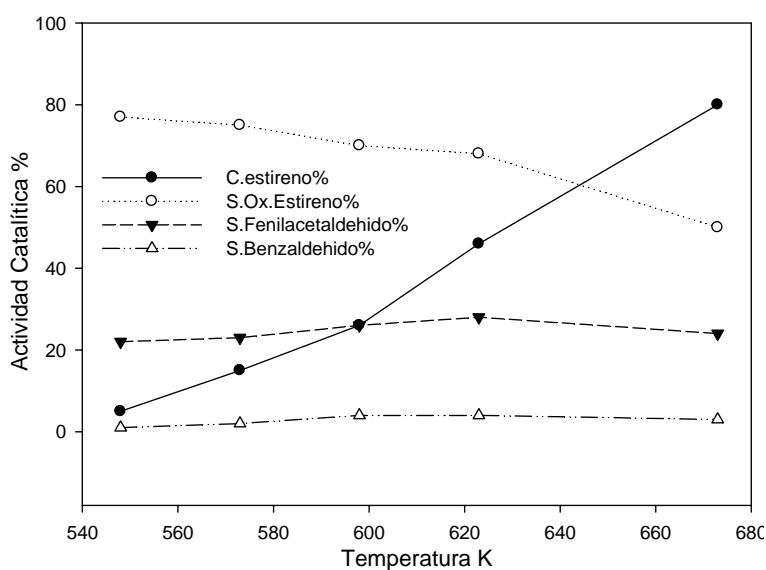


Figura IV.11: Actividad catalítica del catalizador Ag2 (17% Ag-6% NaOH/ α -Al₂O₃)

Por consiguiente como hemos podido observar, para estos catalizadores de plata soportada en corindón, la adición de sodio desempeña un papel importante al aumentar ligeramente la actividad de los catalizadores, así como un importante aumento en la selectividad hacia el óxido de estireno y el fenilacetaldehído, evitándose de forma parcial la formación de productos de combustión total.

De igual forma a la observada para los catalizadores soportados en corindón se ha estudiado la actividad catalítica de diferentes catalizadores de plata soportados en MgO. Estos catalizadores presentan una actividad superior respecto a los catalizadores soportados en corindón. También se ha estudiado el efecto de la adición de NaOH como agente dopante sobre la actividad catalítica y la selectividad de estos catalizadores.

Las figuras IV.12 y IV.13 muestran los resultados obtenidos en presencia de catalizadores soportados en MgO, sin agente dopante, Ag3 y Ag4 en los que se ha modificado la carga metálica de plata conteniendo un 17% y un 40% de plata, respectivamente. El catalizador Ag3 presenta una actividad más alta respecto al catalizador soportado en corindón (Ag0) que contiene la misma carga metálica. Al aumentar el contenido en plata hasta el 40% se produce un aumento en la actividad catalítica. El producto mayoritario para los dos catalizadores de plata soportada en óxido de magnesio ha sido el fenilacetaldehído, obteniéndose también el óxido de estireno como producto minoritario (principalmente a altas temperaturas de reacción). El distinto comportamiento catalítico referente a la selectividad hacia el fenilacetaldehído de los catalizadores soportados en MgO respecto a los catalizadores soportados en corindón puede ser atribuido al mayor carácter básico del soporte produciéndose la reacción de isomerización del óxido de estireno al fenilacetaldehído.

También para estos catalizadores de plata soportados en MgO se ha estudiado el efecto del dopante añadiendo distintas cantidades de NaOH. Las figuras IV.14 y IV.15 muestran los resultados obtenidos en presencia de Ag5 y Ag6 que contienen un 40% de Ag y han sido dopados con 4,3% y 10% NaOH, respectivamente. Al igual que los catalizadores de corindón, la adición de sodio desempeña un papel importante aumentando la actividad catalítica obteniendo mejores conversiones (superiores al 60%) a bajas temperaturas de reacción (alrededor de 473 K) manteniéndose una elevada selectividad en fenilacetaldehído (> 80%) y óxido de estireno (alrededor del 5%).

Al aumentar la cantidad de sodio hasta el 10% la actividad disminuye ligeramente. No obstante, la alta selectividad a productos de oxidación selectiva se mantiene. A elevadas temperaturas de reacción (>500K), el catalizador con menor cantidad de NaOH presenta una

ligera formación de productos de oxidación total. Este mismo efecto se observa para el catalizador con mayor contenido en NaOH pero a temperaturas de reacción superiores, obteniéndose también benzaldehído.

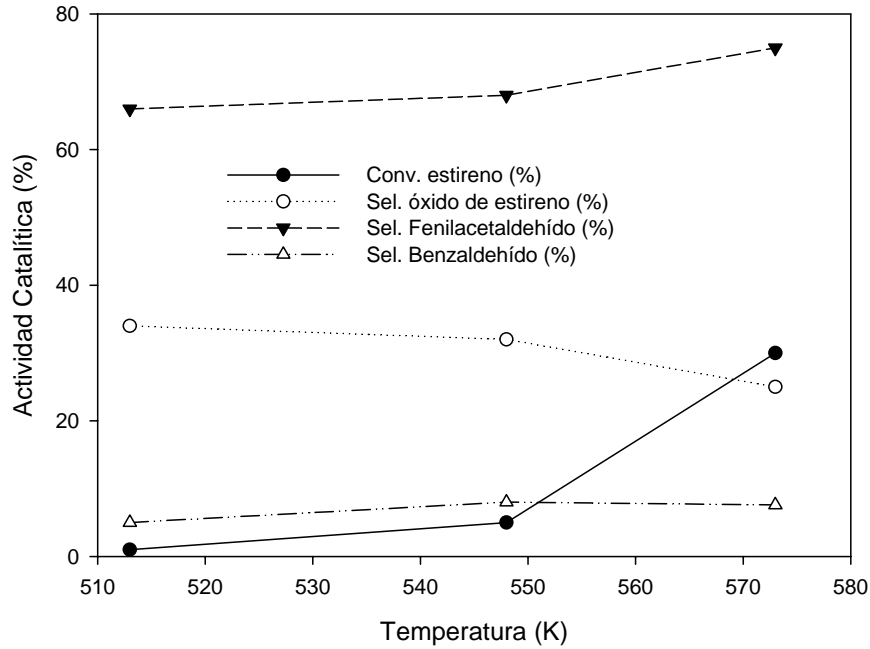


Figura IV.12: Actividad catalítica del catalizador Ag3 (17% Ag/MgO)

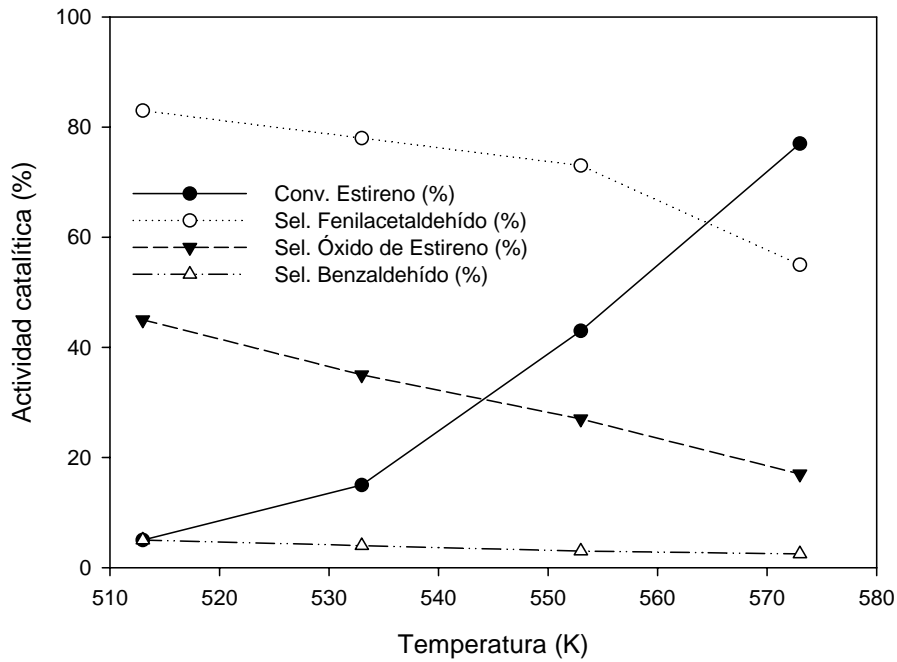


Figura IV.13: Actividad catalítica del catalizador Ag4 (40% Ag/MgO)

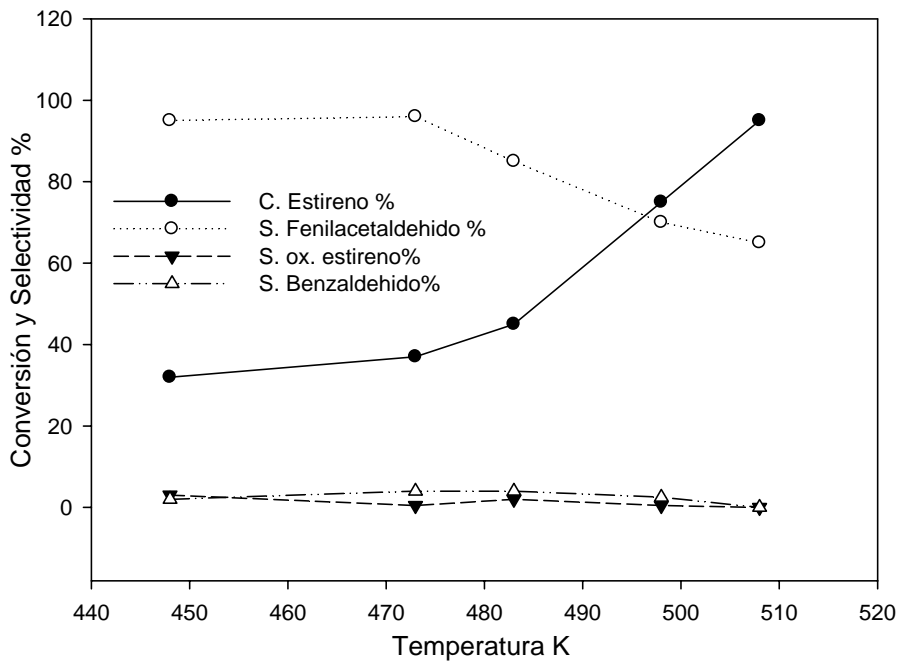


Figura IV.14: Actividad catalítica del catalizador Ag5 (40% Ag – 4,3% NaOH/ MgO)

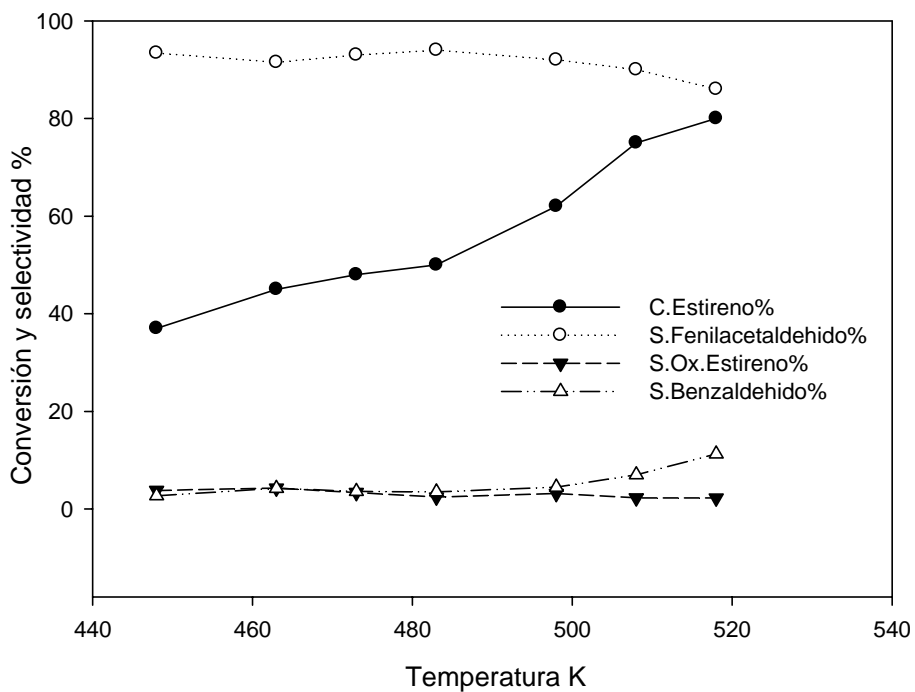


Figura IV.15: Actividad catalítica del catalizador Ag6 (40% Ag – 10% NaOH/ MgO).

IV.3.2.2.- Catalizadores de nanopartículas de plata con diferentes morfologías.

La oxidación selectiva del estireno se ha llevado a cabo también en el reactor continuo pero utilizando catalizadores de las nanopartículas de plata con morfologías controladas (nanofilamentos y nanopoliedros), soportadas en corindón. Se ha escogido una temperatura de reacción de 573 K y a presión atmosférica, para una mejor comparación con los catalizadores de plata en corindón sin morfología definida preparados mediante el proceso de impregnación con nitrato de plata. Los resultados obtenidos muestran que los productos principales de esta reacción con las nanopartículas de plata han sido el fenilacetaldehído y el óxido de estireno, no obteniéndose a esta temperatura de reacción productos de combustión total.

La tabla IV.2 muestra la actividad catalítica de las nanopartículas (nanofilamentos y nanopoliedros). Los dos catalizadores han mostrado una conversión de estireno parecida (57%). El catalizador de los nanofilamentos ($11\%Ag^{(NF)}/\alpha-Al_2O_3$) muestra a esta conversión una selectividad hacia los productos principales fenilacetaldehído y óxido de estireno alrededor del 57% y 43%, respectivamente, mientras que el catalizador formado por nanopoliedros ($11\%Ag^{(NP)}/\alpha-Al_2O_3$) muestra una selectividad hacia estos productos alrededor del 70% y 30%, respectivamente. Es importante destacar que para el catalizador de impregnación se ha obtenido una conversión alrededor del 5% detectándose a esta temperatura productos de combustión total.

Tabla IV.2: Actividad catalítica de las nanopartículas en la reacción de oxidación de estireno

Catalizador	Conversión Estireno (%)	Selectividad (%)	
		Fenilacetaldehído	Óxido de estireno
$17\%Ag/\alpha-Al_2O_3$	4.9	53.2	15.6
$11\%Ag^{(NF)}/\alpha-Al_2O_3$	57.6	57.5	42.5
$11\%Ag^{(NP)}/\alpha-Al_2O_3$	57.5	69.2	30.8

Este cambio tanto en la actividad como en la selectividad de los catalizadores de plata de nanofilamentos y nanopoliedros puede ser explicado por los resultados observados previamente por TPR. Para los catalizadores de las nanopartículas, la cantidad de las especies

de O_{β} y O_{γ} depende mucho de la temperatura de pretratamiento. Las especies de O_{β} se encuentran más a temperaturas bajas entre 523 – 573 K, mientras que esta cantidad disminuye con el aumento de la temperatura a 623 K. Sin embargo, a esta temperatura se ha observado un aumento en la cantidad de las especies O_{γ} . De estos resultados se puede concluir que las especies de O_{β} son los responsables de la actividad catalítica de estos catalizadores en esta reacción. Sin embargo la existencia de una gran cantidad de las especies de O_{γ} favorece la formación de los productos de combustión.

IV.4.- CONCLUSIONES

En esta parte, se ha estudiado la reacción de oxidación selectiva del estireno en fase gas utilizando aire como oxidante y empleando catalizadores de plata preparados por dos procesos diferentes: (1) método de impregnación y (2) formación de nanopartículas metálicas con morfologías controladas mediante su síntesis por el proceso poliol.

Referente a los catalizadores preparados por el método de impregnación se observa que el soporte juega un papel muy importante en esta reacción. Por ejemplo el producto mayoritario es el fenilacetaldehído cuando el soporte es MgO, mientras que de forma mayoritaria se obtiene el óxido de estireno para el corindón. Este hecho puede ser atribuido a la distinta basicidad del soporte que permite o no la reacción de isomerización del óxido de estireno transformándose en el aldehído. Otro hecho a destacar es que los catalizadores de Ag soportados en MgO presentan una mayor actividad y selectividad que los de corindón observándose una elevada conversión a temperaturas relativamente bajas (<500K). Este hecho podría ser atribuido a la diferente morfología que presenta la fase activa. Como ya se comentó en la sección de caracterización las partículas de plata en el corindón presentan una morfología nuclear mientras que en el MgO presentan una forma de filamentos. Otro aspecto a destacar es que la adición de hidróxido de sodio modifica las propiedades catalíticas de todos los catalizadores mejorando ligeramente su actividad y eliminando de forma parcial la reacción de oxidación total para dar H₂O.

En el caso de los catalizadores de las nanopartículas (nanofilamentos y nanopoliedros) se observa un comportamiento catalítico similar en la reacción de oxidación de estireno. Este comportamiento puede ser explicado a partir de la existencia de dos especies de oxígeno O_β y O_γ que su cantidad depende mucho de la temperatura de pretratamiento. Según los resultados de TPR, una cantidad mayor de las especies de O_β se encuentra a temperaturas bajas entre 523 – 573 K, mientras que esta cantidad disminuye con el aumento de la temperatura a 623 K. Sin embargo, a esta temperatura se aumenta la cantidad de las especies O_γ responsables de la formación de los productos de combustión. De estos resultados se puede concluir que las especies de O_β son los responsables de la actividad catalítica de estos catalizadores en esta reacción. Estos catalizadores de plata con morfologías controladas presentan, por tanto propiedades catalíticas muy interesantes que necesitarán de un estudio en mayor profundidad, que se está realizando con otro estudiante de doctorado en nuestro laboratorio.

Referencias

- [1] K. Yamaguchi, et al. *J. Org. Chem.* 64 (1999) 2966-2968.
- [2] W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *W. Ange; Chem., Int, Ed, Engl*, 27 (1988) 266.
- [3] D.S.Zimmerman, L. Charles, US. 2,992,238, 1961.
- [4] C. Cativiela, F. Figueras, J. M. Fraile; *Tetrahedron lett.* 36 (1995) 4125.
- [5] Q. Zhang, Y. Wang, S. Itsuki, T. Shishido, J. M. Cat. A: *Chemical* 188 (2002) 189-200.
- [6] I. Kirm, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. Sueiras, *Appl. Catal. A:* 272 (2004) 175-185.
- [7] T. E. Lefort, *Société Française de Catalyse Généralisée*, FR, 1931, 729 952.
- [8] S. Resbadt, D. Mayer, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., VCH Publishers: New York, 1988, Vol A10.
- [9] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed. , Wiley: New York 1994, Vol 9.
- [10] M. Rizkalla, U.S. patent, 1997, 5703001.
- [11] R. A. Van Santen, P. C. E. Kuipers, *Adv. Catal.* 35 (1987) 265.
- [12] R. B. Grant, R. M. Lambert, *J. Catal.* 92 (1985) 364.
- [13] S. A. Tan, R. B. Grant, R. M. Lambert, *J. Catal.* 100 (1986) 383.
- [14] A. Palermo, A. Husain, R. M. Lambert, *Catal. Lett.* 69 (2000) 175.
- [15] A. Palermo, A. Husain, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *J. Catal.*, 207 (2002) 331.
- [16] H. Kestenbaum, A. L. Oliveira, W. Schmidt, F. Schüth, W. Ehrfeld, K. Gebauer, H. Löwe, T. Richter, D. Lebiez, I. Untiedt, H. Züchner, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 710.
- [17] R. M. Lambert, R. L. Copley, A. Husain, M. S. Tikhov, *Chem. Comm.*, 2003, 1184
- [18] A. K. Santra, J. J. Cowell, R. M. Lambert, *Catal. Lett.* 67 (2000) 87.
- [19] J.J. Cowell, A. K. Santra, R. Lindsay, R. M. Lambert, A. Baraldi, A. Goldoni, *Surf. Sci.* 473 (1999) 1.
- [20] F. J. William, D. P. C. Bird, E. Ch. H. Sykes; A. K. Santra; R. M. Lambert, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 3824.
- [21] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1991.
- [22] *Ullmann's Encyclopedia of Industry Chemistry*, 5th ed., Vol. A11, VCH, 1988.
- [23] Li. Gang ; W. XiangshenG; Y. Haisheng; *App. Cat. A: General* 236(2000) 1-7.
- [24] L. Jiqing; L. Mengfei; L. Hao; *J. Catal.* 211 (2002) 552-555.
- [25] R. W. Siegel; *Ann. Rev. Mater. Sci.* 21 (1991) 559.

- [26] C. Park; J. Yoon; E. L. Thomas; *Polymer* 44 (2003) 6725-6760.
- [27] D. L. Feldheim; C. A. Foss; *Metal nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, Marcel Dekker: New York 2002
- [28] Y. Yin, Y. Lu, Y. Sun, Y. Xia, *Nano Letters* 2 (4) (2002) 427.
- [29] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks; Y. Xia; *Nano Letters*, 3 (7) 2003, 955.
- [30] Y. Sun, Y. Yin, B. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, *Chem Mater.* 14 (2002) 4736
- [31] Ch. W. Chen, T. Serizawa, M. Akashi, *Langmuir*, 15 (1999) 7998.
- [32] G. S. Métraux, Y. C. Cao, R. Jin, A. Ch. Mirdin, *Nano Letters*, 3(4) (2003) 519.
- [33] S. Malynych, H. Robuck, G. Chumanow, *Nano Letters*, 1(11) (2001) 647.
- [34] K. K. Caswell, C. M. Bender, C. J. Murphy, *Nano Letters*, 3(5) (2003) 667.
- [35] S. Chem, D.L. Carroll, *Nano Letters*, 2 (9) (2002)1003.
- [36] Y. Sun, Y. Xia, *Science*, 298 (2002) 2176.
- [37] G. A. Somorjai, Y. G. Borodko, *Catalysis letters*, 76 (1-2) (2001) 1.
- [38] R. J. Chimentao, I. Kirm, F. Medina, X. Rodríguez, J.E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre, *Chem. Comm.* 2004, 846-847.
- [39] M. Haruta, *J. Nanoparticle Res.* 2003, 5, 3-4.
- [40] Z. M. Hu, H. Nakai, H. Nakatsuji, *Surf. Sci.* 401 (1998) 371.
- [41] A. T. Bell, *Science*, 299 (2003)1688.
- [42] H. Bönemann, J. Hormes, U. Kreibig, in *Handbook of Surface and Interfaces of Materials*, H. S. Nalwa, Ed. (Academic Press, San diego, CA, 2001), pp 1-87
- [43] M. P. Pilene, *Langmuir*, 13 (1997) 3266-3276
- [44] M. Brust, D. Bethell, D. J. Shiffin, C. J. Kiely, *Adv. Mater.*, 9 (1995) 797.
- [45] M. P. Mallin, C. J. Murphy, *Nano Lett.*, 2 (2002) 1235.
- [46] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.*, 2 (2002) 165.
- [47] Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 4736.
- [48] F. Fivet, J. P. Lagier, M. Figlarz, *Mater. Res. Soc. Bull.*, 14 (1989) 29.
- [49] A. Nagy, G. Mestl, T. Rüle, G. Weinberg, R. Schlögl, *J. Catal.* 179 (1998) 548.
- [50] A. J. Nagy, G. Mestl, *Appl. Catal.* 188 (1999) 337.
- [51] A. J. Nagy, G. Mestl, R. Schlögl, *J. Catal.* 188 (1998) 58.
- [52] D. Herein, A. Nagy, H. Schubert, G. Weinberg, E. Kitzelmann, R. Schlögl, *Z. Phys. Chem.*, 197 (1996) 67.

- [53] A. J. Nagy, G. Mestl, D. Herein, G. Weinberg, E. Kitzelmann, R. Schlögl, *J. Catal.* 182 (1999) 417.
- [54] G. A. Somorjai, in “Introduction to Surface Chemistry and Catalysis.” Wiley, New York, 1994.
- [55] X. Bao, M. Muhler, T. Scedel-Niedrig, R. Schlögl, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 2249.
- [56] D. Kondarides, X.E. Verykios, *J. Catal.* 143 (1993) 481.
- [57] G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, J. B. Metson, *Appl. Surf. Sci.*, 214 (2003) 36.