

## **V. CONCLUSIONES.**

Debido a que cada apartado de discusión de resultados contiene sus conclusiones. En esta sección, se expondrán los aspectos más significativos y generales que presentan en común los precursores y catalizadores estudiados, dividiendo las conclusiones en las siguientes partes.

- 1) Preparación de precursores catalíticos de NiO y de sistemas mixtos de NiO-MgO.
- 2) Preparación de catalizadores de níquel y de níquel-magnesia.
- 3) Actividad catalítica en la hidrogenación de dinitrilos.
- 4) Conclusiones finales.

### **V.1 Preparación de precursores catalíticos de NiO y de sistemas mixtos de NiO-MgO.**

- La descomposición de nitrato de níquel hexahidrato en presencia de MgO de diferentes orígenes y con dispares áreas superficiales (entre 2.5-223.0 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) mediante las vías A y B (definidas en la parte experimental), conducen a sistemas NiO-MgO con similares áreas superficiales (BET), debido a los problemas de aglomeración que presentan todas las magnesias en presencia de agua y vapores nitrosos.

- Las vías A y B conducen a la formación de soluciones sólidas NiO-MgO (XRD).

- En la vía C, el uso de un flujo de argón en el proceso de formación de NiO en presencia de MgO, dificulta la difusión entre las fases, lo que impide la formación de una solución sólida y favorece la eliminación de los productos de descomposición, así como una menor aglomeración obteniéndose áreas superficiales elevadas (80-85 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>).

- Ha sido posible obtener un óxido de níquel másico no estequiométrico de morfología octaédrica y con una elevada área superficial (85 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) mediante el uso de un flujo de argón durante el proceso de calcinación.

- En la vía D, no se forma solución sólida debido a que se realiza una mezcla mecánica a temperatura ambiente de los óxidos de NiO y MgO una vez ya formados, utilizando n-hexano como agente dispersante. Las áreas superficiales corresponden a la contribución de las áreas de los óxidos NiO y MgO en la proporción utilizada.

- Independientemente de la vía utilizada, los sistemas preparados con relaciones másicas NiO/MgO = 4, tienen menores temperaturas de inicio de reducción y un mayor grado de reducción (TPR).

- La vía B conduce a mayores grados de reducción que la vía A (TPR). El uso de una temperatura más baja en el proceso de formación de los óxidos dificulta la difusión entre las fases.

- Las muestras preparadas mediante las vías C y D tienen temperaturas de inicio de reducción menores que las preparadas mediante A y B. Este hecho está relacionado con la no formación de una solución sólida y por tanto una menor interacción entre las fases para las muestras preparadas mediante las vías C y D (XRD).

- Las muestras preparadas mediante la vía C tienen una temperatura de inicio de reducción ligeramente superior a las muestras preparadas mediante la vía D. Este hecho está relacionado con una mayor interacción entre las fases NiO-MgO en la vía C debido al método preparativo usado. Sin embargo la presencia de MgO en contacto con la fase NiO en la vía D, lleva a una reducción más suave si se compara con el óxido de níquel másico de elevada área.

- La formación de una fase intermedia  $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  (XRD), en presencia de MgO, como precursor del óxido de níquel es una forma de controlar la morfología de la partícula y la obtención de sistemas más homogéneos (SEM) (Vías B, C, D).

- A medida que hay una menor interacción entre las fases NiO y MgO aumenta la definición de la morfología octaédrica. Así, se obtienen con mayor definición según el siguiente orden: D,C > B > A.

## **V.2 Preparación de catalizadores de níquel y de níquel-magnesia.**

- Los catalizadores de níquel (NiA y NiB, respectivamente), sufren durante la reducción una elevada sinterización, hecho que no se ha podido controlar con el uso de condiciones más suaves en el proceso de reducción y supone una pérdida drástica de área superficial y de definición en la morfología octaédrica (SEM), así como un aumento del tamaño de cristal (XRD).

- Los catalizadores de níquel-magnesia obtenidos a partir de los precursores preparados por la vía B (R4C<sub>3</sub>B), tienen tamaño de cristal pequeño (alrededor 9-10 nm.) y áreas metálicas elevadas (16.1 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> cat.). Estas características superficiales son comparables a las del Raney-Ni y están relacionadas con el hecho que el precursor preparado por la vía B forma una solución sólida con la magnesia, con lo que se consigue una menor sinterización de la fase níquel.

- En contraposición los catalizadores preparados a partir de los precursores obtenidos por las vías C (R4C<sub>3</sub>B) (áreas alrededor de 80 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) sufren una elevada sinterización y pierden área, obteniéndose partículas con tamaños entre 70-130 nm y áreas metálicas pequeñas (2 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> cat.).

### **V.3 Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de dinitrilos.**

- Los sistemas Ni-MgO presentan mayor actividad que los catalizadores másicos de níquel utilizados (NiA y NiB). Este hecho ha sido atribuido a sus mayores áreas metálicas y a la mayor cantidad de hidrógeno disponible en las condiciones de reacción (TPD, quimisorción de H<sub>2</sub>).

- Los catalizadores preparados a partir de la vía B (R4C<sub>1</sub>B y R4C<sub>3</sub>B) presentan mayor actividad que los preparados por la vía C (R4C<sub>3</sub>C) y por la vía A (R4C<sub>1</sub>A y R4NA). Este hecho está relacionado con la mayor área metálica obtenida por la vía B. Sin embargo, cabe destacar que el catalizador obtenido mediante la vía C tiene una actividad mayor de lo esperado teniendo en cuenta su baja área

metálica. Este comportamiento puede explicarse por la mayor disponibilidad de H<sub>2</sub> a menores temperaturas respecto a los catalizadores preparados mediante la vía A y B.

- Los menores tamaños de partícula obtenidos en los sistemas Ni-MgO y la presencia de magnesia minimizan las reacciones de condensación. El carácter básico de la magnesia puede favorecer la eliminación de aminas y dificultar las reacciones secundarias.

- La selectividad en los productos de reacción se puede controlar mediante la cantidad de hidrógeno activo disponible que es diferente para cada catalizador y dependiente de la temperatura de reacción.

- La presencia mayoritaria de productos de ruptura y compuestos cíclicos está relacionada con la elevada cantidad de hidrógeno disponible en las condiciones de reacción para los catalizadores más activos.

- Con los catalizadores Ni-MgO se pueden obtener altas selectividades tanto en 6-aminohexanonitrilo (80-90%) como en 1,6-hexanodiamina (90-100%) con elevadas conversiones (80-100%) en función de las condiciones de reacción empleadas.

- Los catalizadores comerciales de tipo Raney-Ni aquí probados, han presentado elevadas selectividades en diamina (100%). Sin embargo, no se han conseguido (ni utilizando condiciones de baja conversión), elevadas selectividades en el compuesto de mayor interés, 6-aminohexanonitrilo.

- El estudio comparativo de actividad catalítica de los catalizadores Raney-Ni, níquel (NiB) y de dos sistemas Ni-MgO

obtenidos mediante las vías B (R4C<sub>3</sub>B) y C (R4C<sub>3</sub>C), durante un largo período de tiempo de reacción indica que todos los catalizadores experimentan modificaciones en sus propiedades superficiales después de la reacción.

- La disminución de área metálica después de la reacción observada en los catalizadores anteriormente nombrados es debida a una decoración parcial de las partículas de níquel, producida mayoritariamente durante las primeras horas de reacción. Esta decoración se explica por la formación en los centros activos de productos de condensación difícilmente

- El uso de velocidades espaciales elevadas permite sobre todo en los sistemas con magnesia mantener el área BET y minimizar la pérdida de área metálica. Probablemente, una velocidad espacial elevada facilita la eliminación de los productos de condensación de menor peso molecular, disminuyendo parcialmente el bloqueo de centros activos.

- El catalizador de níquel NiB, experimenta una fuerte desactivación debido a su gran dificultad para eliminar los productos de reacción, hecho que favorecerá la formación de productos de condensación.

- Se han conseguido valores estables de conversión y selectividad después de un período inicial de reacción comprendido entre 24-48h, dependiente del catalizador empleado (Raney-Ni, Ni, R4C<sub>3</sub>B y R4C<sub>3</sub>C) y de las condiciones de reacción probadas.

- Ha sido posible obtener durante 216 horas de utilización continuada, elevadas selectividades en 6-aminohexanonitrilo (80%) para conversiones del 70% y 30% para los sistemas R4C<sub>3</sub>B y R4C<sub>3</sub>C respectivamente, utilizando las mismas condiciones de reacción.

#### **V.4 Conclusiones finales.**

- *Es posible sintetizar sistemas NiO/MgO con diferentes características superficiales y con diferentes grados de interacción entre las fases óxido de níquel-magnesia.*

- *La formación de una fase intermedia Ni<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub> en presencia de MgO, como precursor del óxido de níquel permite controlar la morfología de partícula y la obtención de sistemas más homogéneos.*

- *Cuanto menor es la interacción entre las fases NiO y MgO, más definida está la morfología octaédrica.*

- *La obtención de una solución sólida con relación másica NiO/MgO=4 (vía B), conduce a una parcial reducción, pero también a una menor sinterización, durante el proceso de reducción a la fase*

metálica, con lo que se obtienen áreas metálicas elevadas y tamaños de partícula parecidos a un Raney-Ni comercial.

- Se ha obtenido una metodología reproducible para preparar sistemas NiO y NiO-MgO con áreas superficiales comprendidas entre los 80-85 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, mediante el uso de un flujo de argón en el proceso de formación del óxido (Vía C).

- La formación de los diferentes productos de reacción está directamente relacionada con el consumo de hidrógeno y la velocidad de hidrogenación de cada etapa. No obstante, la presencia de una cierta morfología octaédrica, observada mediante SEM en los catalizadores, conduce a una selectividad intrínseca en la obtención de monoamina.

- Se ha comprobado que los catalizadores de Ni-MgO nos permiten obtener de forma selectiva y durante un largo período de tiempo, el producto de mayor interés a nivel industrial, el 6-aminohexanonitrilo. Sin embargo, es importante escoger las condiciones de reacción para minimizar las pérdidas de área metálica y así aumentar la vida del catalizador.

- Mediante la vía B se ha conseguido preparar un catalizador capaz de presentar una conversión de 70% y una selectividad a 6-



*aminohexanonitrilo de 80% después de 216 horas de utilización continuada.*