



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

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI



*École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier*

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER II

# Síntesi i Caracterització de Materials Bàsics i la seva aplicació en reaccions d'interès industrial

Memòria Presentada per

Sònia Abelló i Cros

per a optar al grau de Doctor en Enginyeria Química

*Tarragona, novembre de 2005*

Títol original: *Síntesi i caracterització de Materials Bàsics i la seva aplicació en reaccions d'interès industrial*

Edició: Reus, setembre de 2005

ISBN: 84-689-3747-9

Número de registre: 05/63445

Dr. Francesc Medina Cabello, Professor Titular del Departament d'Enginyeria Química de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química, de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona i Dr. Didier Tichit, Director d'Investigació CNRS al Laboratoire de Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique, de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

FAN CONSTAR

Que el present treball que porta per títol,

## Síntesi i Caracterització de Materials Bàsics i la seva aplicació en reaccions d'interès industrial

Que presenta na SÒNIA ABELLÓ i CROS per optar al Grau de Doctor en Enginyeria Química, ha estat realitzat sota la nostra direcció als laboratoris del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Rovira i Virgili, i als laboratoris del LMCCCO de la Universitat de Montpellier II i que tots els resultats presentats i la seva anàlisi són fruit de la investigació realitzada per l'esmentada doctorant.

I per què se'n prengui coneixement i tingui els efectes que correspongui signem aquesta certificació.

Tarragona, 5 de Setembre del 2005

Dr. Francesc Medina  
Universitat Rovira i Virgili

Dr. Didier Tichit  
Université de Montpellier II



UNIVERSITÉ MONTPELLIER II  
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

ÉCOLE NATIONALE  
SUPERIEURE DE CHIMIE  
DE MONTPELLIER

THÈSE  
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

## Synthèse et caractérisation de matériaux basiques pour des réactions d'intérêt industriel

Discipline: SCIENCES CHIMIQUES PHYSIQUES  
Formation Doctorale: MATÉRIAUX  
École Doctoral: MATIÈRE CONDENSÉE

présentée et soutenue publiquement  
par

SÒNIA ABELLÓ i CROS

Novembre 2005

JURY

Dr. Jesús E. Sueiras, Président du Jury  
Dr. Didier Tichit, Secrétaire  
Dr. Bernard Coq, Examineur  
Dr. Vicente Rives, Examineur  
Dr. Vasile Hulea, Examineur

DIRECTEURS DE THÈSE

Dr. Francesc Medina  
Universitat Rovira i Virgili

Dr. Didier Tichit  
Université de Montpellier



*”Le véritable voyage de découverte  
ne consiste pas à chercher de nouveaux paysages,  
mais à avoir de nouveaux yeux”  
Marcel Proust*



*A la meva família,  
i al David*



# *Agraïments*

”En general, els deutes són quelcom de desagradable, especialment aquells que perduren. No obstant, hi ha un tipus de deute que és una grata excepció”.

*”William Brodrick”- Escriptor (2003)*

Expresso el més sincer agraïment als Drs. Francesc Medina i Didier Tichit, directors d’aquesta tesi co-tutelada, ajut sense el qual no hauria estat possible arribar on ho hem fet. La seva dedicació i entusiasme per la recerca han fet créixer en mi la mateixa passió.

Aquest treball s’ha finançat mitjançant els projectes del Ministerio de Ciencia y Tecnología REN2002-04464-CO2-01 i PETRI 95-0801.OP, així com per l’empresa Destilaciones Bordas S.A., als quals agraeixo la possibilitat d’haver portat a terme aquesta tesi.

Agraeixo també a la Pilar, la Yolanda, el Suso, el Lluís i la Sandra, pel seus consells i suport, com a membres del grup de Catàlisi Heterogènia, durant tots aquests anys.

Al Departament d’Enginyeria Química de la Universitat Rovira i Virgili, per permetre que aquesta tesi s’hagi pogut dur a terme. Per descomptat, a tots aquells que m’han ajudat durant aquests darrers anys, així com als membres de secretaria: Sam, Dolors i Núria. Agraeixo als membres del Servei de Recursos Científics i Tècnics la seva ajuda en l’ús d’equipaments emprats durant l’etapa de caracterització dels materials i productes.

Sempre tindrà molts bons records de tots els companys de laboratori, que han viscut amb la mateixa intensitat els mals i bons moments, per la seva amistat i consells: Ilham, Olga, Clara, Chimentao, Isabel, Noèlia, Marco, Anton i Iuliana, aix  com tots aquells amb qui he compartit despatx i bons moments. Tampoc oblido a tots aquells que em van ajudar als inicis de la tesi: Albert,  lvaro, Xavi i Marc.

Agraeixo també al Dr. Javier Pérez-Ramírez la seva dedicació en la part final d'aquesta tesi, i per la confiança dipositada en mi. A en Johan C. Groen, per col·laborar amb nosaltres.

L'estada a Montpellier va ser d'all  m s excepcional. Voldria agrair de forma particular, al Bernard Coq, per permetre la meva estada al LMC-CCO, al Robert Durand i la Corinne, per ajudar-me científica i personalment. Dessi, Denisa, Olivier, Chloe, Federica, Carolina, Philippe, Nico, Amandine i la resta de personal del laboratori. Gràcies a tots per la seva acollida i els seus detalls durant el transcurs de l'estada, que em van fer sentir com a casa. Agraeixo també a la Universitat de Montpellier II el permetre realitzar la tesi co-tutelada.

He posat especial atenció a no oblidar ningú. De ben segur he rebut l'ajuda d'altres persones sense ser-ne plenament conscient. A totes aquelles persones que han intervingut directa o indirectament en el transcurs d'aquesta tesi, gràcies.

A vosaltres, papa, mama i nano, gràcies per creure en mi i animar-me sempre a continuar. Sense el vostre suport, aquesta etapa no s'hauria fet mai realitat. Per descomptat, al Mishu. Gràcies a tots.

Finalment, reservo un p rraf especial per a tu David. No hi ha prou paraules d'agraïment que puguin reflexar allò que m'agradaria dir-te. Simplement gràcies per estar sempre aquí.

Amb la finalització d'aquesta tesi comença per mi una nova etapa que desitjo començar amb la mateixa curiositat i entusiasme que l'etapa que ara acaba.

## *Resum*

La recerca de nous catalitzadors sòlids bàsics de tipus Brønsted ha estat en el punt de mira de nombrosos estudis recents, degut al seu gran potencial per a dur a terme reaccions de condensació aldòlica. Aquests materials sòlids eviten l'ús industrial de solucions aquoses de tipus KOH i NaOH, reduint significativament els problemes de generació de residus, corrosió o no reutilització dels catalitzadors.

En els darrers anys, ha crescut l'interès en l'estudi dels hidròxids dobles laminars (layered double hydroxides, HDL) o compostos de tipus hidrotalcita, com a catalitzadors de nombroses reaccions, o bé, en altres aplicacions. Per tal de generar catalitzadors sòlids bàsics de tipus Brønsted, un HDL de Mg-Al, tractat tèrmicament, pot ser reconstruït degut al seu conegut efecte memòria. La reconstrucció es realitza per contacte del sòlid amb vapor d'aigua (fase gas) o per immersió en aigua líquida (fase líquida), ambdues en atmosfera inert. Un aspecte en discussió és la relació entre el procediment de rehidratació aplicat i l'activitat catalítica dels HDL de Mg-Al reconstruïts.

En aquest treball s'han estudiat detingudament els processos de rehidratació en fase gas o en fase líquida. Donat que el procés de rehidratació porta a la formació d'un material de tipus meixnerita, el qual presenta centres bàsics de Brønsted en l'espai interlaminar, es mostra que l'accessibilitat cap a aquests centres bàsics és un factor determinant de l'activitat d'aquests catalitzadors en reaccions de condensació aldòlica. Per altra banda, s'ha estudiat també la sensibilitat dels catalitzadors HDL de Mg-Al reconstruïts en fase gas, a l'addició de promotors alcalins, per tal d'assegurar la seva influència en l'activitat catalítica.

La recerca descrita en aquest treball de tesi s'ha centrat en l'estudi dels procediments d'activació/rehidratació, i en conseqüència, en la morfologia dels catalitzadors de tipus hidrotalcita. Les propietats bàsiques s'han caracteritzat mitjançant diferents tècniques, com la desorció a temperatura programada de diferents molècules sonda, i mitjançant reaccions model del tipus condensació aldòlica entre citral-cetones.

Una altra alternativa interessant és l'ús de líquids iònics, amb una àmplia aplicació com a solvents, degut a les seves propietats físiques i químiques. L'ús dels líquids iònics amb propietats bàsiques, pot proporcionar catalitzadors eficients en moltes reaccions de condensació aldòlica. En aquest sentit, s'analitzen diferents aspectes com l'ús d'un líquid iònic suportat (l'hidròxid de colina), la seva activitat catalítica en diverses reaccions de condensació aldòlica i la caracterització de les propietats bàsiques.

# *Abstract*

The research about the use of new solid Brønsted-type basic catalysts has been the focus of many recent studies because of their potential for aldol condensation reactions. Besides, these solid materials avoid the industrially use of KOH and NaOH reducing several problems such as waste production, corrosion and not recovery of the catalysts.

In recent years, there has been a growing interest in layered double hydroxides (LDH) or hydrotalcite-like compounds to perform numerous catalytic reactions and other applications. In order to provide solid Brønsted-type basic catalysts, a thermally treated Mg-Al LDH can be reconstructed due to its known memory effect, by rehydration in contact with water vapour or immersed in liquid water under decarbonated atmosphere. The catalytic performance of a reconstructed Mg-Al LDH in relation to the rehydration procedure applied is not well understood. In this work, careful studies of rehydration procedures (gas or liquid phase) over decomposed Mg-Al LDH have been performed. Since the rehydration process leads to a meixnerite-like material, having Brønsted basic sites in the interlayer space, it is shown that accessibility towards these basic sites is a key factor determining the performance of the catalysts in aldol condensation reactions. The sensitivity of gas-phase reconstructed Mg-Al LDH to the addition of alkaline promoters has been also studied to assess their influence on the catalytic performance.

The research described in this thesis has focussed on getting more insight in the activation/rehydration procedure and consequently, in the final morphology of hydrotalcite-like compounds. The basic properties have been characterised by several techniques such as temperature programmed des-

orption of different probe molecules and by illustrative test reactions such as the liquid-phase aldol condensation between citral-ketones.

Another interesting alternative is the use of ionic liquids, which have attracted a large attention as solvents in recent years, due to their physical and chemical properties. Besides, the use of ionic liquids with basic properties could provide efficient catalysts for several condensation reactions. In this area, we also report the use of a supported ionic liquid (choline hydroxide), its catalytic performance in aldol condensation reactions and the characterisation of basic properties.

## *Résumé*

Les recherches sur l'utilisation de nouveaux catalyseurs de type de Brønsted font l'objet d'un grand intérêt dû à leur potentiel dans des réactions de condensations aldoliques. En plus, ces matériaux peuvent remplacer KOH ou NaOH dans des procédés industriels et ainsi diminuer les problèmes de corrosion, de formation de résidus et permettre la récupération du catalyseur.

Jusqu'à présent, un grand nombre de travaux ont été réalisés sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ou composés de type hydrotalcite. Ces matériaux connaissent un nombre croissant d'applications catalytiques résultant des possibilités exceptionnelles qu'offre le choix des compositions et des conditions d'activation pour moduler leurs propriétés acido-basiques. Pour les catalyseurs obtenus à partir d'HDL de type hydrotalcite Mg/Al, une polyvalence de nature des sites basiques a été démontrée. L'oxyde mixte Mg(Al)O obtenu par calcination des HDL présente essentiellement des paires acide-base de type de Lewis; alors que la reconstruction de la structure HDL génère une basicité de type Brønsted catalysant préférentiellement les réactions de condensations. La reconstruction des HDL peut être réalisée par contact avec de l'eau en phase gazeuse ou liquide. Les corrélations entre l'activité catalytique des HDL Mg/Al reconstruits, le procédé de réhydratation et l'effet des propriétés acido-basiques ne sont pas bien connues.

Le but de ce travail est l'étude des procédés de réhydratation (en phase gaz ou liquide) des HDL Mg/Al décomposés thermiquement. Nous avons étudié le procédé d'activation/réhydratation ainsi que la morphologie des matériaux. Il apparaît que l'accessibilité des sites basiques est un facteur clé qui détermine l'activité catalytique dans les réactions de condensa-

tions aldoliques. Les propriétés basiques ont été évaluées par désorption en température contrôlée avec des molécules sonde et par des réactions tests, telle que la condensation aldolique du citral et de différents cétones. Nous avons aussi étudié l'influence des agents alcalins sur les hydrotalcites reconstruites en phase gaz.

Une alternative intéressante pour l'obtention de catalyseurs de type de Brønsted est l'utilisation de liquides ioniques. Les liquides ioniques ayant des propriétés basiques pourraient conduire à des catalyseurs pour effectuer des réactions de condensation. Notre travail a consisté à étudier de nouveaux matériaux catalytiques tels que la choline supportée sur différents supports tels que l'hydrotalcite et la magnésie utilisables dans des réactions de condensation. Nous avons caractérisé également les propriétés basiques de ces matériaux.

# Índice

<b>Resum</b>	<b>xii</b>
<b>Abstract</b>	<b>xiv</b>
<b>Résumé</b>	<b>xvi</b>
<b>1 Introducción general</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos generales . . . . .	6
<b>2 Técnicas de caracterización</b>	<b>9</b>
2.1 Análisis elemental . . . . .	9
2.2 Fisisorción de Nitrógeno: Área BET . . . . .	9
2.3 Picnometría de Helio . . . . .	14
2.4 Difracción de rayos X . . . . .	14
2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	17
2.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	18
2.7 Espectroscopia FT-IR . . . . .	18
2.8 Análisis termogravimétrico (TGA) . . . . .	20
2.9 Desorción a temperatura programada (TPD) . . . . .	20
2.10 Resonancia magnética nuclear (RMN) . . . . .	21
<b>I HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES</b>	<b>23</b>
<b>3 Introducción</b>	<b>25</b>
3.1 Los Hidróxidos dobles laminares (HDL) . . . . .	25
3.1.1 Estructura . . . . .	26
3.1.2 Métodos de síntesis . . . . .	31
3.1.3 Propiedades de los HDL . . . . .	33

3.1.4	Caracterización de HDL . . . . .	36
3.1.5	Aplicaciones . . . . .	51
3.2	Reacciones de condensación aldólica . . . . .	58
3.2.1	Mecanismo de reacción . . . . .	58
3.2.2	Reacciones estudiadas . . . . .	59
3.3	Objetivos Parte I . . . . .	64
<b>4</b>	<b>Rehidratación y presencia de alcalinos en HDL</b>	<b>67</b>
4.1	Síntesis y reconstrucción de HDL Mg/Al . . . . .	68
4.1.1	Síntesis de HT . . . . .	68
4.1.2	Descomposición térmica de HT . . . . .	69
4.1.3	Reconstrucción en fase gas . . . . .	69
4.1.4	Reconstrucción en fase líquida . . . . .	70
4.2	Caracterización estructural y textural de HT . . . . .	71
4.2.1	Composición química . . . . .	71
4.2.2	Difracción de rayos X . . . . .	72
4.2.3	Adsorción de Nitrógeno . . . . .	76
4.2.4	Termogravimetría . . . . .	81
4.2.5	Microscopía . . . . .	83
4.2.6	Infrarrojo - FTIR . . . . .	87
4.2.7	Resonancia magnética nuclear . . . . .	90
4.3	Estudio de la presencia de sales alcalinas . . . . .	93
4.4	Caracterización de HT en presencia de alcalino . . . . .	94
4.4.1	Composición química y área BET . . . . .	95
4.4.2	Difracción de rayos X . . . . .	96
4.4.3	Microscopía . . . . .	101
4.5	Conclusiones . . . . .	102
<b>5</b>	<b>Caracterización de propiedades básicas</b>	<b>105</b>
5.1	Métodos físico-químicos . . . . .	105
5.1.1	Método de los indicadores coloreados . . . . .	106
5.1.2	Desorción a temperatura programada de CO <sub>2</sub> . . . . .	108
5.1.3	Adsorción de CH <sub>3</sub> CN . . . . .	117
5.1.4	Adsorción de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> . . . . .	125
5.2	Reacciones modelo y actividad catalítica . . . . .	137
5.2.1	Condiciones de operación . . . . .	139
5.2.2	Caracterización de productos de reacción . . . . .	140

5.2.3	Actividad catalítica de los diferentes sólidos . . . . .	142
5.2.4	Influencia del método de rehidratación . . . . .	143
5.2.5	Influencia de la masa de catalizador . . . . .	151
5.2.6	Influencia de la temperatura de reacción . . . . .	151
5.2.7	Correlación estructura-actividad . . . . .	153
5.2.8	Influencia de la presencia de alcalinos . . . . .	156
5.2.9	Influencia de la adición de inhibidores . . . . .	161
5.3	Conclusiones . . . . .	164
<b>6</b>	<b>Condensación aldólica: canfolenal-MEK</b>	<b>167</b>
6.1	Consideraciones previas . . . . .	168
6.2	Actividad catalítica . . . . .	170
6.2.1	Condiciones de operación . . . . .	170
6.2.2	Caracterización de productos de reacción . . . . .	171
6.2.3	Resultados . . . . .	174
6.3	Conclusiones . . . . .	178
<b>II</b>	<b>LÍQUIDOS IÓNICOS BÁSICOS</b>	<b>181</b>
<b>7</b>	<b>Líquidos iónicos (LI)</b>	<b>183</b>
7.1	Introducción . . . . .	183
7.1.1	Definición de líquido iónico . . . . .	184
7.1.2	Antecedentes . . . . .	185
7.1.3	Tipos de líquidos iónicos . . . . .	187
7.1.4	Derivados de colina . . . . .	189
7.2	Objetivos Parte II . . . . .	190
<b>8</b>	<b>Síntesis y Caracterización de LI soportados</b>	<b>193</b>
8.1	Síntesis de materiales . . . . .	193
8.1.1	Preparación de LI soportados . . . . .	194
8.2	Caracterización de LI soportados . . . . .	195
8.2.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	195
8.2.2	Método de los indicadores coloreados . . . . .	197
8.2.3	FT-IR . . . . .	198

<b>9 Actividad catalítica de LI soportados</b>	<b>209</b>
9.1 Condiciones de operación . . . . .	209
9.2 Resultados . . . . .	210
9.2.1 Comparación de la actividad catalítica de colina so- portada. . . . .	210
9.3 Conclusiones . . . . .	218
<b>III CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>219</b>
<b>10 Conclusiones generales</b>	<b>221</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>223</b>
<b>Publicaciones</b>	<b>240</b>

## *Lista de Figuras*

2.1	Tipos de isothermas de adsorción. . . . .	12
2.2	Ciclos de histéresis. . . . .	13
2.3	Difracción de rayos X por un cristal. . . . .	15
3.1	Esquema de la estructura de los HDL. . . . .	27
3.2	Simetría romboédrica y hexagonal de un HDL . . . . .	28
3.3	Espacio interlaminar de una hidrotalcita. . . . .	28
3.4	Metales constituyentes de HDL . . . . .	30
3.5	El mineral meixnerita. . . . .	35
3.6	Destrucción-reconstrucción de la estructura laminar de HDL. . . . .	36
3.7	Técnicas de caracterización de HDL. . . . .	37
3.8	Difractograma de rayos X de un HDL MgAl-CO <sub>3</sub> . . . . .	37
3.9	Diagrama TGA-DTA de un HDL MgAl-CO <sub>3</sub> . . . . .	38
3.10	Espectro IR de un HDL MgAl-CO <sub>3</sub> . . . . .	39
3.11	Imágenes SEM de HDL sintéticas . . . . .	40
3.12	Reacción modelo: isomerización de 2,3-dimetilbut-1-eno. . . . .	43
3.13	Reacción modelo: descomposición de MBOH. . . . .	43
3.14	Modos de adsorción de CO <sub>2</sub> en OH <sup>-</sup> básicos. . . . .	45
3.15	Modos de adsorción de CO <sub>2</sub> en O <sup>2-</sup> básicos. . . . .	45
3.16	Espectro IR de adsorción de acetonitrilo en Mg(Al)O . . . . .	46
3.17	Adsorción de acetonitrilo: Especie A. . . . .	48
3.18	Adsorción de acetonitrilo: Especie B. . . . .	48
3.19	Adsorción de acetonitrilo: Especies C y C'. . . . .	49
3.20	Formación de especies por adsorción de CH <sub>3</sub> CN . . . . .	49
3.21	Equilibrio tautomérico del nitrometano. . . . .	50
3.22	Principales aplicaciones industriales de los HDL . . . . .	52

3.23 Mecanismo general de la condensación aldólica en medio básico. . . . .	58
3.24 Mecanismo de deshidratación durante la condensación aldólica. . . . .	59
3.25 Isómeros cis y trans del citral. . . . .	60
3.26 Reacción entre citral y acetona. . . . .	61
3.27 Reacción entre citral y metiletilcetona. . . . .	61
3.28 Auto-condensación de acetona. . . . .	62
4.1 Síntesis de HT. . . . .	68
4.2 Sistema de rehidratación en fase gas. . . . .	69
4.3 Difractograma de rayos X de HT-as. . . . .	72
4.4 Difractograma de rayos X de las muestras HT-as, HT-c, HT-rg y HT-rl . . . . .	74
4.5 Difractograma de rayos X de distintas HT-rl. . . . .	74
4.6 Difractograma de rayos X de HT-rg durante (a) 10 h, (b) 15 h. . . . .	75
4.7 Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de las distintas muestras. . . . .	78
4.8 Distribución de tamaño de poros BJH a partir de la rama de adsorción. . . . .	79
4.9 Termogravimetría de HT-as, HT-rl y HT-rg. . . . .	82
4.10 Microscopía electrónica de barrido de HT-as, HT-c, HT-rl y HT-rg. . . . .	84
4.11 EDX de HT-rl. . . . .	84
4.12 Imágenes SEM de distintas HT . . . . .	85
4.13 Micrografías de transmisión a bajos aumentos de HT-as, HT-c, HT-rl y HT-rg. . . . .	86
4.14 Micrografías de transmisión a altos aumentos de HT-rg y HT-rl. . . . .	87
4.15 FT-IR de las distintas muestras. . . . .	88
4.16 Espectro <sup>27</sup> Al-MAS-RMN de HT-as, HT-c, HT-rg y HT-rl. . . . .	91
4.17 Difractograma de rayos X de HT-as-Na . . . . .	96
4.18 Difractograma de rayos X de HT-c-Na(4.9) . . . . .	98
4.19 Difractograma de rayos X de HT-rg-Na(4.9) con distintos grados de rehidratación . . . . .	99
4.20 Difractograma de rayos X de muestras dopadas y rehidratadas100	

4.21	SEM-EDX de HT dopada con K y rehidratada en fase gas.	101
4.22	Imágenes SEM de HT <sub>ad-rg-Na</sub> (2.1) y HT <sub>ad-rg-Li</sub> (2.1) . . . . .	101
5.1	TPD-CO <sub>2</sub> en HT-c. . . . .	109
5.2	TPD en hidrotalcitas rehidratadas HT-rl, HT-rg y blanco. . .	110
5.3	TPD-CO <sub>2</sub> de muestras dopadas y rehidratadas (a) influencia del contenido de Na y (b) influencia del agente dopante. . .	114
5.4	TPD de CO <sub>2</sub> para muestra dopada con Li y rehidratada. . .	116
5.5	Espectro FT-IR de adsorción de CH <sub>3</sub> CN en MgO y posterior evacuación a temperatura ambiente. . . . .	118
5.6	Espectro FT-IR de adsorción de CH <sub>3</sub> CN en HT-c y posterior evacuación a temperatura ambiente. . . . .	119
5.7	Espectro FT-IR de adsorción de CH <sub>3</sub> CN en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y posterior evacuación a temperatura ambiente. . . . .	119
5.8	FT-IR de la interacción CH <sub>3</sub> CN en HT rehidratadas . . . . .	121
5.9	Curvas de desorción de CH <sub>3</sub> CN en HT. . . . .	123
5.10	Perfil de desorción de CH <sub>3</sub> CN en HT-rl con detector MS. . .	124
5.11	Adsorción de CH <sub>3</sub> CN en centros básicos. . . . .	125
5.12	Espectro de infrarrojo de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en $\gamma$ -alúmina . . . . .	127
5.13	Espectro de infrarrojo de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en MgO . . . . .	128
5.14	IR en el rango 2000-2300 cm <sup>-1</sup> en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y MgO . . . . .	128
5.15	Espectro de infrarrojo de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en HT-c . . . . .	130
5.16	IR en el rango 2000-2300 cm <sup>-1</sup> en HT-c y KW2000 . . . . .	131
5.17	Espectro de infrarrojo de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en HT-rg . . . . .	131
5.18	Espectro de infrarrojo de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en HT-rl . . . . .	132
5.19	Formación de especies formiato . . . . .	132
5.20	Frecuencias de vibración de NCO y NCO <sup>-</sup> en función de $\Delta H(\text{CO}_2)$ . . . . .	133
5.21	TPD de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> de HT-c y MgO. . . . .	134
5.22	Curvas de desorción-MS en HT-c y MgO . . . . .	135
5.23	TPD de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en HT-c, HT-rg y HT-rl. . . . .	135
5.24	Curvas de desorción-MS en HT-rg y HT-rl . . . . .	136
5.25	Reacción: citral y acetona. . . . .	138
5.26	Reacción: citral y 2-butanona. . . . .	138
5.27	Reacción de auto-condensación de acetona. . . . .	139

5.28	Sistema de reacción empleado en las reacciones de condensación. . . . .	140
5.29	Cromatograma de condensación citral-acetona. . . . .	141
5.30	Cromatograma de condensación citral-MEK. . . . .	141
5.31	Conversión vs. tiempo para la reacción citral/acetona, citral/MEK a 333 K, y auto-condensación de acetona a 273 K en hidrotalcitas rehidratadas. . . . .	144
5.32	Velocidad inicial vs. área BET de HT rehidratadas en la condensación de citral y acetona . . . . .	148
5.33	Velocidad inicial vs. área BET de HT rehidratadas en la condensación de citral y MEK. . . . .	149
5.34	Reutilización de HT-rl. . . . .	150
5.35	Influencia de la masa de catalizador HT-rl en la velocidad inicial, (acetona/citral=4.4, 303 K). . . . .	151
5.36	Conversión de citral en la condensación de citral/acetona a distintas temperaturas, con el catalizador HT-rl (acetona/citral=4.4). . . . .	152
5.37	Gráfico de Arrhenius en la condensación citral/acetona. . .	153
5.38	Representación esquemática de partículas reconstruidas en HT-rg y HT-rl, basado en la caracterización físico-química. . . . .	155
5.39	Influencia de la cantidad de Na en HT calcinadas en la condensación de citral-acetona a 333 K. . . . .	156
5.40	Variación de velocidad inicial en función del contenido de agua en HT-rg-Na(4.9) . . . . .	157
5.41	Influencia de la presencia de alcalino en la actividad catalítica con HT dopadas y rehidratadas. . . . .	159
5.42	Conversión de citral en experimentos sucesivos mediante HT <sub>ad</sub> -rg-Na(2.1) . . . . .	160
5.43	Influencia del agente dopante en HT rehidratadas. . . . .	162
5.44	Influencia de la presencia de ácido benzoico en HT-rl (acetona/citral=4.4, 303 K). . . . .	163
5.45	Velocidad inicial vs. % inhibidor. . . . .	163
6.1	Isomerización del óxido de $\alpha$ -pineno a canfolenal. . . . .	168
6.2	Condensación entre canfolenal y MEK. . . . .	169
6.3	Cromatograma de condensación canfolenal-MEK. . . . .	171

6.4	Espectro de masas de <b>A</b> : 3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)pent-3-en-2-ona. . . . .	172
6.5	Espectro de masas de <b>B</b> : 6-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hex-4-en-3-ona. . . . .	173
6.6	Fragmentación de isómeros en <b>A</b> y <b>B</b> . . . . .	173
6.7	Influencia relación MEK/canfolenal . . . . .	175
6.8	Selectividad en MEK/canfolenal=15 . . . . .	176
6.9	Selectividad en MEK/canfolenal=5 . . . . .	177
6.10	Influencia de la temperatura en MEK/canfolenal . . . . .	177
6.11	Selectividad vs. tiempo hacia productos a T = 298 K . . . . .	178
7.1	Cationes y aniones usuales en líquidos iónicos. . . . .	187
7.2	Molécula de hidróxido de colina. . . . .	190
8.1	Imágenes SEM de CHMgO <sub>4.4</sub> y CHAl <sub>2</sub> O <sub>3.4.4</sub> . . . . .	196
8.2	Imágenes SEM de CHHT <sub>4.4</sub> . . . . .	196
8.3	Imágenes SEM de CHSBA <sub>4.4</sub> . . . . .	197
8.4	IR de Colina. . . . .	199
8.5	Espectro KBr impregnado en colina. . . . .	199
8.6	Espectro de infrarrojo de CHMgO <sub>4.4</sub> . . . . .	201
8.7	Descomposición de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en KBr+colina . . . . .	202
8.8	Espectro de infrarrojo de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en CHAl <sub>2</sub> O <sub>3.4.4</sub> . . . . .	203
8.9	Espectro de infrarrojo de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en CHMgO <sub>4.4</sub> . . . . .	204
8.10	Espectro de infrarrojo de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en CHSBA <sub>4.4</sub> . . . . .	204
8.11	IR en el rango 2000-2300 cm <sup>-1</sup> en CHAl <sub>2</sub> O <sub>3.4.4</sub> y CHMgO <sub>4.4</sub> . . . . .	205
8.12	Comparación de especies isocianato en MgO y CHMgO <sub>4.4</sub> . . . . .	207
9.1	Actividad catalítica de CH-soportada . . . . .	211
9.2	Efecto de la cantidad de colina en MgO y HT. . . . .	212
9.3	Condensación de 2'-hidroxiacetofenona y benzaldehído. . . . .	216
9.4	Condensación de benzaldehído y heptanal. . . . .	217
9.5	Evolución de la condensación heptanal-benzaldehído mediante CHMgO <sub>1.1</sub> . . . . .	217



## *Lista de Tablas*

1.1	Tipos de catalizadores básicos heterogéneos . . . . .	3
1.2	Consumo anual de diferentes aromas . . . . .	5
3.1	Tipos de hidroxicarbonatos $[\text{Mg}_6\text{M}_2^{3+}(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ . . .	29
3.2	Radios iónicos de metales divalentes y trivalentes. . . . .	29
3.3	Tipos de indicadores. . . . .	42
3.4	Principales especies carbonato formadas por adsorción de $\text{CO}_2$	46
3.5	Modos de vibración del $\text{CH}_3\text{CN}$ en estado líquido . . . . .	47
3.6	Comparación de catalizadores tipo hidrotalcita en distintas reacciones. . . . .	56
3.7	Producción de pseudoionona (PS) y metil-PS. . . . .	63
4.1	Muestras rehidratadas en fase líquida. . . . .	70
4.2	Composición química de HT-as. . . . .	71
4.3	Parámetros de celda obtenidos en HT. . . . .	73
4.4	Propiedades texturales de los materiales. . . . .	77
4.5	Grado de reconstrucción en HT rehidratadas. . . . .	82
4.6	Bandas de vibración obtenidas mediante FT-IR en HT. . .	90
4.7	Preparación y propiedades texturales de muestras dopadas.	95
4.8	Parámetros de celda obtenidos en HT dopadas. . . . .	100
5.1	Propiedades básicas mediante indicadores. . . . .	106
5.2	Cuantificación mediante valoración con fenolftaleína . . . .	107
5.3	TPD- $\text{CO}_2$ de las muestras: cuantificación. . . . .	112
5.4	TPD- $\text{CO}_2$ de las muestras dopadas: cuantificación. . . . .	115
5.5	Asignación de picos observados por FT-IR de $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . . .	127
5.6	Porcentaje de $\text{H}_2\text{O}$ en Hidrotalcita rehidratada en fase gas.	145

5.7	Velocidades de reacción $r_0$ y conversión de citral a 1 h para la condensación de citral/cetona en HT-rl y HT-rg a 333 K.	147
5.8	Velocidades de reacción $r_0$ y conversión a 1 h para la condensación de citral/acetona a 333 K, en muestras dopadas.	158
5.9	Actividad catalítica mediante Li, Na y K-HT, en la condensación de citral/acetona a 333 K. . . . .	161
6.1	Actividad catalítica en la condensación de canfolenal y MEK	174
8.1	Catalizadores del tipo colina/soporte. . . . .	194
8.2	Propiedades básicas de la colina, soportes y colina heterogeneizada . . . . .	197
8.3	Asignación de picos observados en el IR de CH y comparación con CHMgO4.4. . . . .	200
8.4	Frecuencias de vibración de $\text{NCO}^-$ y NCO . . . . .	205
9.1	Actividad de CH-soportada . . . . .	212
9.2	Reacciones de condensación . . . . .	214

# Glosario

<b>CH</b>	Hidróxido de colina, 190
<b>HDL</b>	Hidróxido doble laminar, 6
<b>HT</b>	Hidrotalcita, 5
<b>HT<sub>ad</sub>-t-A(x)</b>	Hidrotalcita dopada con $x\%$ alcalino A por impregnación. t es el tipo de muestra (as: sintetizada; c: calcinada; rg rehidratada en fase gas), 93
<b>HT-as</b>	Hidrotalcita inicial sintetizada, 68
<b>HT-c</b>	Óxido mixto, 69
<b>HT-rg</b>	Hidrotalcita rehidratada en fase gas, 69
<b>HT-rl</b>	Hidrotalcita rehidratada en fase líquida, 70
<b>HT-rl<sub>700</sub></b>	Hidrotalcita rehidratada a 700 rpm, 70
<b>HT-t-A(x)</b>	Hidrotalcita con $x\%$ alcalino A como impureza residual al lavado, 93
<b>LI</b>	Líquido iónico, 187
<b>MEK</b>	2-butanona o metiletilcetona, 148
<b>r<sub>0</sub></b>	Velocidad inicial de reacción, 147



## *Capítulo 1*

### *Introducción general*

En los sistemas homogéneos, se conocen un gran número de reacciones catalizadas por ácidos o por bases. En sistemas heterogéneos, por el contrario, se reconocen un gran número de reacciones catalizadas por ácidos y un considerable menor número de reacciones catalizadas por bases. Existe por tanto un mayor conocimiento en los sistemas catalizados por ácidos que mediante catalizadores básicos heterogéneos. Inicialmente, la catálisis heterogénea ácida destacó significativamente en la refinería del petróleo, conociéndose la mayor parte de catalizadores por su aplicación en los procesos de craqueo. Los estudios realizados en los años 50 sobre los catalizadores heterogéneos de craqueo revelaron que la naturaleza de estos catalizadores era esencialmente ácida. De aquello se originó un estudio exhaustivo sobre la generación de centros ácidos en los sólidos, y partiendo inicialmente de sílica-alúmina amorfa, se llegó posteriormente al uso extendido de aluminosilicatos cristalinos (zeolitas).

En comparación con los estudios realizados sobre catalizadores ácidos heterogéneos, se han llevado a cabo pocos estudios sobre catalizadores heterogéneos básicos. Tanabe y Hölderich revisaron las aplicaciones industriales de los sólidos ácidos y básicos (1). Con ello, contabilizaron en 127 el número de catalizadores ácidos, básicos y bifuncionales ácido-base empleados en procesos industriales. Entre todos ellos, solamente se incluían 10 catalizadores básicos y 14 catalizadores con propiedades ácido-base. Además, muchos de ellos han empezado a emplearse recientemente.

No obstante, los catalizadores básicos juegan un papel decisivo en una gran cantidad de reacciones esenciales relacionadas con la química fina. En general, los catalizadores básicos actúan ya sea por abstracción de un protón del reactivo o por donación de un par de electrones al reactivo, lo cual genera intermedios aniónicos que entran a formar parte del ciclo catalítico. En el primer caso, se habla de una base de Brønsted, mientras que, el segundo caso implica el concepto de base de Lewis.

En los últimos años se han desarrollado distintos materiales heterogéneos con propiedades básicas, que han sido el foco de atención por su eficacia en la catálisis de diversas reacciones de interés industrial (alquilaciones, condensaciones, isomerizaciones...) (2–4). La mayoría de estas reacciones habían sido catalizadas, hasta hace pocos años, por soluciones acuosas básicas, aunque todavía existen procesos de fabricación de productos de química fina e intermedios orgánicos, que siguen utilizando la química tradicional en fase líquida. Uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea, es la no recuperación del catalizador básico, generando además problemas inevitables de corrosión de los reactores, así como formación de efluentes acuosos debido a la neutralización de dichas bases. Evitando estos problemas se contribuye enormemente a la protección ambiental (5). En consecuencia, los sistemas heterogéneos básicos hacen posible la disminución o evitan en cierto modo, el uso de efluentes que contengan sales inorgánicas, limitando así el impacto negativo sobre el medio ambiente de todos estos procesos.

El primer estudio de catalizadores básicos heterogéneos fue realizado por Pines *et al.* (6), dispersando sodio metálico en alúmina, para su uso en reacciones de migración de dobles enlaces en alquenos. Así, considerando la fuerte tendencia del Na como dador de electrones, parecía obvio que este material se comportara como un catalizador heterogéneo básico. En años sucesivos se fueron estudiando distintos materiales, que fueron reconocidos como catalizadores básicos heterogéneos. Los distintos tipos de catalizadores sólidos básicos se muestran en la tabla 1.1.

El amplio rango de basicidad desde sólidos de fuerza básica media a

**Tabla 1.1.** *Tipos de catalizadores básicos heterogéneos (2).*


---

a)	<i>óxidos de metales</i>
	óxidos de metales alcalinos
	óxidos de metales alcalinotérreos
	ThO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , ZnO, TiO <sub>2</sub>
b)	<i>zeolitas</i>
	zeolitas intercambiadas con alcalino
	zeolitas con alcalino adicionado
c)	<i>iones metálicos alcalinos soportados</i>
	metales alcalinos sobre alúmina
	metales alcalinos sobre sílica
	metales alcalinos sobre óxidos alcalinotérreos
	metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinos sobre alúmina
d)	<i>arcillas</i>
	hidrotalcitas
	crisotilo
	sepiolita
e)	<i>no-óxidos</i>
	KF soportado en alúmina
	nitruro de La sobre zeolita
f)	<i>superbases (7)</i>
	Cs <sub>x</sub> O/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Na/NaOH/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Na/NaOH/MgO

---

fuerte, ha permitido el desarrollo del concepto de superbasicidad, para aquellos materiales que presentan una fuerza básica mayor a  $H_0 = 37$ . Pueden destacarse como sólidos superbásicos la mezcla de metales alcalinos con hidróxidos de metales alcalinos, soportados en  $\gamma$ -alúmina, de acuerdo con la fórmula  $(MOH)_x/M_y/\gamma-Al_2O_3$ , (M = metal alcalino,  $x = 5-15$  % peso,  $y = 3-8$  % peso)(7). Debido a su elevada basicidad, estos materiales se han aplicado en el campo de la química fina, por ejemplo, en reacciones de isomerización de olefinas. Sin embargo, los materiales básicos de fuerza media o débil o con pares ácido-báse, constituyen la principal familia de catalizadores básicos heterogéneos.

Hattori propuso 4 parámetros fundamentales para reconocer a un material como catalizador básico heterogéneo (2; 4):

- (1) Mediante la caracterización de la existencia de centros básicos en la

superficie, empleando indicadores ácido-base, adsorción de moléculas ácidas, reacciones en superficie, espectroscopia (UV, IR, XPS, etc.).

- (2) Mediante la existencia de una relación entre la actividad catalítica y la cantidad y/o fuerza de los centros básicos. No obstante, los centros activos pueden desactivarse mediante moléculas ácidas como el HCl, H<sub>2</sub>O, y CO<sub>2</sub>.
- (3) Que el material presente actividades similares a las de aquellas reacciones catalizadas habitualmente por bases en sistemas homogéneos, es decir, cuando los sólidos catalizan ciertas reacciones para dar los mismos productos que en fase homogénea, mediante el mismo mecanismo de reacción.
- (4) Cuando los estudios mecanísticos de las reacciones, la distribución de productos y las observaciones espectroscópicas de las especies en superficie indican que los intermedios implicados en la reacción son aniónicos.

Una de las razones del uso limitado de los catalizadores básicos heterogéneos deriva de la desactivación rápida que sufren los materiales, debido al envenenamiento por CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Los catalizadores deben pretratarse a elevadas temperaturas en ausencia de estos agentes pasivantes, previamente a su uso en la reacción. Sin embargo, trabajando en condiciones adecuadas, un número muy importante de reacciones se puede llevar a cabo con resultados tan buenos, o incluso mejores que en los sistemas homogéneos. Por tanto, hoy en día, se puede decir que los catalizadores sólidos básicos son capaces de reemplazar las bases homogéneas en muchas reacciones, pudiéndose incluso llevar a cabo a mayor temperatura o en fase gas. Además, la sustitución de las bases homogéneas por catalizadores sólidos heterogéneos es el objetivo para una ruta más ecoeficiente y sostenible.

El elevado potencial de los catalizadores heterogéneos básicos ha originado una extensa gama de aplicaciones en síntesis orgánica (8):

- Isomerización de alquenos o alquinos: Como el pK<sub>a</sub> de los alquenos es elevado, se requieren catalizadores básicos fuertes para este tipo de reacciones. Entre ellos, cabe destacar a los óxidos de metales alcalinotérreos o amiduros de alcalinos soportados en alúmina.

- Formación de enlaces C-C: condensación aldólica, condensación de Knoevenagel y Claisen-Schmidt, nitroaldólica, adición de Michael, adición conjugada de alcoholes, etc. Estas reacciones pueden llevarse a cabo con distintos catalizadores, tales como los óxidos de metales alcalinotérreos, hidrotalcitas, ALPON,  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Apertura nucleofílica de epóxidos.
- Reacciones de oxidación: mediante  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  o hidrotalcitas.
- Formación de enlaces C-Si:  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{KNH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Aunque a lo largo de los últimos años se ha hecho un gran esfuerzo por obtener materiales con centros básicos de distinta fuerza y naturaleza, no existe un camino definitivo para caracterizar los sólidos básicos, especialmente, lo que concierne a su fuerza y número de centros. Además, la caracterización completa de la naturaleza, la fuerza y el número de centros básicos necesita la puesta en marcha de varios métodos complementarios de caracterización. Por otro lado, la acción de los sólidos básicos no siempre es equivalente a la de los catalizadores básicos homogéneos, por lo que es necesario llegar a esclarecer el papel de los centros básicos en las distintas reacciones.

El interés por utilizar estos sólidos básicos en reacciones de interés industrial o más concretamente en la industria de los aromas y fragancias, radica en el hecho de que la variedad de los productos obtenidos ha mostrado un crecimiento muy elevado en la historia reciente. La producción de aromas y fragancias a escala industrial es un campo en desarrollo en el que se utilizan más de 3000 productos químicos. Los valores estimados en el año 1995, sobre el consumo mundial de estos productos puede observarse en la tabla 1.2.

**Tabla 1.2.** *Consumo anual de diferentes aromas en 1995 (9).*

Aroma	Consumo (t/año)	Aroma	Consumo (t/año)
<i>p</i> -Anisaldehído	1200	Heliotropina	1100
Eugenol	800	Vainilla	5500
Citral	1200	1-mentol	4000
Cinamaldehído	2000	Iononas	3500

La mayoría de estos compuestos precisan reacciones clásicas orgánicas en medio básico para obtener los productos deseados. En este trabajo de tesis, como se verá en secciones posteriores, se ha escogido la reacción de condensación aldólica, como reacción modelo para la síntesis de moléculas de amplio interés industrial.

## 1.1 *Objetivos generales*

La condensación aldólica es una de las reacciones más importantes para la formación de nuevos enlaces C-C, que puede llevarse a cabo con catalizadores homogéneos del tipo soluciones acuosas básicas.

La investigación descrita en esta tesis concierne el uso de catalizadores básicos heterogéneos, que puedan reemplazar a los catalizadores homogéneos clásicos. Las alternativas propuestas son las *hidrotalcitas*, arcillas aniónicas, que recientemente han originado un gran interés en reacciones de condensación aldólica, entre otras, y los *líquidos iónicos básicos soportados*, como catalizadores novedosos en este campo.

Las hidrotalcitas o hidróxidos dobles laminares (HDL) son compuestos inorgánicos de composición  $[M_n^{2+}M_m^{3+}(OH)_{2(n+m)}]^{m+}$ , formados por láminas cargadas positivamente, y cuya carga negativa es compensada por aniones  $[A^{x-}]_{m/x}$ . Estos materiales han sido objeto de numerosas investigaciones durante los últimos años. Inicialmente fueron muy estudiados como precursores de óxidos mixtos ácido-básicos (10). Recientes estudios han demostrado que la descomposición térmica de estos materiales y posterior rehidratación, genera sólidos laminares cuyo comportamiento es el de un catalizador de tipo Brønsted. Esta última propiedad les confiere un carácter original único en estos catalizadores.

Por otro lado, los líquidos iónicos se están estudiando actualmente en diversas aplicaciones, por destacar algunas, como solvente en catálisis homogénea, en procesos de extracción, membranas, catálisis polimérica, etc. (11; 12). Estos sistemas iónicos son sales de cationes orgánicos, líquidos a temperatura ambiente, y que pueden utilizarse en una amplia variedad de aplicaciones, debido a sus propiedades, siendo la catálisis, nuestro principal

objetivo.

Tanto hidrotalcitas como líquidos iónicos soportados juegan un papel importante en la catálisis heterogénea básica, de manera que, los estudios que se presentarán, puedan determinar las propiedades y la naturaleza de los centros básicos en ambos tipos de catalizadores. En el caso de las hidrotalcitas, existen numerosos trabajos relacionados con la basicidad de estos materiales. Sin embargo, este trabajo de tesis, intenta por primera vez, razonar de forma apropiada la elevada actividad catalítica de las hidrotalcitas rehidratadas en una reacción básica.

Inicialmente se hace una introducción a las técnicas de caracterización usadas en este trabajo, que posteriormente serán desarrolladas para cada una de las dos partes en las que se divide esta tesis, incluyendo los resultados obtenidos para ambos tipos de catalizadores.

En este sentido, el trabajo en la 1ª parte de esta tesis se centra en el estudio de materiales de tipo *hidrotalcita*. En el *capítulo 3* se presentan los antecedentes bibliográficos, así como información relativa a la química de las hidrotalcitas, los métodos de caracterización más usuales y sus aplicaciones. Para entrar en detalle, en el *capítulo 4*, se muestran los primeros resultados de síntesis y caracterización físico-química de estos materiales. Se aportan los resultados relativos al proceso de rehidratación, en el que se aprecia la mejora en el número de centros activos accesibles. Se incluye también el estudio y caracterización de la presencia de agentes dopantes. En el *capítulo 5* se aborda la caracterización de las propiedades básicas, mediante métodos físico-químicos, así como mediante la actividad catalítica de la reacción modelo entre citral-cetonas. Finalmente, en el *capítulo 6*, se presentan los resultados preliminares en una reacción de condensación aldólica novedosa, entre el aldehído canfolénico y la metiletilcetona.

En la 2ª parte, se muestra el estudio de los *líquidos iónicos soportados*, concretamente, de la molécula de Hidróxido de Colina. El *capítulo 7* muestra una breve introducción a la aparición de los líquidos iónicos. La metodología de síntesis y caracterización de los sólidos se detalla en el *capítulo 8*, mientras que la actividad catalítica en distintas reacciones de condensación aldólica, con varios sustratos queda reflejada en el *capítulo 9*.

Con ello, se intentará correlacionar la actividad de las reacciones, con las propiedades básicas previamente determinadas.

La 3<sup>a</sup> parte finaliza con las conclusiones generales de este trabajo.

## Capítulo 2

# Técnicas de caracterización

### 2.1 Análisis elemental

La composición química de las muestras se determinó mediante la técnica ICP-OES<sup>1</sup> en un equipo Perkin-Elmer Plasma 400. Cada una de las muestras se disgregó en HNO<sub>3</sub> al 10 % antes de llevar a cabo el análisis. Por otro lado, para la cuantificación del carbono, nitrógeno e hidrógeno, se empleó un analizador elemental Carlo Erba EA1108.

### 2.2 Fisisorción de Nitrógeno: Área BET

La técnica de fisisorción de N<sub>2</sub> es una de las más utilizadas para determinar la área superficial ( $A_s$ ) y la distribución de tamaño de poros, como parámetros importantes en la caracterización de un sólido. Para que las medidas con esta técnica sean fiables se deben conocer los mecanismos de fisisorción así como su dependencia con la porosidad. El fenómeno de fisisorción se produce cuando un gas adsorbible se pone en contacto con la superficie de un sólido, mediante interacciones de tipo Van der Waals, produciéndose un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa. Este proceso depende de la presión y la temperatura, de manera que la adsorción física de los gases en los sólidos aumenta cuando la temperatura decrece y cuando la presión aumenta. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar en una isoterma de adsorción.

---

<sup>1</sup>Espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente

El proceso de fisisorción se conduce a temperatura criogénica, normalmente a la del nitrógeno líquido (77.35 K a presión atmosférica). La cantidad de gas adsorbida se expresa como el volumen en las condiciones estándar de presión y temperatura, mientras que la presión se expresa como presión relativa (presión de gas en cada punto dividido por la presión  $P_0$  del gas adsorbido).

Según la I.U.P.A.C., en función del tamaño de poro, existe la siguiente clasificación:

- i*) Macroporos: el tamaño de los poros es superior a 500 Å (50 nm).
- ii*) Mesoporos: los poros presentan un tamaño cuya anchura está comprendida entre los 20 y los 500 Å.
- iii*) Microporos: el tamaño de los poros es inferior a los 20 Å.

Estos límites son bastante arbitrarios ya que el mecanismo de llenado de los poros depende de la forma de los mismos y de las interacciones adsorbato-adsorbente. Por otro lado, la fisisorción en los poros transcurre en dos etapas: la adsorción en monocapa/multicapa y la condensación capilar. En la adsorción en monocapa, las moléculas de adsorbato se adsorben en la superficie del sólido, mientras que en la multicapa, las moléculas se adsorben en capas consecutivas. La condensación capilar viene acompañada normalmente por el fenómeno de histéresis, lo cual implica que el proceso de adsorción no coincide con el de desorción. Este fenómeno nos da información del tipo de poros que posee el material.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el método BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller (13). La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir, incorporando el concepto de multicapa, donde las fuerzas activas en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multicapa. Se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

- No existen centros preferentes de adsorción porque todos ellos tienen la misma energía superficial.
- No existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

La expresión 2.1 es la ecuación BET en su forma lineal. Esta ecuación debe generar una línea que intercepta en  $1/V_m C$  y con pendiente  $(C - 1)/V_m C$ .

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad (2.1)$$

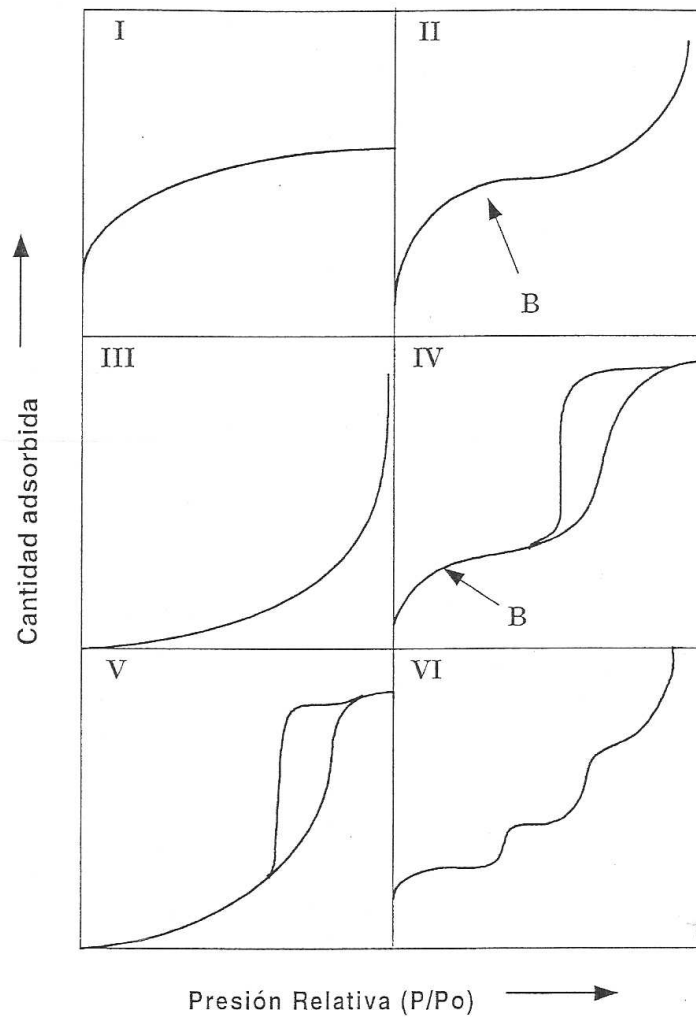
Con este método se determina el  $V_m$  (volumen o capacidad de la monocapa), con el que se podrá calcular la área superficial  $A_s$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) a partir de la ecuación 2.2.

$$A_s(BET) = \frac{V_m N_A a_m}{m V_0} \quad (2.2)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23}$ ),  $m$  es la masa de muestra adsorbible,  $V_0$  es el volumen molar de gas ( $22414 \text{ cm}^3$ ) y  $a_m$  es la área de la molécula de adsorbato. En este caso, la molécula de adsorbato considerada es el  $\text{N}_2$ , y su sección es de  $16.2 \text{ \AA}^2$ .

Generalmente, las isotermas pueden seguir una de las 6 formas existentes, según se muestra en la figura 2.1. Las cinco primeras fueron asignadas por Brunauer, y la sexta es la más reciente que se añadió. Todas ellas informan del volumen adsorbido a una determinada presión, y permiten calcular la área superficial, el tamaño de poro, etc. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción.

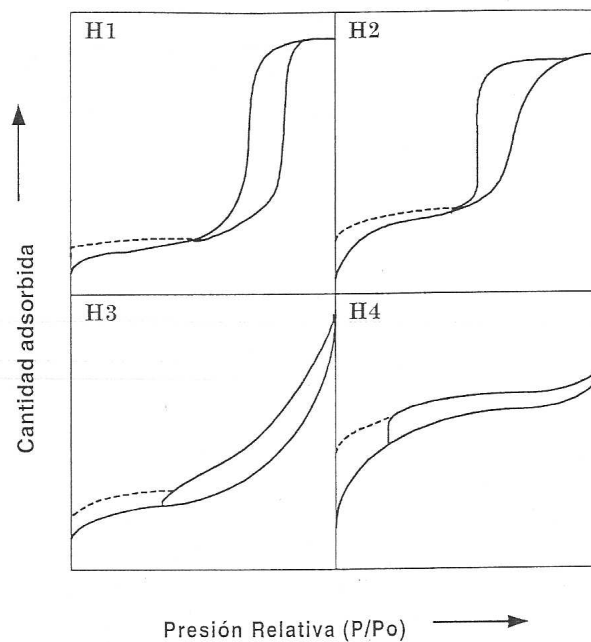
La isoterma de tipo I es característica de materiales que tienen poros extremadamente pequeños o microporos. Las de tipo II y IV son indicativas de, o bien materiales no porosos o bien materiales que presentan poros relativamente grandes. Concretamente, en las isotermas de tipo II se considera una adsorción en monocapa-multicapa. Se define un punto B en la isoterma, que señala el momento en que la monocapa está completa y empieza la adsorción en multicapa. En las de tipo IV, son característicos los ciclos de histéresis, conocidos por la condensación capilar producida en los mesoporos, así como los límites de cantidad adsorbida a elevada presión relativa. Las de tipo III y V se dan en condiciones en las que las moléculas de  $\text{N}_2$  tienen más afinidad hacia ellas mismas que no hacia el sólido, aunque son isotermas poco frecuentes. La de tipo VI raramente se presenta, indi-



**Figura 2.1.** Tipos de isothermas de adsorción.

cando un sólido no poroso, con una superficie completamente uniforme.

Los ciclos de histéresis que aparecen en la zona de multicapa de las isothermas de fisisorción, y debidos a condensación capilar en estructuras mesoporosas, pueden también presentar una variedad de formas. En la figura 2.2 se muestran dos tipos extremos de ciclos de histéresis H1 y H4, donde en el primer caso, la isoterma de adsorción es vertical y paralela a la de desorción, mientras que en el segundo caso, las dos isothermas son paralelas y horizontales. El de tipo H1 corresponde a materiales con poros tubulares o empaquetamientos de esferas uniformes, dispuestos de forma regular, y que por tanto, muestran una distribución de tamaño de mesoporos estrecha. El de tipo H4 se asocia a poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad.



**Figura 2.2.** Ciclos de histéresis.

Las ciclos de tipo H2 y H3 pueden considerarse como situaciones intermedias entre las anteriores. En H2, la distribución de tamaños y formas

de poro no están del todo bien definidas, aunque pueden asociarse a poros con un diámetro grande pero con una pequeña apertura. Los de tipo H3 se asocia a materiales con forma de placas, dando lugar a poros en forma de rendija. Las líneas de trazos de la figura 2.2 representan la histéresis a bajas presiones en materiales microporosos, debido a la retención irreversible de moléculas en la entrada de los poros o por hinchamiento de la estructura.

La área BET  $A_s$  fue determinada mediante las isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  a 77 K, mediante dos equipos: Quantachrome Autosorb-6B y Micromeritics ASAP 2000. Previamente al análisis, las muestras se desgasificaron a 393 K durante 16 h bajo vacío. Los modelos BET, *t-plot* (14) y *BJH* (15) (aplicados a la isoterma de adsorción y considerando geometrías de poro cilíndrica) se usaron para obtener información de la área superficial específica, micro- y mesoporosidad y distribuciones de tamaño de poro, respectivamente.

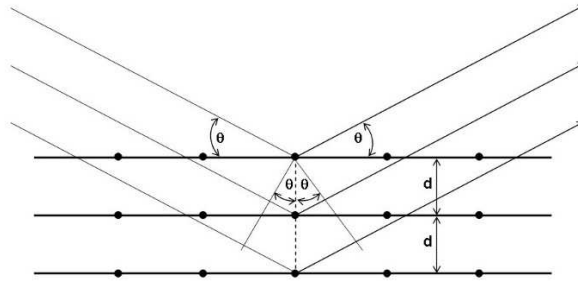
### 2.3 *Picnometría de Helio*

Las medidas de picnometría de helio se llevaron a cabo a 293 K en un pentapicnómetro Quantachrome, para determinar la densidad real de las muestras.

### 2.4 *Difracción de rayos X*

La técnica de difracción de rayos X es la técnica de importancia primordial en la elucidación de estructuras, así como en la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos.

Cuando un haz estrecho de radiación de rayos X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo de incidencia  $\theta$ , una porción de ellos es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos, donde otra fracción de radiación vuelve a dispersarse, y la que queda vuelve a penetrar en una tercera capa, y así sucesivamente. La radiación difractada sale con un ángulo igual al de entrada, por lo que respecto al ángulo de incidencia, la radiación difractada sale con un ángulo  $2\theta$ .



**Figura 2.3.** Difracción de rayos X por un cristal.

Los tubos de rayos X tienen un vacío permanente de  $10^{-6}$  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 entre unos 20 a 100 kV. Aproximadamente un 98% de la energía de los electrones se transforma en calor, y por ello, el ánodo debe ser de un material de elevada conductividad térmica, normalmente cobre, y debe estar refrigerado.

Para que la difracción de rayos X ocurra hay dos requisitos: (i) que el espaciado entre las capas de átomos del material sea el mismo que la longitud de onda de la radiación y (ii) que los centros de dispersión estén distribuidos de forma regular en el espacio. En 1912, W.L. Bragg estudió la difracción de rayos X en cristales, tal como se muestra en la figura 2.3. La intensidad de la radiación difractada es función de la distancia entre los planos del cristal de la estructura del material y del mismo ángulo  $\theta$ . Para realizar el análisis de difracción de rayos X se realiza un barrido desde ángulos  $\theta$  pequeños hacia ángulos altos. La radiación difractada se recoge por un detector móvil que va siguiendo la dirección de los rayos difractados. Finalmente se obtiene un difractograma que representa la intensidad de la radiación difractada en función del ángulo  $\theta$  o  $2\theta$ .

La ley de Bragg indica la relación entre el ángulo de la radiación difractada  $\theta$ , el espaciado reticular  $d_{hkl}$  y la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación de rayos X, según la ecuación 2.3:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (2.3)$$

siendo  $n$  un número entero.

Según el tipo de muestra, la técnica puede usarse con dos configuraciones:

- Difracción de polvo cristalino
- Difracción de monocristal

Las muestras se analizaron mediante la configuración de polvo cristalino. La información que se puede obtener a partir del difractograma es la siguiente:

- a) espaciado interplanar
- b) índices de Miller  $hkl$
- c) dimensiones de la celda unidad y tipo de red
- d) intensidad de las reflexiones
- e) identificación relativa de los compuestos cristalinos
- f) análisis cuantitativo de mezclas cristalinas
- g) determinación de tamaños de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

Para identificar las fases presentes en cada muestra se usó la base de datos del *Joint Committee for Powder Diffraction Sources (JCPDS)* del International Centre for Diffraction Data, que contienen las fichas de una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos. Estas fichas recogen información relativa a los espaciados  $d$  y las intensidades de línea relativas, así como otros datos relacionados. El tamaño de partícula se determinó mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 2.4), que relaciona el diámetro de la partícula cristalina con la anchura de pico del difractograma de rayos X.

$$B_{hkl} = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} \quad (2.4)$$

donde  $D$  es el diámetro de la partícula,  $\lambda$  es la longitud de onda utilizada,  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $k$  es la constante de Scherrer (suele

tomar el valor de 0.9) y B es la anchura de pico a media altura en radianes. En algunos casos, puede encontrarse el valor de la anchura integral  $\beta$ , en lugar del valor B. En general, se recomienda tomar el valor  $\beta$  (16), por lo que en este trabajo, se especificará cuál de estos dos valores se toma para el cálculo del diámetro de partícula.

Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo se obtuvieron en un difractómetro modelo SiemensD5000 configurado con la geometría Bragg-Bentano con radiación  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.1541$  nm) y filtro de Ni. Los datos se recolectaron en el rango entre 5 y 70° en escala  $2\theta$ , con un paso angular de 0.05° y un tiempo de adquisición de 3 s por paso, resultando en una velocidad de  $1^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## 2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para obtener una imagen mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) (17), la superficie de una muestra sólida es barrida con un haz de electrones muy fino de energía elevada según un modelo *raster*. El *raster* es un modelo de barrido donde el haz de electrones barre la superficie en línea recta, vuelve a la posición inicial y se desplaza hacia abajo una distancia establecida. Al barrer la superficie se producen distintos tipos de señales. Estas señales pueden incluir electrones retrodispersados o secundarios, fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías, que son captados por un detector y convertidos en imágenes. En general, este tipo de microscopios utilizan cañones termoiónicos que operan entre 5 y 50 kV, lo cual corresponde a electrones con una longitud de onda entre 0.17 y 0.05 Å.

Para llevar a cabo el análisis, se necesita poca cantidad de muestra, la cual es depositada sobre un portamuestras que contiene una capa de doble adhesión de grafito. De esta manera, las partículas de muestra quedan pegadas en él. Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar. Se han desarrollado muchas técnicas que permiten obtener imágenes SEM de muestras que no son conductoras; entre ellas, las más comunes incluyen el recubrimiento de la superficie de la muestra con una película delgada producida por evaporación al vacío. El grosor de esta

película debe ser el adecuado para que sea conductor y no enmascare los detalles de la superficie. Habitualmente esta película suele ser de oro o de grafito. La microscopía de barrido de electrones proporciona información sobre la morfología y la topografía del sólido que se pretende estudiar, para obtener información sobre sus propiedades.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido se obtuvieron mediante un equipo de emisión de campo JEOL JSM-6700F, trabajando a un voltaje de aceleración de 5 kV, y un equipo JEOL JSM6400 en el rango 30-35 kV. En algunos casos, se combinó la técnica de microscopio de barrido con análisis de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX). Las muestras fueron metalizadas con oro o paladio para crear el contraste necesario.

## 2.6 *Microscopía electrónica de transmisión (TEM)*

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) consiste en el uso de electrones de una energía elevada de 100 kV o superior, los cuales son transmitidos a través de una fina película de muestra y posteriormente dispersados y amplificados. Con ello, se permiten obtener imágenes con aumentos muy elevados.

Las muestras fueron analizadas en un microscopio electrónico de transmisión PhilipsCM30UT, con una pistola de emisión de campo como fuente de electrones, operando a 300kV. Las muestras se montaron sobre un polímero de carbón *Quantifoil* soportado en una rejilla de cobre. El procedimiento se llevó a cabo colocando unas pequeñas gotas de una suspensión de la muestra en etanol, sobre la rejilla, y dejando secar a temperatura ambiente.

## 2.7 *Espectroscopia FT-IR*

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo, utilizándose principalmente en la identificación de compuestos orgánicos. El espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano, lo que corresponde a longitudes de onda entre 0.78 y 1000  $\mu\text{m}$ . La mayoría

de aplicaciones se han centrado en la región del infrarrojo medio comprendida entre los 4000 y los 400  $\text{cm}^{-1}$  (de 2.5 a 25  $\mu\text{m}$ ). Las unidades para medir la radiación infrarroja pueden ser la longitud de onda  $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ ) o el número de onda  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). En la ecuación 2.5 se muestra la relación que existe entre ambas:

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^{-4}}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (2.5)$$

El número de onda  $\bar{\nu}$  es directamente proporcional a la energía  $E$  o la frecuencia  $\nu$  mediante la ecuación de Planck. Para absorber radiación infrarroja, la molécula experimenta un cambio neto en su momento dipolar, debido a su movimiento de vibración y de rotación. La identificación de compuestos mediante esta técnica se lleva a cabo en dos etapas. La primera implica la determinación de grupos funcionales en la región de *frecuencias de grupo*, que abarca la zona 3600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ . La segunda etapa consiste en la comparación del espectro desconocido con espectros de compuestos puros que contienen los grupos funcionales encontrados en la primera etapa. Así, la región de la *huella digital* entre 1200 y 600  $\text{cm}^{-1}$  es útil ya que las diferencias en la estructura molecular generan cambios importantes en la distribución de picos en el espectro.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Bruker-Equinox-55 FTIR. Los espectros se adquirieron acumulando 64 análisis con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  en el rango entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Las muestras se prepararon mezclando los sólidos en polvo con KBr con una relación 15:85, para formar una pastilla. Las distintas muestras, dada su basicidad, se conservaron en atmósfera de Ar para evitar la adsorción de  $\text{CO}_2$ . Las muestras calcinadas se analizaron pasando un flujo de Ar hasta 723 K en una celda en modo de reflectancia difusa (DRIFT).

Por otro lado, en los espectros en los que se ha utilizado  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  o  $\text{CH}_3\text{CN}$  como molécula sonda, se ha seguido el siguiente procedimiento: (i) muestras en polvo calcinadas en la celda, (ii) introducción de la molécula sonda mediante un saturador y un flujo de Ar de 5 o 10  $\text{cm}^3 \text{STP} \cdot \text{min}^{-1}$  durante 1 h a 273 K, (iii) eliminación del exceso con Ar a un mismo flujo durante 1 h. En algunos casos, la molécula sonda se introdujo *ex situ* y sin

previa calcinación (por ejemplo, en muestras rehidratadas), tal y como se especificará en secciones posteriores, en cada uno de los casos.

## 2.8 *Análisis termogravimétrico (TGA)*

En un análisis termogravimétrico se registra la masa de forma continua, de una muestra colocada en atmósfera controlada, en función de la temperatura y del tiempo. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica y se utiliza en el estudio de descomposición o calcinación de materiales. Los equipos comerciales constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas, y un ordenador para el control del instrumento y adquisición de datos. Durante la descomposición de la muestra, el termograma va mostrando distintas etapas, pudiéndose con ello representar el gráfico de su derivada. Esta derivada proporciona información complementaria a la obtenida en el termograma ordinario.

En este trabajo, el análisis térmico se llevó a cabo en una termobalanza Labsys/Setaram TG DTA/DSC, equipada con un horno de temperatura programable. La muestra (unos 50 mg) se calentó desde temperatura ambiente hasta 1173 K en atmósfera de Ar ( $80 \text{ cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{min}^{-1}$ ) a  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ .

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

La desorción a temperatura programada se basa en la quimisorción de un gas o un líquido sobre un sólido y su posterior desorción mediante aumento de temperatura. La cantidad de especies adsorbidas se puede detectar mediante diferentes tipos de detectores, ya sea el TCD o detector de conductividad térmica o el espectrómetro de masas. En función de las características de la superficie, el gas se puede adsorber dando lugar a distintas especies, de manera que la desorción se producirá a diferentes temperaturas, según la fuerza de enlace que se haya producido entre el gas y el centro en cuestión. Cuando se adsorbe el gas, se forman varias capas de adsorción, dándose la quimisorción entre la primera capa de gas y la superficie del sólido. Por tanto, antes de realizar un experimento, se deben eliminar las capas formadas por fisisorción. Posteriormente se calienta la muestra y se

va produciendo la eliminación de especies adsorbidas, las cuales se dirigen hacia el detector, pudiendo así representar el señal de estas especies frente a la temperatura. Esta técnica permite obtener información sobre los centros activos de los catalizadores. Usando distintas moléculas sonda como el  $\text{NH}_3$  o el  $\text{CO}_2$ , se puede obtener información de la acidez o basicidad del material.

Para este trabajo se analizaron las propiedades básicas de los materiales, mediante TPD de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  y  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en un equipo Thermo Finnigan TPDRO 1100 equipado con un horno de temperatura programable y un detector TCD. A la salida de gases se acopló un espectrómetro de masas cuadrupolo Pfeiffer GSD300.

El método de análisis para el  $\text{CO}_2$  se realizó siguiendo el protocolo descrito por Padmasri *et al.* (18) modificando alguno de los parámetros. Habitualmente, unos 100 mg de muestra se colocaron entre lana de cuarzo, dentro de un reactor de cuarzo. La muestra se pretrató con Ar a 373 K durante una h y se enfrió a 353 K previamente a la adsorción de  $\text{CO}_2$  a la misma temperatura. Después de la adsorción de  $\text{CO}_2$  (3% vol.  $\text{CO}_2$  en He;  $20 \text{ cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{min}^{-1}$ ) durante 1 h, el material se trató con He ( $20 \text{ cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{min}^{-1}$ ) durante 45 min a 373 K para eliminar el  $\text{CO}_2$  fisisorbido. La medida de desorción de  $\text{CO}_2$  se midió tratando la muestra desde temperatura ambiente hasta 1173 K a una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  y recolectando los resultados con un detector TCD. La deconvolución de los picos se llevó a cabo con el mismo programa del equipo, determinando así el número de centros básicos de Brønsted, asumiendo que cada molécula de  $\text{CO}_2$  se adsorbe en un centro básico.

Para las otras moléculas sonda se pasó un flujo de Ar saturado con  $\text{CH}_3\text{CN}$  o  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , durante un tiempo determinado *ex situ*. Las muestras saturadas se sometieron a un tratamiento con He ( $20 \text{ cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{min}^{-1}$ ) a una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  hasta 1023 K. La detección se realizó mediante TCD y espectrometría de masas para gases.

## 2.10 Resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear se basa en la medida de la absorción de radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias.

cuencias, entre 4 y 600 MHz, aproximadamente, en cuyo proceso están implicados los núcleos de los átomos. Es una de las técnicas más potentes para la elucidación de estructuras, tanto orgánicas como inorgánicas (17). La base teórica fue desarrollada por W. Pauli en 1942, quien sugirió que ciertos núcleos atómicos pueden tener espín y momento magnético y que, al exponer estos núcleos a un campo magnético se produciría desdoblamiento de los niveles de energía. Posteriormente se descubrió que los núcleos, en un campo magnético intenso, absorben radiación electromagnética, a consecuencia de desdoblar sus niveles de energía. Tras ello, se observó que en la absorción de radiofrecuencias por un núcleo en un campo magnético influye en entorno molecular, y que este efecto se puede correlacionar con la estructura molecular.

La aplicación más importante de esta técnica es la espectroscopia de protón para la identificación y elucidación estructural de moléculas orgánicas y organometálicas. Sin embargo, más de 200 isótopos poseen momentos magnéticos y por tanto, pueden estudiarse por RMN. El uso más importante en catálisis heterogénea consiste en la caracterización del entorno químico y estructural de los átomos de los catalizadores o de especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

Los experimentos de  $^{27}\text{Al}$  se llevaron a cabo en un espectrómetro Varian VXR-400S con un campo magnético de 9.4 T, operando a 104.2 MHz con una anchura de pulso de 1 ms. Las muestras giraron en un rotor de zirconia de 4 mm a una frecuencia de giro de 8 kHz y a velocidad elevada correspondiente al ángulo mágico (MAS). Se acumularon un total de 4000 análisis con una anchura de barrido de 100 kHz y un tiempo de adquisición de 0.2 s. Para evitar efectos de saturación, se seleccionó un retraso en la adquisición entre acumulaciones sucesivas de 1 s. Los desplazamientos químicos se referenciaron a  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

*Parte I*

*HIDRÓXIDOS DOBLES  
LAMINARES*

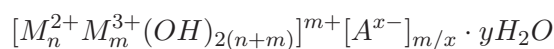


## Capítulo 3

# Introducción

### 3.1 Los Hidróxidos dobles laminares (HDL)

Los hidróxidos dobles laminares, HDL, (ó LDHs, acrónimo de *Layered double hydroxides*) son una familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar, también denominados arcillas aniónicas. La fórmula general de los HDL es



donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son cationes de metales divalentes y trivalentes, respectivamente,  $A$  representa el anión (normalmente carbonato), e  $y$  es el número de moléculas de agua del espacio interlaminar. La relación  $m/(m+n)$  puede variar entre 0.17 y 0.33, dependiendo de la combinación de metales divalentes y trivalentes. Las propiedades de los HDL están fuertemente influenciadas por la composición y la naturaleza de los aniones y de los cationes (10).

El primer HDL conocido se identificó a mediados del siglo XIX como un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio, denominado hidrotalcita (HT), cuya fórmula exacta es  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$ . Quien primero publicó datos sobre la hidrotalcita natural fue Hochstetter (19) en 1842, y cien años más tarde fue sintetizada por Feitknecht (20).

Más adelante, en los años sesenta, se descubrieron otros compuestos con la misma estructura que la hidrotalcita, pero con otros cationes distintos al Mg y Al, por lo que es habitual que los HDL se conozcan en la literatura

como "compuestos de tipo hidrotalcita", incluso si no contienen magnesio ni aluminio. Así pues, este tipo de compuestos puede estar formado por una gran variedad de cationes. Antes de la publicación de la estructura de la hidrotalcita, se fueron elucidando las estructuras de la piroaurita y la sjögrenita, consideradas como isomorfas de la hidrotalcita y manaseita, respectivamente (21; 22).

Las hidrotalcitas han sido utilizadas ampliamente en catálisis. Fue en el año 1971, cuando apareció la primera patente donde se hacía referencia a la estructura de hidrotalcita obtenida por precipitación, como precursora de catalizadores de hidrogenación (23). Posteriormente, Miyata publicó algunos trabajos refiriéndose específicamente a hidrotalcitas (24).

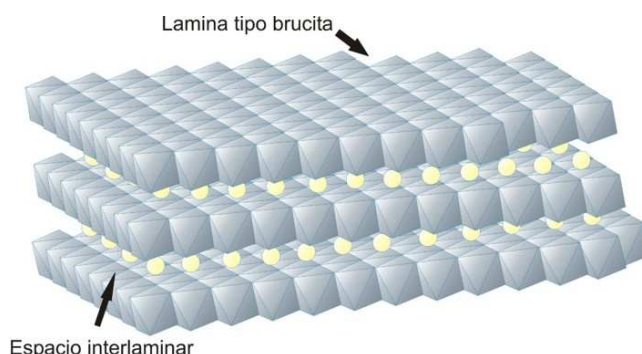
En el campo de la catálisis, las hidrotalcitas se utilizan habitualmente después de someterlas a procesos de calcinación, generando óxidos mixtos con propiedades particularmente interesantes:

- i)* Elevada área superficial.
- ii)* Basicidad.
- iii)* Obtención de una distribución homogénea de óxidos mixtos de diferentes metales, estables al tratamiento térmico, con tamaños de cristal muy pequeños.
- iv)* Efecto memoria, permitiendo la reconstrucción de la estructura laminar (ver §3.1.3.3).

### 3.1.1 Estructura

La hidrotalcita consiste en un material laminar, de estructura similar a la brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , donde los octaedros de  $\text{Mg}^{2+}$  (coordinado a 6 OH) forman capas infinitas, superpuestas unas encima de las otras, y unidas mediante enlaces de hidrógeno (10). Cuando parte de los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  se sustituyen por un catión trivalente, cuyo radio no sea muy distinto al del  $\text{Mg}^{2+}$ , se genera una carga positiva en la lámina, que ha de ser compensada por aniones, de forma proporcional a la cantidad de cationes trivalentes incorporados. Estos aniones de compensación quedan situados en el espacio interlaminar, junto con moléculas de agua de cristalización (10; 25). La

fuerza electrostática ejercida entre los aniones y las láminas determina la distancia interlaminar, que a su vez, depende también de la naturaleza de estos aniones y del grado de hidratación. La representación de este tipo de materiales se observa en la figura 3.1.

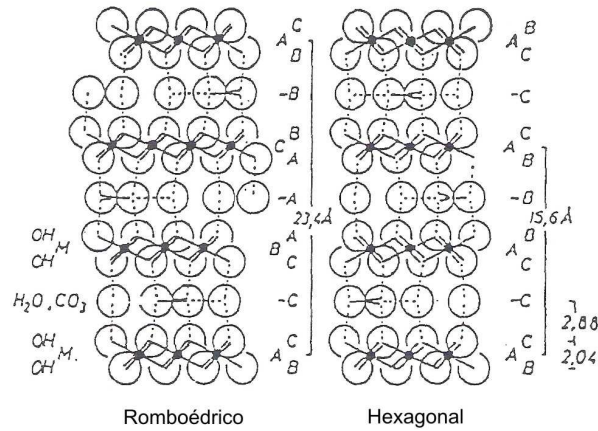


**Figura 3.1.** Esquema de la estructura de los HDL.

Generalmente se pueden encontrar láminas de HDL de aniones divalentes y trivalentes, aunque se han podido sintetizar otros HDL menos convencionales conteniendo metales monovalentes ( $\text{Li}^+$ ) o tetravalentes ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) (26–29). Además, se han podido sintetizar también HDL multicatiónicos, conteniendo distintos cationes divalentes y trivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), para usarlos posteriormente como precursores de catalizadores (30–33).

El apilamiento de láminas de tipo brucita puede tener simetría romboédrica, como en el caso de la hidrotalcita, o simetría hexagonal, como en el caso de la manaseita. Las dos formas se pueden distinguir únicamente mediante análisis de DRX, ya que presentan las mismas propiedades, así como la descomposición térmica hacia óxidos mixtos. La simetría romboédrica es la de más fácil obtención, mientras que la fase hexagonal es la forma estable a elevada temperatura. Según su simetría, las láminas pueden representarse como en la figura 3.2, donde se puede evidenciar la periodicidad de las láminas según la secuencia BC-CB-BC para la manaseita (2 láminas por celda unidad con simetría hexagonal), y BC-CA-AB-BC para la hidrotalcita (3 láminas por celda unidad con simetría romboédrica).

Para ambas simetrías, la celda unidad se caracteriza por los parámetros

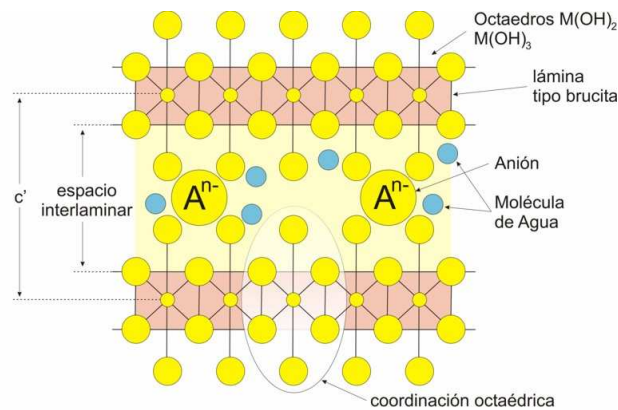


**Figura 3.2.** Simetría romboédrica y hexagonal de un HDL (34).

$a$  y  $c$ . En la simetría romboédrica (3R),  $c=3c'$ , donde  $c'$  es el espesor de una lámina formada por una capa de brucita y una intercapa, mientras que en la simetría hexagonal (2H),  $c=2c'$ .

Para el caso de la hidrotalcita,  $a=3.05 \text{ \AA}$  y  $c=23.4 \text{ \AA}$ , mientras que para la manaseita,  $a=3.1 \text{ \AA}$  y  $c=15.6 \text{ \AA}$ . El parámetro  $a$  es la distancia media catión-catión en una lámina tipo brucita.

En la figura 3.3 se muestra una vista esquemática de una hidrotalcita, mostrando el parámetro de celda  $c'$ , así como la distribución de aniones y moléculas de agua.



**Figura 3.3.** Espacio interlaminar de una hidrotalcita.

En la tabla 3.1 se dan a título de ejemplo, las denominaciones de algunos HDL naturales, con los dos tipos de simetrías existentes.

**Tabla 3.1.** *Tipos de hidroxicarbonatos  $[Mg_6M_2^{3+}(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$ .*

$M^{3+}$	Grupo espacial $R\bar{3}m$	Grupo espacial $P6/mmc$
Fe	Piroaurita	Sjögrenita
Al	Hidrotalcita	Manaseita
Cr	Estictita	Barbertonita

La estructura de este tipo de compuestos puede acomodar un amplio rango de variables: naturaleza y proporción de cationes, distintos tipos de aniones de compensación de carga, cantidad de agua interlaminar, morfología cristalina y tamaños. En la naturaleza, sólo se pueden encontrar algunas de estas variaciones, y así, como ejemplo, el anión carbonato es el preferido (35). A continuación, se va a incidir en algunas de estas propiedades, para conocer con detalle, qué parámetros pueden ser importantes cuando se trabaja con hidrotalcitas o materiales relacionados.

### 3.1.1.1 Naturaleza de los cationes

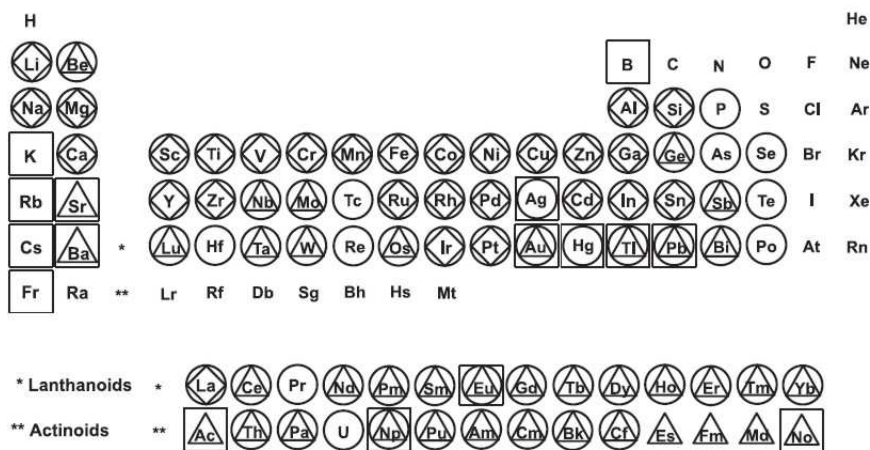
Diversos metales divalentes y trivalentes pueden combinarse para formar las láminas de la hidrotalcita. Los materiales más corrientemente sintetizados están formados por magnesio y aluminio, como en la hidrotalcita natural. Sin embargo, otros metales pueden estar asociados a la síntesis, por lo que otros cationes  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  pueden localizarse en los huecos octaédricos del empaquetamiento de OH de la capa de tipo brucita. Los cationes que van a integrarse en las láminas de tipo brucita deben presentar un radio iónico próximo al del  $Mg^{2+}$ . En la tabla 3.2 se pueden observar los radios iónicos de algunos cationes divalentes y trivalentes.

**Tabla 3.2.** *Radios iónicos de metales divalentes y trivalentes.*

$M^{2+}, \text{Å}$	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98
$M^{3+}, \text{Å}$	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
	0.50	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.76	0.81

De todos ellos, el  $\text{Be}^{2+}$  es demasiado pequeño para establecer la coordinación octaédrica de la lámina tipo brucita y no puede formar este tipo de estructura, mientras que cationes como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ , son demasiado grandes; estos metales forman otros tipos de estructuras. Sin embargo, en la literatura se encuentran trabajos sobre hidrotalcitas que incorporan pequeñas cantidades de  $\text{Ca}^{2+}$  en las láminas de tipo brucita (36; 37).

En la figura 3.4 se muestran los distintos metales que han sido empleados como constituyentes de HDL tanto en publicaciones como en patentes (38).



**Figura 3.4.** Metales constituyentes de HDL (38).  $\diamond$  Revistas,  $\triangle$  patentes,  $\square$  desviación del radio iónico del  $\text{Mg}^{2+} > 50\%$ ,  $\circ$  desviación del radio iónico del  $\text{Mg}^{2+} < 50\%$ .

Se define el parámetro  $x$  como:

$$x = \frac{M^{3+}}{M^{2+} + M^{3+}}$$

Aunque las estructuras de tipo hidrotalcita pueden existir en el rango  $x=0.1-0.5$ , usualmente se pueden obtener sólo para  $0.2 \leq x \leq 0.33$ . Para valores de  $x$  superiores a 0.33, los octaedros de Al pueden conllevar la formación de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  excedente. De forma similar, valores de  $x$  bajos conllevan una alta densidad de octaedros de Mg en la capa de brucita, generando la formación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

### 3.1.1.2 Naturaleza de los aniones

En cuanto a la presencia de aniones en el espacio interlaminar de los compuestos de tipo hidrotalcita no existen prácticamente limitaciones. Se conocen hidrotalcitas con los siguientes aniones:

- a) Aniones inorgánicos:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , etc.
- b) Heteropoliácidos:  $(PW_{12}O_{40})^{3-}$ , etc.
- c) Ácidos orgánicos: oxálico, malónico, arilsulfonatos, etc.

El número, tamaño, orientación y la fuerza de enlace entre los aniones y los grupos hidroxilo de las láminas de la brucita determinan el grosor del espacio interlaminar. Este espacio interlaminar puede calcularse por diferencia entre el valor  $c'$  y  $4.8 \text{ \AA}$  (grosor de la capa de brucita). Así, según el tamaño del anión, el valor  $c'$  aumenta en función del radio iónico en el caso de halógenos o aniones orgánicos. En algunos casos, se observan valores de  $c'$  que no dependen del tamaño de los aniones como es el caso de los aniones  $CO_3^{2-}$  o los  $OH^-$ . Este efecto se debe al fuerte enlace de hidrógeno de las hidrotalcitas que contienen  $CO_3^{2-}$ ; cuando hay  $OH^-$  en el espacio interlaminar, el valor  $c'$  es bajo, y está relacionado con los fuertes enlaces por puente de hidrógeno entre el agua y los  $OH^-$  de las láminas. La naturaleza del anión no afecta al parámetro de celda  $a$ . El valor de  $c$  disminuye cuando aumenta la atracción electrostática entre las capas de brucita y el espacio interlaminar.

Las moléculas de agua  $m$  se encuentran en aquellos espacios de la intercapa que no están ocupados por aniones. Normalmente, la cantidad de agua se determina mediante medidas termogravimétricas de pérdida de peso (diferencia entre el peso inicial y el peso perdido hacia los 378 K, tal como sugirió Miyata (24)). En las hidrotalcitas que contienen carbonatos como aniones de compensación, es difícil determinar la cantidad de agua presente mediante TGA ya que adsorben gran cantidad de agua.

### 3.1.2 Métodos de síntesis

En la literatura se han propuesto diversos métodos de síntesis de HDL. Los más comunes son aquellos basados en la precipitación de las sales solubles

de cationes divalentes y trivalentes o de precursores alcóxido u orgánicos, mediante una solución alcalina.

### 3.1.2.1 *Co-precipitación de sales solubles inorgánicas*

Es el método más utilizado para la síntesis de un HDL (10; 39). Consiste en provocar la precipitación simultánea de una solución que contiene los cationes metálicos divalentes y trivalentes en las proporciones deseadas, en condiciones de sobresaturación, mediante una solución básica. La modificación de la concentración de reactivos, la velocidad de adición de las soluciones o el pH de precipitación, pueden afectar a las propiedades texturales y morfológicas del sólido.

Los mejores resultados se obtienen añadiendo la solución de las sales metálicas y la solución básica, en un vaso que inicialmente contiene agua, de manera que el pH de la solución sea constante. Generalmente, la adición lenta de los reactivos, regulando la velocidad de adición de las dos soluciones permite obtener una fase más homogénea. Es especialmente compleja la preparación de un HDL con otro anión distinto al carbonato, ya que el  $\text{CO}_2$  de la atmósfera se incorpora muy fácilmente. Con este método, se puede operar en condiciones de baja o alta saturación, variando así la cristalinidad del material final. Después de una etapa de nucleación o envejecimiento con temperatura, el precipitado se lava con agua, y se deja secar a una temperatura no superior a 393 K. Numerosos trabajos describen la síntesis de HDL mediante métodos de co-precipitación a pH constante (10; 40; 41).

La co-precipitación se puede llevar a cabo a pH variable, en cuyo caso, el HDL se prepara por adición de la solución de cationes metálicos a una solución alcalina sin control de pH. Así, se pueden obtener dos escalas de precipitación, una de la formación del HDL y el otro, de la precipitación del exceso de metal divalente. Es por ello que este método conduce a la formación de un sólido no homogéneo y es necesario parar a un pH intermedio entre la precipitación del HDL y de  $\text{M}(\text{OH})_2$ . Este procedimiento puede utilizarse para encontrar el rango de pH más conveniente para la síntesis de HDL a pH constante.

### 3.1.2.2 Método sol-gel

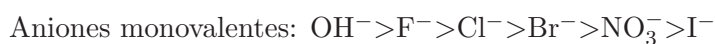
El método sol-gel se ha aplicado para la síntesis de compuestos de tipo hidrotalcita, con relaciones Mg/Al superiores a 3, usando precursores orgánicos (42; 43). Las propiedades texturales y morfológicas de los sólidos finales dependen en gran medida de los parámetros de síntesis, debido al mayor número de defectos en comparación con los métodos de co-precipitación convencionales. Los HDL sintetizados por este método presentan, además de la fase hidrotalcita, una fase excedente de brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , proporcionando una gran área superficial. Las diferencias entre este tipo de preparación respecto a la co-precipitación depende de la cantidad relativa de los dos metales en el óxido mixto. En ambos casos, los óxidos mixtos derivados de la calcinación son materiales con ligeras diferencias en las características de la superficie, principalmente en la distribución de poros y la cristalinidad (44).

### 3.1.3 Propiedades de los HDL

A continuación se muestran las propiedades más interesantes de los compuestos de tipo HDL.

#### 3.1.3.1 Intercambio iónico

Debido a la estructura particular de los HDL, una de las principales propiedades es la capacidad como intercambiador de aniones. La reacción de intercambio aniónico es de tipo topotáctico, es decir, la estructura de las láminas se conserva, mientras que los enlaces más débiles aniones-láminas se rompen. Según Miyata (25), existe una escala de afinidad hacia la intercalación de aniones, superior para los aniones divalentes respecto a los monovalentes, y dentro de estos grupos:



Para llevar a cabo el intercambio sólo hay que introducir el precursor de HDL que contenga aniones carbonato, nitrato o cloruro en suspensión con una solución que contenga el anión que se desea intercalar, mediante agitación y un pH adecuado para el intercambio. Es importante destacar

que los intercambios más fáciles se llevan a cabo en hidrotalcitas que contienen  $\text{NO}_3^-$ , respecto a otros aniones, y este hecho se ha aprovechado en numerosas ocasiones para sintetizar hidrotalcitas con aniones más complejos (45). Además, tal y como se ha mencionado anteriormente, la gran afinidad de los aniones  $\text{CO}_3^{2-}$  obliga a trabajar en condiciones de atmósfera inerte, si se desea intercalar un anión distinto al mismo, para evitar la contaminación por  $\text{CO}_2$ .

El intercambio aniónico ha permitido sintetizar distintos materiales de tipo hidrotalcita por intercalación de especies más voluminosas tales como los oxometalatos, halocomplejos, cianocomplejos, polímeros, aniones carboxilato, aminoácidos, etc. (45–51). Las técnicas de caracterización más habituales, como la DRX permiten detectar la intercalación de dichos aniones, por aumento del parámetro de celda  $c'$ , y obviamente, del parámetro  $c$  (ver §3.1.1).

### 3.1.3.2 HDL como precursores de óxidos mixtos

La estructura laminar de los HDL es térmicamente estable hasta temperaturas del orden de los 523 K. De forma general, la descomposición térmica de un HDL tiene lugar en dos etapas, la primera siendo la pérdida de agua interlaminar hacia 473 K, y la segunda, la pérdida simultánea de los aniones y la deshidroxilación de las láminas. La descomposición en atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  o en aire produce resultados similares, tal como observó Padmasri *et al.* (18) en sus experimentos de TGA/DTA. En los HDL de tipo Mg/Al, se obtiene un óxido mixto, con un fuerte carácter básico de Lewis. Este tipo de materiales presenta por tanto, propiedades interesantes para posteriores aplicaciones en catálisis básica. Cuando el material se trata a temperaturas superiores a los 1073 K, se obtienen las fases periclase ( $\text{MgO}$ ) y espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ).

Los óxidos mixtos  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ , derivados de HDL, presentan pares ácido-base (52), centros ácidos de Lewis por la presencia de cationes  $\text{Al}^{3+}$  y distintos tipos de centros básicos (53):

- Centros  $\text{O}^{2-}$  directamente unidos a los metales (basicidad fuerte).
- Iones  $\text{O}^{2-}$  enlazados a átomos adyacentes de los centros metálicos

(basicidad media).

- Grupos  $\text{OH}^-$  en superficie (basicidad débil).

Según la aplicación a la que se ven sometidos estos materiales, es necesaria una fuerza básica distinta, y es por ello que existen en la literatura, numerosos trabajos que abarcan diferentes reacciones industriales, llevadas a cabo por óxidos mixtos (54–56).

### 3.1.3.3 *Reconstrucción de la estructura laminar: efecto memoria*

Cuando un HDL de Mg/Al se calcina a temperaturas comprendidas entre los 573 K y los 1073 K, el óxido mixto  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  formado, puede rehidratarse mediante una solución acuosa que contenga los aniones a intercalar, para obtener de nuevo la estructura de HDL (57–59).

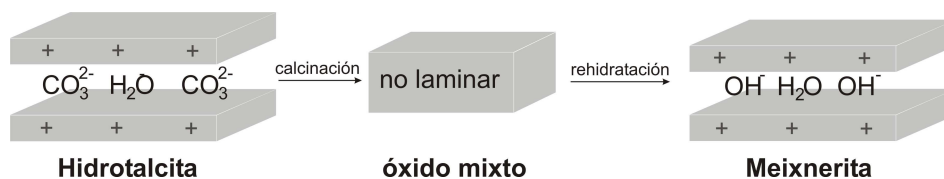
Esta reversibilidad se conoce como *efecto memoria* (60–63). En óxidos mixtos que contengan metales divalentes distintos al Mg, como es el caso del  $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}$ , la habilidad para reconstruirse es menor (64), y ello requiere condiciones más extremas.

Esta propiedad en los óxidos mixtos de  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  se ha aplicado para preparar la forma meixnerita, que como se verá posteriormente, es un catalizador básico de tipo Brønsted, particularmente muy activo. El mineral meixnerita  $\text{Mg}/\text{Al}-\text{OH}^-$ , en su estado natural, se puede visualizar en la figura 3.5.



**Figura 3.5.** *El mineral meixnerita.*

La meixnerita se puede obtener por calcinación y rehidratación, según el esquema de la figura 3.6, siempre y cuando el tratamiento térmico sea inferior a los 1073 K. Habitualmente, para llevar a cabo la reconstrucción, se



**Figura 3.6.** Destrucción-reconstrucción de la estructura laminar de HDL.

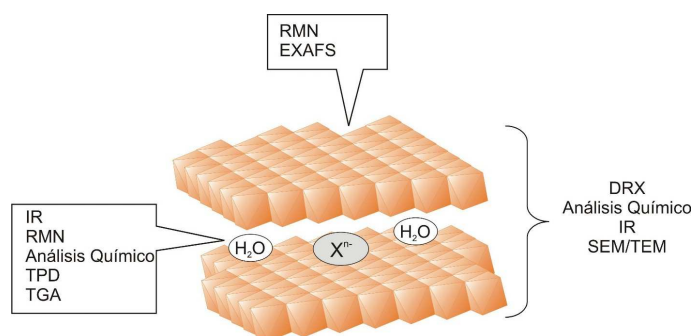
pone en contacto el sólido, previamente calcinado, con un flujo de nitrógeno gas saturado con vapor de agua en atmósfera inerte (10). El flujo se mantiene durante un periodo determinado de tiempo, dependiendo de la cantidad de catalizador a rehidratar. Otros autores, han realizado la rehidratación sumergiendo el material calcinado en agua previamente descarbonatada, seguido de una filtración en atmósfera inerte (65). En ambos casos se consigue la reconstrucción del material.

Para temperaturas de calcinación superiores a 1073 K, se obtiene la segregación de fases  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  (periclasa) y  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (espinela) y el procedimiento de reconstrucción deja de ser reversible, debido a la gran estabilidad de esta última fase, incluso si el sólido se somete a varios días de rehidratación (61). Si se llevan a cabo varios procesos de calcinación y reconstrucción de forma consecutiva, se pueden producir cambios estructurales, resultando en la segregación de una fase rica en Al (66). La cantidad de Al extraído aumenta cuantas más repeticiones de calcinación/reconstrucción se realizan. Diversos autores han estudiado la rehidratación de materiales de tipo hidrotalcita, para distintas aplicaciones catalíticas, tales como la condensación aldólica (58; 67), la adición de Michael (68), etc.

### 3.1.4 Caracterización de HDL

En el caso de materiales de tipo hidrotalcita, se pueden utilizar distintas técnicas de caracterización, que nos pueden dar información tanto de las láminas como del espacio interlaminar, así como de las interacciones que existen entre ambos o de las propiedades ácido-básicas.

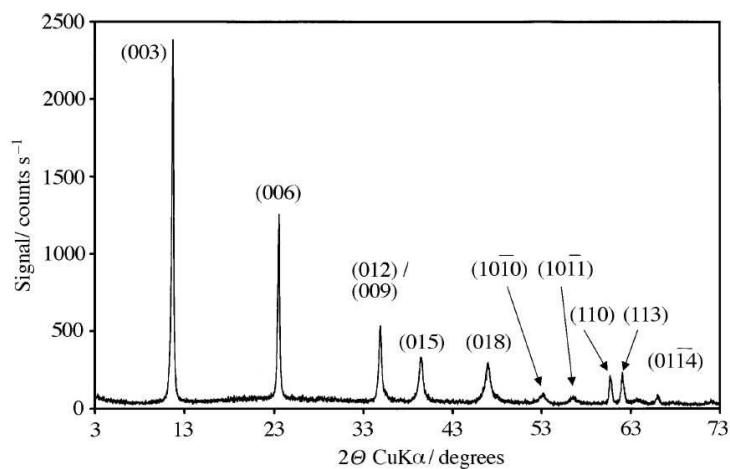
Entre las técnicas más usadas para caracterizar HDL, muchas de ellas como análisis de rutina de la mayoría de sólidos, destacan las de DRX, SEM, TEM, IR y TGA (10; 69). Otras técnicas empleadas son RMN, EXAFS, etc. (70; 71).



**Figura 3.7.** Técnicas de caracterización de HDL.

### 3.1.4.1 Propiedades generales

**Difracción de rayos X (DRX).** La difracción de rayos X es una de las principales técnicas de caracterización de materiales de tipo hidrotalcita. Como ejemplo, destaca la figura 3.8, donde se muestran las difracciones características de este material, más intensas a ángulos  $2\theta$  bajos y menos intensas y generalmente asimétricas a ángulos elevados.



**Figura 3.8.** Difractograma de rayos X de un HDL MgAl-CO<sub>3</sub> (72).

Las reflexiones basales [001] corresponden al orden sucesivo del parámetro de celda  $c'$ , mientras que el parámetro  $c$  se obtiene como múltiplo de  $c'$ , según la relación  $c=3c'$ , como veíamos en la sección §3.1.1. Así, el parámetro  $c$  puede calcularse según la fórmula:

$$c = 3d_{(003)}$$

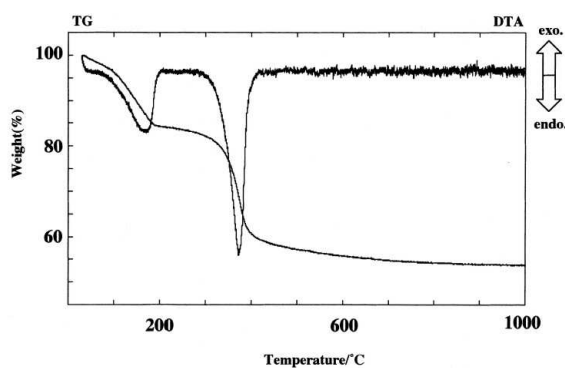
si los picos son estrechos (73). La reflexión del pico indexado como [110], a ángulos  $2\theta$  alrededor de  $61^\circ$ , permite calcular el parámetro  $a$ , según la fórmula:

$$a = 2d_{(110)}$$

*Termogravimetría (TGA).* El comportamiento térmico de los compuestos de tipo hidrotalcita sigue dos transiciones:

- a) La primera transición, a bajas temperaturas, referida a la pérdida de agua interlaminar, sin colapso de la estructura.
- b) La segunda transición, a temperaturas más elevadas, debida a la pérdida de aniones de compensación, así como de hidroxilos de la capa de brucita.

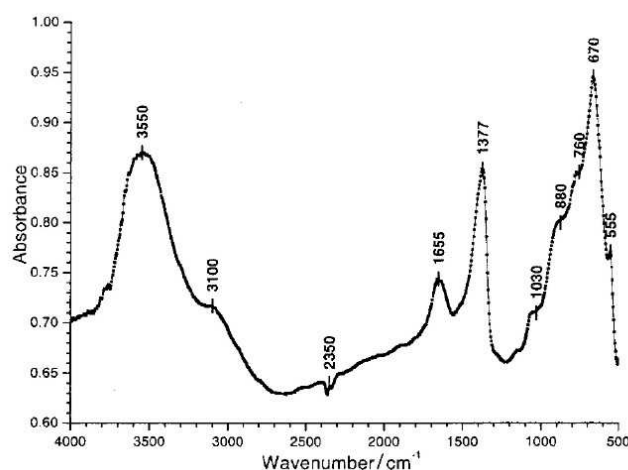
En la figura 3.9 se muestra, como ejemplo, el análisis termogravimétrico de una hidrotalcita  $MgAl-CO_3$ , sintetizada con una relación  $Mg/Al=4$ , donde pueden observarse ambas transiciones endotérmicas. Cabe destacar que la relación  $Mg/Al=4$  no corresponde a una fase hidrotalcita pura.



**Figura 3.9.** Diagrama TGA-DTA de un HDL  $MgAl-CO_3$  (74).

Las transiciones observadas suelen depender del tipo de anión de compensación, de la relación  $M^{2+}/M^{3+}$  y de la temperatura de tratamiento. La mayoría de trabajos existentes en la literatura utilizan esta técnica como herramienta habitual para la caracterización de este tipo de materiales (75; 76).

*Infrarrojo (IR).* Esta técnica permite identificar la presencia de aniones en el espacio interlaminar, así como proporcionar información sobre el tipo de enlaces formados. Existen numerosos trabajos que detallan las principales bandas obtenidas en los HDL (73; 77; 78). Así, en la zona correspondiente a  $200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , se obtienen bandas relativas a las vibraciones de los aniones y a las vibraciones catión-oxígeno. En la zona entre  $1000$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$  se observan las principales bandas de los aniones. En concreto el anión carbonato presenta tres bandas de absorción, observadas a  $1350\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ),  $850\text{-}880\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) y  $670\text{-}690\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) (10). En la figura 3.10 se muestra como ejemplo, el espectro IR de un HDL de Mg/Al=3 con carbonato como anión de compensación, con la mayoría de sus bandas características.



**Figura 3.10.** Espectro IR de un HDL MgAl-CO<sub>3</sub> (78).

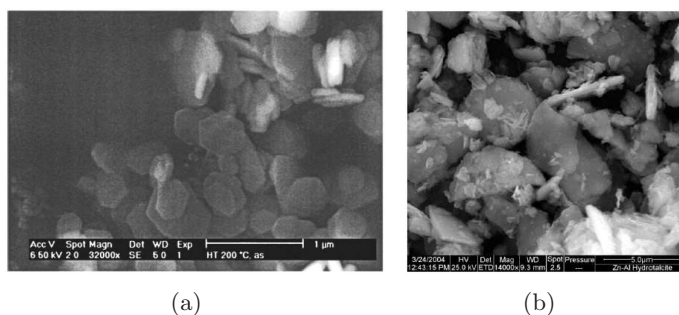
Las principales bandas son:

- $3550$  y  $3100\text{ cm}^{-1}$ : bandas de vibración del agua fisisorbida, vibración de grupos OH<sup>-</sup> estructurales, vibraciones OH...OH y vibraciones M-OH en hidroxicarbonatos.
- $1655\text{ cm}^{-1}$ : Modo de deformación del agua ( $\delta_{(HOH)}$ ).
- $1377\text{ cm}^{-1}$ : Tensión asimétrica del carbonato interlaminar  $\nu_3$ .
- $670$  y  $880\text{ cm}^{-1}$ : Deformaciones características de carbonato para la  $\nu_4$  (deformación en el plano) y para la  $\nu_2$  (deformación fuera del

plano).

- $555$  y  $760\text{ cm}^{-1}$ : Modos de traslación de los grupos hidroxilo, influenciados por los  $\text{Al}^{3+}$ .

*Otras técnicas.* A partir de imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM), se puede obtener información sobre la morfología de los cristales, así como datos sobre su tamaño.



**Figura 3.11.** Imágenes SEM de HDL sintéticas (a) (79) y (b) (62).

En la figura 3.11 se muestra dos ejemplos de imágenes SEM de HDL, donde se pueden apreciar tamaños de cristal en el rango de  $1$  a  $5\ \mu\text{m}$  para el caso 3.11(b), mientras que en 3.11(a), el tamaño de cristal es más homogéneo y menor a  $1\ \mu\text{m}$ .

Además de las técnicas anteriormente comentadas, también existen diversos estudios de caracterización de HDL mediante RMN de  $^{27}\text{Al}$  (59; 61). Normalmente esta técnica permite conocer las especies de aluminio presentes durante la descomposición del material por calcinación a temperaturas elevadas. En estos trabajos se describe que parte de los Al en coordinación octaédrica se transforman en Al tetraédricos cuando se calina el material.

#### 3.1.4.2 Propiedades ácido-básicas

La fuerza básica de la superficie de un sólido se define como la capacidad de convertir un ácido adsorbido en su base conjugada, y por tanto a ceder sus electrones a la molécula adsorbida (80). La cantidad de centros básicos de un sólido se expresa como el número (o mmol) de sitios básicos por unidad

de peso o por unidad de área superficial del sólido. La acidez o basicidad de los catalizadores sólidos determina sus propiedades, así como su actividad catalítica; por tanto es fundamental conocer el carácter ácido-básico de los materiales de tipo hidrotalcita. La acidez-basicidad de las hidrotalcitas no se ha estudiado con detalle por métodos convencionales debido a su elevado grado de hidratación y de su inestabilidad térmica. Por el contrario, los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas aportan información indirecta sobre sus propiedades ácido-básicas, en cuyo caso se encuentran mayoritariamente, centros básicos así como pares ácido-base (52).

Para establecer la correlación entre la actividad catalítica y las propiedades básicas es necesario determinar el número, la naturaleza y la fuerza de los centros activos. En la superficie de los óxidos mixtos se pueden encontrar centros de naturaleza básica (grupos hidroxilo  $\text{OH}^-$ , aniones  $\text{O}^{2-}$ , y enlaces metal-oxígeno), así como centros de naturaleza ácida (centros ácidos de Lewis y de Brønsted).

Para caracterizar los centros ácidos o básicos de un material, se pueden usar distintas técnicas como pueden ser el método de los indicadores coloreados (53), la adsorción de una molécula sonda y posterior análisis mediante alguna de las técnicas espectroscópicas mencionadas anteriormente (IR (81), RMN (82)), y también mediante TPD (43) o reacciones modelo (83; 84). Esto permite el conocimiento del número total y fuerza de los centros básicos, pero da poca información sobre la naturaleza de los centros. En los últimos años, el uso de moléculas sonda más específicas o reacciones modelo, ha permitido mejorar significativamente el conocimiento tanto de la fuerza como del número de centros básicos. Cabe destacar el uso de nitrometano o acetonitrilo como moléculas sonda para monitorizar la fuerza básica, mediante FT-IR o RMN (81; 82; 85). En lo que concierne a las reacciones modelo, son interesantes tanto la reacción de condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y moléculas con grupos metileno activados (86), como la reacción de isomerización de  $\beta$ -isoforona a  $\alpha$ -isoforona (84).

*Método de los indicadores coloreados.* Uno de los métodos para caracterizar la basicidad de los sólidos es la valoración de la superficie con ácido benzoico en presencia de un indicador coloreado (80). Cuando un indicador

se adsorbe sobre un sólido básico a partir de una solución apolar, el color del indicador cambia hacia el color de su base conjugada, debido a que el sólido tiene la suficiente fuerza básica para proporcionar electrones al ácido. Por tanto, observando los cambios de colores de los indicadores, es posible determinar la fuerza básica de un sólido.

En la tabla 3.3 se muestran algunos de los indicadores que suelen emplearse para cuantificar el número de centros básicos.

**Tabla 3.3.** *Tipos de indicadores.*

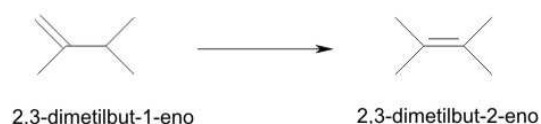
Indicador	Color		Función Hammett ( $H_0$ )/ $pK_a$
	Ácido	Básico	
Azul de bromotimol	Amarillo	Azul	7.2
Fenolftaleína	Incoloro	Rojo	9.3
2,4,6-Trinitroanilina	Amarillo	Naranja	12.2
2,4-dinitroanilina	Amarillo	Violeta	15
4-cloro-2-nitroanilina	Amarillo	Naranja	17.2
4-nitroanilina	Amarillo	Naranja	18.4
4-cloroanilina	Incoloro	Rosa	26.5

La cantidad de centros básicos se mide valorando una suspensión del sólido en un solvente apolar (benceno, tolueno, etc.), en el que se ha adsorbido el indicador en su base conjugada, con ácido benzoico disuelto en el mismo solvente apolar. La cantidad de ácido valorante es una medida de la cantidad de centros básicos del sólido, con una fuerza básica equivalente al valor de  $pK_a$  del indicador usado. Varios autores han determinado las propiedades básicas de diferentes sólidos mediante el uso de los indicadores coloreados (87; 88), tanto de forma cualitativa como cuantitativa.

*Reacciones modelo.* Algunos autores han propuesto distintas reacciones modelo para caracterizar la basicidad de los materiales de tipo hidrotalcita (83; 89), entre otras:

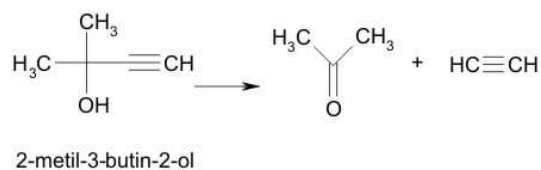
- a) Reacciones de isomerización. La reacción de isomerización del 2,3-dimetilbut-1-eno hacia 2,3-dimetilbut-2-eno en fase líquida fue estudiada por Handa *et al.* (89) (ver figura 3.12). La reacción se lleva a

cabo a través de un anión intermedio alílico, formado por abstracción de un protón del reactivo, mediante centros básicos. El  $pK_a$  de los alquenos es elevado y esto permite poder caracterizar bases fuertes.



**Figura 3.12.** *Reacción modelo: isomerización de 2,3-dimetilbut-1-eno.*

- b) Reacciones de descomposición. La reacción de descomposición del 2-metil-3-butin-2-ol (MBOH) en fase gas genera distintos productos en función del tipo de centros ácidos o básicos que tenga el catalizador (83). Así, centros básicos conllevan a la formación de los productos acetileno y acetona, como se muestra en la figura 3.13, mientras que centros ácidos o anfóteros, generan los productos: 3-metil-3-buten-1-ino y 3-metil-2-buten-1-al (centros ácidos), o 3-hidroxi-3-metil-2-butanona y 3-metil-3-buten-2-ona (centros anfóteros).



**Figura 3.13.** *Reacción modelo: descomposición de MBOH.*

- c) Reacciones de condensación aldólica. Diferentes autores han estudiado este tipo de reacciones. Por ejemplo, el trabajo de Dumitriu *et al.* de condensación entre formaldehído y acetaldehído (90), usando óxidos mixtos precursores de hidrotalcitas. Los autores proponen que la reacción está catalizada por pares ácido-base; la reacción modelo de deshidratación de ciclohexanol a ciclohexeno está catalizada por centros ácidos, mientras que su deshidrogenación está catalizada por ambos tipos de centros.

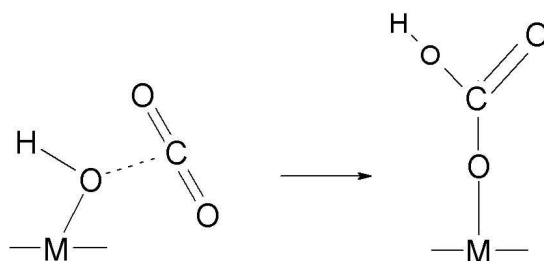
*Métodos generales por adsorción de moléculas sonda.* En la literatura existen distintas técnicas para caracterizar la basicidad de diversos materiales, como la RMN, la FT-IR o TPD. En general, estas técnicas utilizan

moléculas sonda que se adsorben sobre la superficie de los sólidos (91). Así, la RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  se ha usado para caracterizar los centros básicos, mediante nitrometano como molécula sonda, adsorbido en diferentes óxidos (82; 92). Otros autores han estudiado la generación de isocianatos a partir de FT-IR, mediante la descomposición térmica posterior a la adsorción de nitrometano (81). El uso de otras moléculas como el pirrol, adsorbido principalmente en hidrotalcitas calcinadas, proporcionan información acerca de la basicidad de las mismas, mediante RMN MAS de  $^1\text{H}$  o FT-IR. El desplazamiento químico de protón del señal NH en RMN o de la vibración  $\nu(\text{N-H})$  en FT-IR, son medidas de la basicidad (91; 93), pero su mayor inconveniente es su descomposición o polimerización a elevadas temperaturas. Por todo ello, ninguna de las moléculas sonda se utiliza de forma universal. Las principales limitaciones provienen de la formación de distintas estructuras adsorbidas difíciles de interpretar, por la disociación de las moléculas o por polimerización de las mismas cuando se someten a temperaturas elevadas.

En este trabajo se han analizado los diferentes sólidos mediante tres moléculas sonda,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  y  $\text{CH}_3\text{CN}$ , de las cuales veremos a continuación sus antecedentes bibliográficos. A lo largo de este trabajo, estas moléculas sonda se han utilizado previamente al análisis mediante FT-IR y TPD.

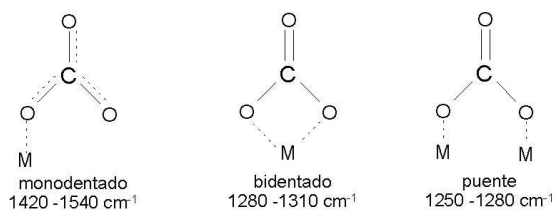
$\text{CO}_2$ . La molécula de  $\text{CO}_2$  es una de las más usadas para caracterizar las superficies básicas mediante FT-IR (43; 91) o TPD (52; 83). Ambas técnicas pueden ser complementarias para obtener información sobre la cantidad de centros básicos, y su fuerza. Algunos autores han empleado la técnica de microcalorimetría, ya que la medida del calor de adsorción de  $\text{CO}_2$  se puede considerar también como medida de la fuerza básica de los centros de adsorción (94; 95). Como se trata de una molécula ácida, el  $\text{CO}_2$  se adsorbe específicamente en centros básicos de óxidos metálicos, pudiéndose formar varios tipos de especies:

- a) Sobre grupos  $\text{OH}^-$  básicos: se forma la especie hidrógeno-carbonato  $\text{HO-CO}_2^-$ .



**Figura 3.14.** *Modos de adsorción de  $CO_2$  en  $OH^-$  básicos.*

- b) Sobre aniones  $O^{2-}$  básicos: se forman distintas especies carbonato, en función de la participación del metal vecino, adsorbidas como monodentado, bidentado o puente. En la figura 3.15 se muestran las distintas especies que pueden formarse, así como sus bandas características en el IR.



**Figura 3.15.** *Modos de adsorción de  $CO_2$  en  $O^{2-}$  básicos.*

En la tabla 3.4 se observan las principales bandas de los diferentes tipos de carbonatos.

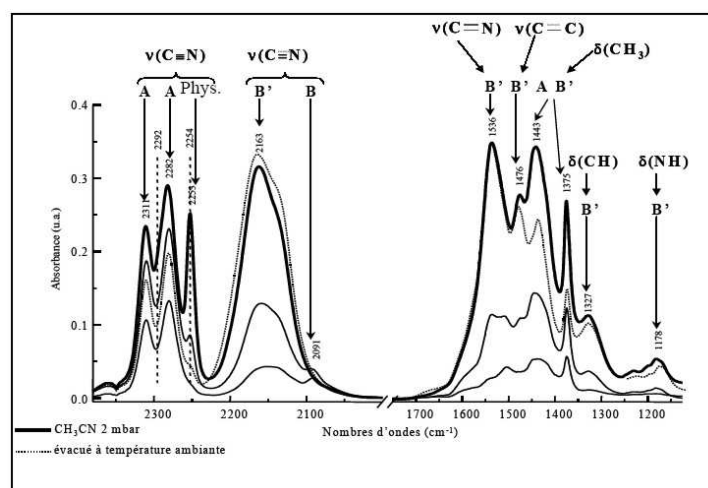
Las especies monodentadas se forman en aniones oxígeno de basicidad fuerte, mientras que los carbonatos bidentados o puente se forman en centros de menor fuerza básica, con la participación de un catión adyacente. Los hidrógeno-carbonatos se forman en presencia de hidroxilos básicos (43).

**Tabla 3.4.** Principales especies carbonato formadas por adsorción de  $CO_2$  según (43).

Especies	$\bar{\nu} / cm^{-1}$	Bandas IR
Bidentado	1680-1570	$\nu(C=O)$
	1350-1250	$\nu_{asim}(O-C-O)$
	1060-1040	$\nu_{sim}(O-C-O)$
Monodentado	1550-1500	$\nu_{asim}(O-C-O)$
	1450-1400	$\nu_{sim}(O-C-O)$
	860-920	$\nu(C-O)$
H-carbonato	3616	$\nu(OH)$
	1670	$\nu_{asim}(O-C-O-H)$
	1470	$\nu_{sim}(O-C-O-H)$
	1230	$\delta(C-O-H)$

$CH_3CN$ . El acetonitrilo se ha usado mayoritariamente en espectroscopia FT-IR (96–98). Debido a su carácter anfotérico es capaz de caracterizar tanto los centros básicos como los centros ácidos de la superficie de los óxidos, dando lugar a distintos tipos de interacciones, que generarán diferentes tipos de bandas.

En la figura 3.16 se muestra el espectro IR, después de la adsorción de  $CH_3CN$  sobre un óxido mixto  $Mg(Al)O$ , a recubrimiento creciente, y después de su evacuación a temperatura ambiente (99).

**Figura 3.16.** Espectro IR de adsorción de acetonitrilo en  $Mg(Al)O$  (99).

Los autores concluyen la presencia simultánea en la superficie de los óxidos mixtos, de centros ácidos ( $\text{Al}^{3+}$ ) y básicos ( $\text{O}^{2-}$  vecinos a los cationes  $\text{Mg}^{2+}$ ). Para la correcta interpretación, es necesario conocer la interacción del  $\text{CH}_3\text{CN}$  con los distintos tipos de sólidos para determinar las propiedades de los materiales estudiados en este trabajo.

La molécula  $\text{CH}_3\text{CN}$  pertenece al grupo de simetría  $C_{3v}$  y posee doce modos normales de vibración en su estado líquido, que se presentan en la tabla 3.5. La presencia de un par de electrones antienlazantes en el átomo de N confiere un carácter básico de Lewis al acetonitrilo, como dador de electrones. Por este motivo, puede haber una interacción con los centros ácidos de Lewis en la superficie del sólido, dando lugar a la especie A (figura 3.17).

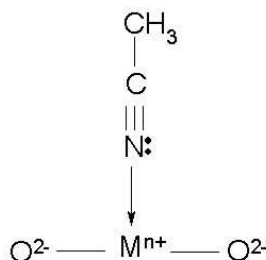
**Tabla 3.5.** Modos de vibración del  $\text{CH}_3\text{CN}$  en estado líquido (100).

Modos de vibración	Simetría	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$
$\nu_{asim}(\text{CH}_3)$	$E$	3001
$\nu_{sim}(\text{CH}_3)$	$A_1$	2942
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$A_1$	2254 <sup>[1]</sup>
$\delta_{asim}(\text{CH}_3)$	$E$	1442
$\delta_{sim}(\text{CH}_3)$	$A_1$	1375
$\rho(\text{CH}_3)$	$E$	1047
$\nu(\text{C}-\text{C})$	$A_1$	914
$\delta(\text{C}-\text{C}\equiv\text{N})$	$E$	380
$\delta_{sim}(\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{C})$	$A_1$	2292 <sup>[1]</sup>

<sup>[1]</sup> Los modos de vibración a 2254 y 2292  $\text{cm}^{-1}$  resultan de la resonancia de Fermi entre el modo  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  y el modo debido a la combinación de  $\delta_{sim}(\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{C})$ .

El carácter dador del par de electrones antienlazantes refuerza el enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$ , desplazando de este modo la vibración de elongación hacia frecuencias más elevadas respecto a la molécula  $\text{CH}_3\text{CN}$  en estado líquido. Así, cuanto más ácido sea el centro  $\text{M}^{n+}$  de adsorción, el desplazamiento hacia frecuencias más elevadas es mayor respecto al valor teórico. Esto induce una variación del acoplamiento de las bandas de combinación  $\delta_{sim}(\text{CH}_3) +$

$\nu(\text{C-C})$ , modificando los números de onda de las bandas de absorción del doblete de Fermi, de la tabla 3.5.



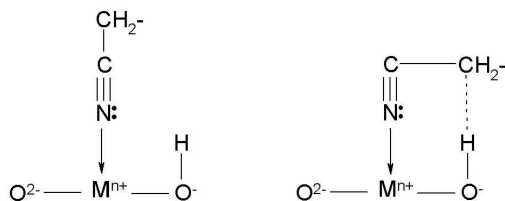
**Figura 3.17.** Adsorción de acetonitrilo: Especie A.

La presencia de  $\text{CH}_3\text{CN}$  fisisorbido y la interacción del mismo mediante enlaces de hidrógeno con los hidroxilos de la superficie complica la determinación de las bandas. Las especies fisisorbidas o enlazadas por enlace de hidrógeno se denominarán como A' y se encuentran a menores números de onda que las de la especie A, debido a que la fuerza del enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$  es inferior a la generada en presencia de centros ácidos de Lewis. Las especies A' se encuentran prácticamente en la misma posición que la molécula de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en fase líquida.

La interacción del acetonitrilo con la superficie de un óxido básico conduce a la siguiente reacción:

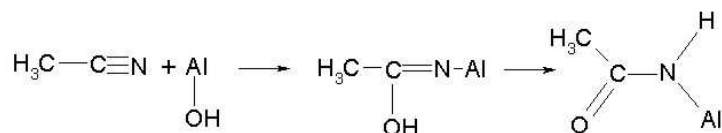


La reacción depende de la acidez o basicidad relativa del par  $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$  y  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{CN}^-$ , necesitando además la participación de un catión vecino sobre el que se adsorberá el carbanión formado  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ .



**Figura 3.18.** Adsorción de acetonitrilo: Especie B.

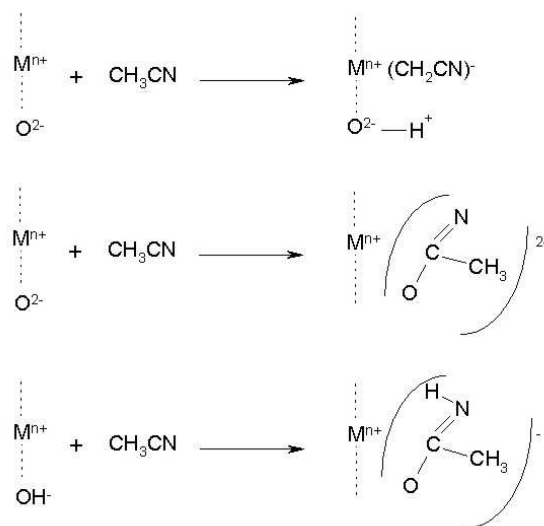
A su vez, la especie B puede dimerizar o incluso polimerizar con otras moléculas de acetonitrilo en fase gas, o bien con otra molécula que se encuentre coordinada sobre un centro adyacente. Esta especie se puede denominar B'.



**Figura 3.19.** Adsorción de acetonitrilo: Especies C y C'.

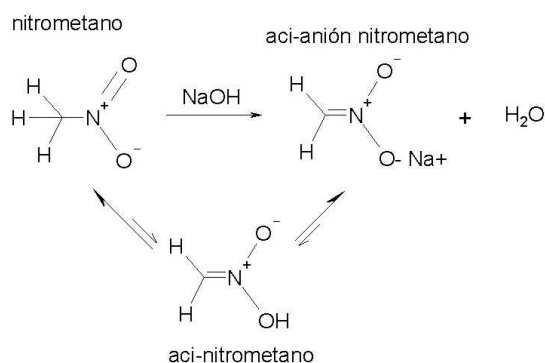
Otro tipo de especies resultan de la interacción del acetonitrilo con hidroxilos  $\text{OH}^-$ , generando las especies acetamida mono y dianiónicas (especies C y C'). Según Knözinger, estas especies resultan del ataque nucleófilo de un  $\text{OH}^-$  en superficie a una molécula de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , según el esquema de la figura 3.19 (91).

Las especies más conocidas después de la adsorción de acetonitrilo sobre superficies de óxidos básicos se muestran en la figura 3.20 (91).



**Figura 3.20.** Formación de especies por adsorción de acetonitrilo (91).

$CH_3NO_2$ . Tal y como se muestra en la figura 3.21, el nitrometano ( $pK_a = 10.2$ ) es objeto de tautomerismo, así como se da en cetonas en su equilibrio ceto-enol. En medio básico, el nitrometano genera el aci-anión nitrometano ( $pK_a = 3.2$ ), el cual a su vez, puede condensar con otra molécula de nitrometano y generar el anión metazonato. Por tanto, en superficies básicas, el  $CH_3NO_2$  se adsorbe en la forma de su aci-anión (101)



**Figura 3.21.** Equilibrio tautomérico del nitrometano.

El nitrometano adsorbido en sólidos básicos y su aci-anión, descomponen a temperaturas entre 473 y 673 K generando especies de ácido isocianico ( $HNCO$ ), cuya posición en el espectro FT-IR es una medida de la basicidad de los centros (81). En las reacciones de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con hidrocarburos, Ukisu *et al.* (102; 103) mostraron la formación de estas especies isocianato, a partir de la adsorción de nitrometano en la superficie de  $\gamma$ -alúmina.

Las bandas características de estas especies se encuentran en la zona de  $2230\text{--}2270\text{ cm}^{-1}$ , en función de las propiedades ácido-básicas de los catalizadores. Así, en el caso de un catalizador más básico, las bandas se desplazarían a menores números de onda  $\bar{\nu}$ . Además, los resultados de Ukisu *et al.* muestran que es posible encontrar dos tipos de especies isocianato:  $NCO$  covalente a mayor  $\bar{\nu}$ , y  $NCO^-$  iónico a menores  $\bar{\nu}$ . La formación de isocianatos no es del todo conocida y existen algunos trabajos donde se intentan asignar estas especies a un mecanismo plausible (104–106). Yamaguchi *et al.* proponen una serie de reacciones hacia la

formación de isocianato, pasando por el aci-anión, después de la adsorción de nitrometano en  $\gamma$ -alúmina. Una posible ruta es la transformación de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  a su tautómero enol aci-nitrometano  $\text{CH}_2=\text{NO}(\text{OH})$ , seguido de deshidratación hacia ácido fulmínico ( $\text{HCNO}$ ), el cual isomeriza a isocianato ( $\text{HNCO}$ ), según Obuchi *et al.* (107).

Kheir y Haw (101) mostraron que la adsorción de nitrometano, seguido de RMN puede caracterizar la basicidad, sin el inconveniente de tener que llevar a cabo un tratamiento de descomposición térmico. La quimisorción de nitrometano en distintos sólidos como el  $\text{MgO}$  o el  $\text{CaO}$  se analizó mediante RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$ , como medida de la basicidad. Estos óxidos de alcalinotérreos son capaces de desprotonar al nitrometano, generando la formación del aci-anión, el cual se ha identificado fácilmente mediante RMN.

La adsorción de nitrometano conlleva la formación de distintas especies en superficie, dependiendo de la acidez-basicidad del sólido: nitrometano fisisorbido, aci-anión nitrometano, metazonato, y formiato. La fuerza de los centros básicos presenta una influencia importante en la formación del aci-anión nitrometano y por tanto, el desplazamiento químico en RMN de estas especies, permite conocer la distribución de centros básicos en distintos sólidos (82).

### 3.1.5 Aplicaciones

Las compuestos de tipo hidrotalcita, o sus derivados obtenidos por descomposición térmica, presentan aplicaciones en diversos ámbitos industriales, y probablemente, en el futuro, en otros campos todavía inexplorados (10). Aunque quizás la mayor aplicación de las hidrotalcitas se centre en la catálisis, existen otras aplicaciones en el campo médico, estabilización de polímeros, intercambiadores de iones, etc. (ver figura 3.22).

A continuación se muestran de forma esquemática, algunas de las aplicaciones más generales de los compuestos de tipo hidrotalcita, destacando algunas de las referencias existentes en la literatura, de ejemplos en los que se han observado las propiedades catalíticas de estos materiales.

<b>Catalizadores</b>		<b>Catalizadores soportados</b>	
- Hidrogenación	- Polimerización	- Reformado CH <sub>4</sub> o oxidación parcial	- DeNO <sub>x</sub> , descomposición N <sub>2</sub> O
		- Ziegler-Natta	
		- DeSO <sub>x</sub>	
		- DeNO <sub>x</sub>	
		- Complejos	

**Arcillas aniónicas basadas en Hidrotalcitas**

<b>Industria</b>	<b>Medicina</b>	<b>Adsorbentes</b>
- Retardadores de llama	- Antiácidos	- Eliminación de halógenos
- Tamices moleculares	- Antipeptinas	- Estabilizadores PVC
- Intercambiadores iónicos	- Estabilizadores	- Tratamiento de aguas residuales

**Figura 3.22.** Principales aplicaciones industriales de los HDL, adaptado de (35).

- Catálisis básica
  - Alquilación de fenol (108)
  - Polimerización de óxido de alqueno (10)
  - Condensación aldólica (58; 67; 79; 109)
  - Reacciones de Knoevenagel (41; 94; 110; 111)
  - Claisen-Schmidt (39; 112; 113)
  - Adición de Michael (68)
  - Transesterificación (114)
  - Deshidrogenación (32)
- Reformado de hidrocarburos (naftas y CH<sub>4</sub>) con H<sub>2</sub>O.
- Reacciones de hidrogenación
  - Meerwein-Pondorf-Verley (115)
  - Reducción de nitrobenzeno (116; 117)
  - Hidrogenación de acetonitrilo (31; 118; 119)
- Reacciones de oxidación
  - Oxidación de tolueno (120)
  - Alcoxilación (121)

- Oxidación de limoneno (40)

- Soporte de catalizadores, por ejemplo Ziegler-Natta para polimerización de olefinas (10).

Dadas las numerosas aplicaciones en las que se han visto involucrados los materiales de tipo hidrotalcita, este trabajo se ha centrado únicamente en los materiales que puedan participar en la catálisis básica. Además, dentro de todas las posibles combinaciones de cationes y aniones, los sólidos que han demostrado una mayor basicidad en muy variadas reacciones, son los HDL de Mg/Al (hidrotalcitas). Por ello, se describirán principalmente este tipo de materiales. Muchas reacciones requieren la presencia de centros básicos de tipo Lewis o de tipo Brønsted, o incluso requieren la presencia simultánea de centros básicos fuertes y de centros ácidos (122; 123). Las hidrotalcitas de Mg/Al son por tanto versátiles en cuanto a fuerza básica, y en cuanto a la presencia de ambos tipos de centros, ácidos y básicos.

#### 3.1.5.1 Catálisis básica en HDL Mg/Al

*Óxidos mixtos vs óxidos mixtos rehidratados* Ya se ha señalado anteriormente que el tratamiento térmico de los hidróxidos laminares conduce a la obtención de óxidos mixtos. Las propiedades ácido-básicas y sus elevadas superficies específicas (ver §3.1) hacen de las hidrotalcitas de Mg/Al, materiales especialmente útiles como catalizadores. Su actividad está fuertemente influenciada por la temperatura de calcinación (124), por la naturaleza de los aniones de compensación (43; 125) y la relación  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  (94). Concretamente, los HDL que contienen Mg/Al han sido ampliamente estudiados en distintas reacciones tales como: la condensación aldólica y de Knoevenagel (112; 113; 126; 127), la isomerización de dobles enlaces (89), la alquilación de fenoles (44), entre otras. A partir de la descomposición térmica de hidrotalcitas con carbonatos o hidróxidos como aniones de compensación, entre 723-1173 K, se pueden obtener materiales fuertemente básicos. Si presentan  $Cl^-$  como aniones de compensación, la descomposición estructural puede promover la sustitución de los grupos hidroxilo de las láminas de brucita por aniones cloruro, mejorando únicamente las propiedades ácidas (124).

Los óxidos mixtos, las estructuras laminares intercaladas por  $\text{OH}^-$  o por aniones t-butóxido ( $\text{O-}t\text{-Bu}$ ) son los catalizadores típicamente utilizados. Estas formas difieren por su estructura, su naturaleza y el entorno de los centros activos. Todos ellos han demostrado su elevada basicidad aunque en muchos casos, en función del tipo de reacción, se requieren diferentes fuerzas básicas. Así, a modo de ejemplo, Rao *et al.* llevaron a cabo reacciones de condensación aldólica entre benzaldehído y acetona a 273 K, y no detectaron actividad ni usando una hidrotalcita sintetizada, ni el óxido mixto derivado de la misma (58). Por el contrario, obtuvieron un máximo de actividad cuando el óxido mixto se reconstruyó, por efecto memoria mediante rehidratación. A partir de experimentos de calorimetría, Rao *et al.* determinaron una menor basicidad de la superficie después de la rehidratación. Con ello concluyeron que la mejora en actividad en la reacción de aldolización en fase heterogénea se debe a una mejor especificidad de los  $\text{OH}^-$  y que los  $\text{O}^{2-}$  actúan peor, aún presentando una mayor fuerza básica.

En la tabla 3.6 se muestran los principales resultados obtenidos a partir de las distintas formas activas de la hidrotalcita, comparando entre aquellas reacciones cuyos datos estaban disponibles en la literatura.

Los óxidos mixtos se han ido utilizando durante mucho tiempo. Las muestras sintetizadas de hidrotalcita de  $\text{Mg/Al-CO}_3^{2-}$ , tratadas térmicamente a temperaturas por debajo de su descomposición estructural, han demostrado ser inactivas o poco activas en la mayoría de las reacciones catalizadas por bases. Sin embargo, el material sintetizado y secado a 383 K, es activo en la reacción de desproporción del 2-metil-3-butin-2-ol (MBOH) (124) o en la epoxidación de olefinas usando benzonitrilo y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (128).

La estructura del óxido mixto rehidratado, de tipo meixnerita, el cual contiene  $\text{OH}^-$  como aniones de compensación ( $\text{Mg/Al-OH}^-$ ), es la más activa para las reacciones de epoxidación de olefinas (129), adiciones de Michael (68; 92), condensaciones aldólicas, de Claisen-Schmidt, de Knoevenagel (67; 79; 86; 123; 130–132), tal y como se muestra en la tabla 3.6. Este comportamiento se debe a la presencia de centros básicos de Brønsted, que son particularmente activos en estas reacciones.

Estos materiales se han utilizado con éxito en la síntesis de varios productos químicos de interés industrial o farmacológico, como es el jazminaldehído ( $\alpha$ -n-amilcinamaldehído) (133), las chalconas como el Vesidryl (2'-4-4'-trimetoxichalcona) (86; 134), o la pseudoionona (6,10-dimetil-3,5,9-undecatrien-2-ona) (130; 131).

Las estructuras laminares del tipo Mg/Al/(O-*t*-Bu) se han desarrollado como catalizadores incluso más básicos que el material rehidratado Mg/Al/OH<sup>-</sup>, en las reacciones de cianoetilación (135), transesterificación (114) o la condensación aldólica (109).

En algunos casos, como la reducción Meerwin-Ponndorf-Verley (138) o la condensación aldólica entre heptanal y acetaldehído (139), las reacciones fueron más activas y selectivas en presencia de óxidos mixtos, que mediante el uso de Mg/Al-OH<sup>-</sup> rehidratados. Este comportamiento puede deberse al carácter bifuncional de los óxidos mixtos Mg(Al)O, en los que puede existir un efecto sinérgico entre la basicidad fuerte de Lewis y la ligera acidez.

El número total de centros básicos en una HT se puede calcular a partir del número de cationes Al<sup>3+</sup> presentes (130). Este número es proporcional a la cantidad de aniones de compensación, y en el caso de hidrotalcitas rehidratadas, al número de OH<sup>-</sup>. A partir de medidas de adsorción de CO<sub>2</sub> a bajas presiones, Roelofs *et al.* (79) establecieron en sus estudios con óxidos mixtos rehidratados, que un porcentaje inferior al 5% de los aniones de compensación OH<sup>-</sup> eran activos en la condensación de citral y acetona. Este valor indicaría que las reacciones de condensación aldólica tienen lugar en los bordes de las láminas, donde estarían situados los centros básicos activos. Sin embargo, no es del todo claro qué fenómeno influye en la actividad catalítica de los óxidos mixtos reconstruidos en función del procedimiento de rehidratación utilizado. Por tanto, se esperaría una mayor actividad catalítica a partir de una estructura Mg/Al-OH<sup>-</sup> que posea tamaños de partícula pequeños. Esto es lo que Roelofs *et al.* llevaron a cabo, sintetizando hidrotalcitas con diferentes tamaños de láminas, para generar un mayor grado de centros básicos, después de su activación (79). Recientemente, otros autores han sintetizado hidrotalcitas, cuyos óxidos mixtos presentan mayores áreas superficiales. Climent *et al.* han obtenido óxidos

**Tabla 3.6.** Comparación de catalizadores tipo hidrotalcita en distintas reacciones.

Reactivos /T(K), solvente	Producto	<i>Mg/Al-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></i>				Ref.
		<i>Mg(Al)O</i>	<i>Mg/Al-OH</i>	<i>Mg/Al-O-t-Bu</i>	Rendimiento % (tiempo)	
<b>Cianoetilación de alcoholes</b>						
Acrilonitrilo + Metanol/323, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3-metoxipropionitrilo	2.5 (2h) <sup>[a]</sup>	20 (2h) <sup>[a]</sup>	99.8 (0.75h) <sup>[a]</sup>	92 (0.6h) <sup>[a]</sup>	(135; 136)
<b>Reacción Wadsworth-Emmons</b>						
2-metoxibenzaldehído + dietilciano- metilfosfonato / reflujo, DMF	2-metoxicinamonitrilo	NR <sup>[b]</sup>	5 (2h)	18 (2h)	92 (2h)	(137)
<b>Epoxidación</b>						
2-Ciclohexen-1-ona + TBHP / 298, CH <sub>3</sub> OH	Epóxido	20 (6h)	33.5 (6h)	87 (6h)		(129)
<b>Reducción Meerwein-Ponndorf-Verley</b>						
4- <i>tert</i> -butilciclohexanona / 355, isopropanol	4- <i>tert</i> -butilciclohexanol		93 (4h)	NR <sup>[b]</sup>		(138)
<b>Transesterificación</b>						
Acetoacetato de metilo + 1-hexanol / 363, tolueno	Ester	NR <sup>[b]</sup>	55 (12h)	77 (12h)	98 (2h)	(114)
<b>Adición de Michael</b>						
Nitrometano + ciclohex- 2-en-1-ona / 353, DMSO	Monoadducto	NR <sup>[b]</sup>	45 (8h) <sup>[a]</sup>	95 (8h) <sup>[a]</sup>		(92)
<b>Condensación aldólica y Claisen-Schmidt</b>						
Acetona (273, sin)	Alcohol diacetona	0.2 (10h)	9 (10h)	23 (1h)		(67)
Benzaldehído + heptanal / 398, sin	Jazminaldehído		44 (8h)	60 (4h)		(86; 133)
Citral + acetona (333, sin)	Pseudoionona		68 (1h)	95 (1h)		(86; 131)
Heptanal + acetaldehído / 393, etanol	2-nonenal		21 (6h)	17 (6h)		(139)
Benzaldehído + acetona / 273, THF	Aldol		1.2 (1h)	61 (1h)	95 (0.25h) <sup>[c]</sup>	(109)
2,4-dimetoxiacetofenona + 4-metoxibenzaldehído	Vesidryl		20 (4h) <sup>[d]</sup>	78 (4h) <sup>[e]</sup>		(86; 134)
Acetofenona + benzaldehído / 323, sin	Chalcona		4 (1h)	82 (1h)		(134)

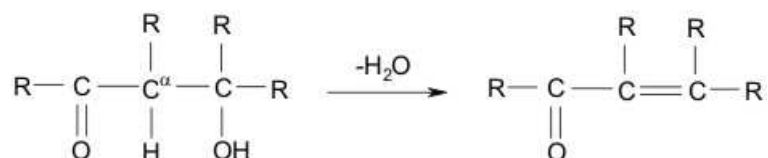
<sup>[a]</sup> Conversión, <sup>[b]</sup> NR no reacciona, <sup>[c]</sup> sin solvente, <sup>[d]</sup> 393 K, <sup>[e]</sup> 353 K

mixtos con un incremento de un 20% en el área superficial, calcinando hidrotalcitas que fueron sintetizadas mediante ultrasonidos (140). En paralelo, los óxidos mixtos rehidratados fueron más activos en la reacción de condensación de citral y acetona, debido al mayor número de centros básicos accesibles.



Tal y como se muestra en la figura 3.23, el primer paso de la condensación aldólica en centros básicos ocurre por abstracción de un hidrógeno en posición  $\alpha$  al grupo carbonilo del aldehído/cetona, generando un carbanión. En un segundo paso, la reacción entre el carbanión y una segunda molécula de aldehído genera el aldol.

Según las condiciones, habitualmente a temperatura elevada, el aldol pierde una molécula de agua para generar el producto final (figura 3.24). Así, el resultado final de este segundo mecanismo es una deshidratación del aldol. Dependiendo por tanto de la temperatura y de la presencia de centros ácidos, esta reacción puede conducir a un compuesto hidroxicarbonílico o a la formación de un nuevo doble enlace C=C, el cual caracteriza a un compuesto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado.

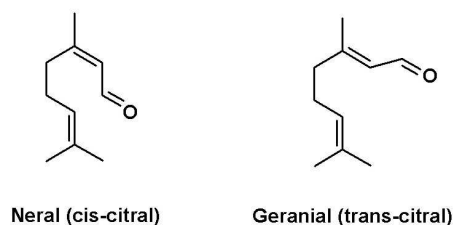


**Figura 3.24.** Mecanismo de deshidratación durante la condensación aldólica.

Las reacciones de condensación aldólica pueden estar catalizadas por varias bases líquidas o sólidas. El interés en esta tesis consiste en el uso de catalizadores sólidos básicos.

### 3.2.2 Reacciones estudiadas

Con el objetivo de caracterizar la basicidad de distintos sólidos básicos se han estudiado distintas reacciones, como se veía en §3.1.4.2. En esta tesis se han escogido como reacciones modelo para la caracterización de la basicidad, usando catalizadores de tipo hidrotalcita, la reacción de condensación aldólica entre citral con distintas cetonas, y la condensación de la propia acetona. Las reacciones de condensación aldólica pueden permitir elucidar la fuerza o número de centros básicos, e incluso pueden medir la fuerza de centros distintos. Por otro lado, estas tres reacciones ya han sido estudiadas en la literatura por varios autores (54; 67; 130; 131; 141), lo que puede permitir comparar los resultados e ilustrar los distintos requisitos de estas reacciones, en lo que concierne a basicidad.



**Figura 3.25.** *Isómeros cis y trans del citral.*

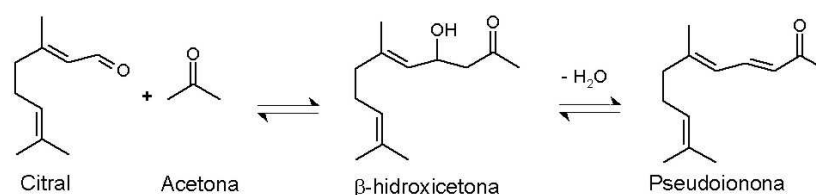
El citral es una de las materias primas para la síntesis de productos de química fina con un consumo anual, estimado en 1995, de 1200 toneladas (9). El citral contiene dos isómeros, el neral y el geranial, debido al doble enlace cercano al grupo aldehído. Particularmente, es el punto de partida para la síntesis de distintos tipos de iononas. Como ejemplo destaca la  $\beta$ -ionona, que es un intermedio comercial para la producción de vitamina A. Las metil-iononas ( $\alpha$ - y  $\beta$ -metil-ionona) se han usado ampliamente en la industria cosmética y de perfumería, debido a su aroma, con un consumo anual cerca de las 3500 toneladas (9).

En la actualidad, las iononas se producen mediante una síntesis de dos pasos: a) la condensación aldólica de citral con cetonas (acetona o 2-butanona) hacia pseudoionona o metil-pseudoionona (PS), respectivamente y b) una ciclación en medio ácido hacia las correspondientes iononas.

El primer paso, la condensación aldólica, se lleva a cabo en los procesos comerciales mediante el uso de bases homogéneas del tipo hidróxidos de metales alcalinos (Li, Na o K) (142; 143). Esto conlleva a numerosos inconvenientes, ya comentados anteriormente, como son los problemas de corrosión o los residuos generados, por lo que ya se han descrito algunas patentes que intentan reemplazar las bases alcalinas de las reacciones homogéneas en fase líquida por sólidos básicos (144; 145).

## 3.2.2.1 Citral y acetona

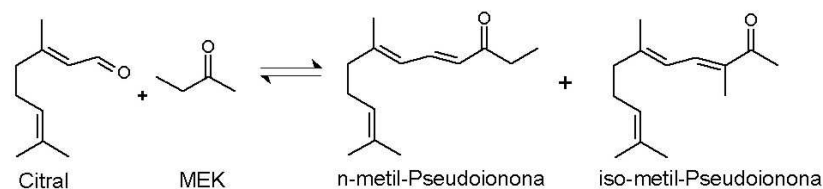
Además de los problemas que conlleva el uso de bases homogéneas, la condensación entre citral y cetonas padece la formación de reacciones secundarias no deseadas, como son la auto-condensación de citral o de cetona, y las condensaciones hacia productos de polimerización. Esto puede producir una selectividad baja hacia el producto deseado y la desactivación del catalizador. En esta reacción se obtienen dos productos derivados de los dos isómeros del citral: *cis,trans-PS* y *trans,trans-PS*.



**Figura 3.26.** Reacción entre citral y acetona.

## 3.2.2.2 Citral y 2-butanona

Cuando en lugar de acetona se utiliza 2-butanona (metiletilcetona o MEK), se forman dos carbaniones distintos, resultando en la formación de dos productos *n*- e *iso*-metil-PS (figura 3.27) de los cuales, el segundo es el preferido industrialmente. Además, como el citral presenta sus isómeros *cis* y *trans*, finalmente, la condensación aldólica genera cuatro productos de reacción (*iso*- y *n*-metil-PS a partir de neral, *iso*- y *n*-metil-PS a partir de geranial). El método convencional en la condensación de citral-MEK en fase homogénea en medio alcohólico genera principalmente los isómeros *n*-metil-PS con un rendimiento total de un 60 %.



**Figura 3.27.** Reacción entre citral y MEK.

La reacción de condensación de citral con MEK se ha estudiado para



**Tabla 3.7.** Producción de pseudoionona (PS) y metil-PS.

Referencia	Catalizador	Cetona	Temperatura / K	Rendimiento % (tiempo)	Detalles
Gradeff (143)	KOH	MEK	278-283	87.7 (6h)	Obtención de ionona a partir de PS, en medio ácido
Mitchell (142)	LiOH	MEK	reflujo	85 % (5h)	91 % selectividad en <i>n</i> -metil-PS y acetona/citral=5.3
Roelofs (65)	HT rehidratada	MEK	296	76 %	Actividad inicial=1 $g_{citral}/g_{cat}h$ y rehidratación en $H_2O$ , en fase líquida.
Climent (146)	HT calc + 36 % $H_2O$	MEK	357	83 % (1h) 96% (2h)	54% de catalizador respecto a citral
Mitchell (142)	LiOH	acetona	reflujo	89.5% (4.5h)	LiOH mejora la actividad respecto NaOH
Climent (131)	HT calc	acetona	353	89% (4h)	La actividad mejora con el aumento de T y acetona/citral=19
Roelofs (130)	HT rehidratada	acetona	273	65% <sup>[a]</sup> (24h)	Rehidratación en flujo de Ar saturado en $H_2O$ y acetona/citral=20
Roelofs (65)	HT rehidratada	acetona	296	88% <sup>[a]</sup> (24h)	Rehidratación en $H_2O$ en fase líquida y 1% citral
Noda (147)	HT calc	acetona	398	20-60% <sup>[a]</sup> (4h)	Selectividad entre 60-80% y estudio de condiciones de envejecimiento
Climent (140)	HT rehidratada	acetona	333	96% <sup>[a]</sup> (0.25h)	Síntesis HT mediante ultrasonidos, selectividad 98% , acetona/citral=2.8 y 16% cat.

<sup>[a]</sup> Conversión de citral

### 3.3 *Objetivos Parte I*

Los resultados existentes en la bibliografía muestran que en las reacciones de condensación aldólica, las hidrotalcitas rehidratadas se revelan como catalizadores básicos muy activos. Además, como se puede esperar, una superficie específica elevada induce la presencia de un gran número de centros básicos accesibles, y por tanto, una mejora de la actividad catalítica. Sin embargo, el estudio comparativo del modo de rehidratación en fase gas o fase líquida, que constituye la etapa clave de activación del catalizador, no se ha efectuado hasta el momento de una manera sistemática. Los diferentes trabajos anteriores utilizan generalmente uno u otro método de rehidratación, generando diferentes propiedades texturales, estructurales y de basicidad, como se refleja en la comparación de las respectivas actividades catalíticas.

Es por tanto, uno de los objetivos principales de esta tesis, la comparación de las propiedades de los HDL de Mg/Al rehidratados en fase gas o en fase líquida.

- a) Rehidratación en fase gas
- b) Rehidratación en fase líquida
  - Agitación mecánica
  - Ultrasonidos

Un segundo parámetro que, hasta el momento ha sido objeto de poca atención, trata la presencia de cationes alcalinos residuales que provienen de la síntesis de las muestras de HDL. Estos cationes, bien conocidos por su actividad catalítica básica, se han estudiado de forma sistemática, con cantidades variables, dependiendo del número de lavados efectuados durante la síntesis de las muestras. Como segundo objetivo se ha planteado el estudio de la influencia de la presencia de cationes alcalinos, ya sea como residuo en la síntesis a distintas etapas de lavado, o bien por adición en cantidades controladas.

La influencia de estos parámetros en las propiedades estructurales, texturales y catalíticas de las HDL rehidratadas ha sido estudiada por diversos

métodos de caracterización físico-químicos y mediante las reacciones de condensación aldólica, de citral y acetona, citral y MEK, y auto-condensación de acetona. Estas reacciones modelo necesitan fuerzas básicas distintas que permitirán la comparación con los datos existentes en la literatura.

Finalmente, dada la conocida aplicación de los materiales de tipo hidrotalcita en reacciones que requieren una moderada basicidad, se han aplicado los sólidos activados y rehidratados, en una reacción de condensación, con importante aplicación en química fina. Esta reacción consiste en la condensación aldólica entre el aldehído canfolénico (o canfolenal) y la metiletilcetona, para obtener precursores aplicados en la síntesis de aromas comerciales de tipo sándalo.



## *Capítulo 4*

# *Influencia del modo de rehidratación y de la presencia de alcalinos en las propiedades estructurales y texturales*

Como se ha desarrollado en la parte introductoria de los compuestos HDL, las propiedades de las hidrotalcitas, en función de la actividad catalítica a la que serán destinadas, dependen de varios parámetros, que pueden ser modulados a partir de la propia síntesis. Sin embargo, las propiedades básicas exigen un estudio en profundidad puesto que dependen en gran medida de la morfología y de la textura del material. Así, se ha visto que tamaños de partícula menores en el sólido  $\text{Mg/Al-OH}^-$ , que provengan de la rehidratación del óxido mixto precursor de un  $\text{Mg/Al-CO}_3^{2-}$ , pueden favorecer o mejorar la actividad catalítica en reacciones de condensación. Roelofs *et al.* demostraron recientemente que sólo un máximo del 5% de los  $\text{OH}^-$  son activos, y que éstos se encuentran en los bordes de las láminas de la hidrotalcita rehidratada. Por tanto, en este capítulo se muestran los resultados de síntesis, métodos de rehidratación y caracterización mediante las distintas técnicas desarrolladas en secciones previas, de los HDL de Mg/Al, para aportar nuevos datos que ayuden a su comprensión. Además, se incluye también el estudio de la influencia de agentes dopantes, como sales alcalinas, en la hidrotalcita, que pueden afectar a las propiedades finales del material.

## 4.1 Síntesis y reconstrucción de HDL Mg/Al

### 4.1.1 Síntesis de HT

Las hidrotalcitas de Mg/Al se prepararon por el método de co-precipitación a pH constante ( $10 \pm 0.2$ ) de una solución acuosa de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.75 M) y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.25 M) de composición Mg/Al=3 con una segunda solución de NaOH/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2 M). Ambas soluciones se mezclaron gota a gota, bajo agitación a 298 K. Una vez añadidos los reactivos, la mezcla se sometió a agitación durante 15 h a temperatura ambiente. Las cantidades iniciales de reactivos fueron importantes para poder tener una cantidad considerable de hidrotalcita. El precipitado formado se filtró, y se lavó a fondo con cantidades importantes de agua desionizada, para eliminar los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{NO}_3^-$ . Este paso de lavado es esencial ya que las posibles impurezas de sodio, pueden enmascarar la actividad catalítica de las muestras rehidratadas, cambiando las propiedades básicas de la superficie (148). Para ello, de la mezcla sintetizada, se lavaron aproximadamente unos 20 g de muestra, mediante 10 l de agua desionizada. El resto del sólido se sometió a otros lavados, como se explicará en la sección §4.3. El sólido se sometió a secado en la estufa a 373 K durante 18 h, para obtener finalmente la hidrotalcita sintetizada HT-as.

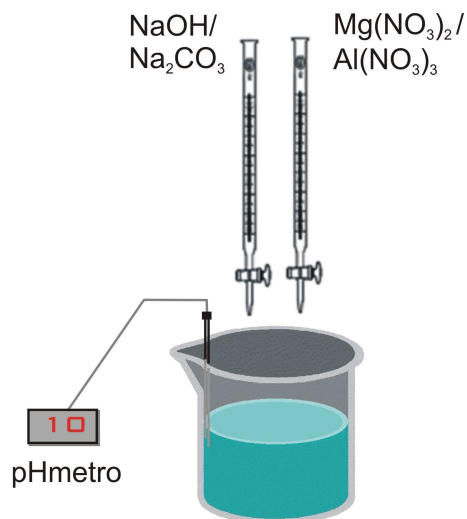


Figura 4.1. Síntesis de HT.

#### 4.1.2 Descomposición térmica de HT

La descomposición térmica de la hidrotalcitas se llevó a cabo en un reactor tubular, como se muestra en la figura 4.2, que consiste en un sistema adaptado para poder realizar descomposiciones térmicas y rehidrataciones en fase gas, y evitar la entrada de  $\text{CO}_2$ . El sistema incluye un horno, un controlador de temperatura, un saturador, así como la entrada de gas Ar o aire. Para ello, el sólido se sometió a 723 K, con una rampa de  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  durante 15 h, para obtener el óxido mixto  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ , denominado como HT-c . El óxido mixto se reconstruyó, por su conocido efecto memoria, mediante rehidratación en fase gas o rehidratación en fase líquida.

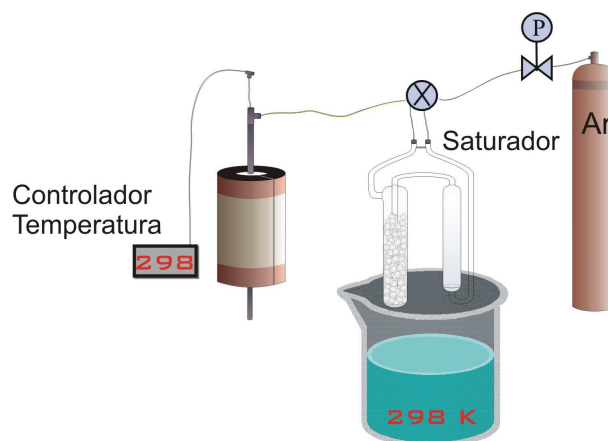


Figura 4.2. Sistema de rehidratación en fase gas.

#### 4.1.3 Reconstrucción en fase gas

Las muestras de óxido mixto  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  se rehidrataron en el sistema de la figura 4.2, en fase gas. Para ello, el sólido se sometió a un flujo de argón saturado en agua descarbonatada (que fue previamente llevada a ebullición) de  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a temperatura ambiente durante 15 h. El proceso de rehidratación se llevó a cabo en atmósfera inerte de argón, para evitar la presencia de  $\text{CO}_2$ , y por tanto, la carbonatación de la muestra (ver §3.1.3.1).

Por otro lado, en alguno de los casos, la rehidratación en fase gas se llevó a cabo pasando flujos de argón saturado en agua, durante diferentes tiempos de contacto (10, 15 y 48 h), para encontrar las condiciones óptimas

de rehidratación y su efecto en la actividad catalítica. La muestra así rehidratada se denomina HT-rg.

#### 4.1.4 Reconstrucción en fase líquida

El procedimiento de rehidratación en fase líquida consistió en la introducción del óxido mixto Mg(Al)O en agua previamente descarbonatada (1 g de muestra en 100 ml de agua) durante 1 h a temperatura ambiente, y bajo agitación mecánica (500 rpm). Después de la reconstrucción, la muestra se filtró, se lavó con etanol, según el protocolo de Roelofs *et al.* (65), y se dejó secar, dando lugar a la muestra HT-rl. Tanto la reconstrucción en fase líquida como el proceso de filtración y secado, se llevaron a cabo en atmósfera inerte de argón. Se variaron también algunos parámetros en la rehidratación en fase líquida, incluyendo los usados de forma general, que se encuentran marcados a continuación:

- Velocidad de agitación: 100, 300, 500 y 700 rpm
- Tiempo de agitación: 5 min, 10 min, 1 h o 6 h
- Modo de agitación: agitador mecánico o ultrasonidos.

En la tabla 4.1 se muestran cada una de las muestras rehidratadas en fase líquida, así como la velocidad de agitación y el tiempo utilizados.

**Tabla 4.1.** Muestras rehidratadas en fase líquida.

Muestra	Modo agitación <sup>[a]</sup>	Velocidad agitación / rpm	Tiempo / h
HT-rl <sub>100</sub>	AM	100	1
HT-rl <sub>300</sub>	AM	300	1
HT-rl	AM	500	1
HT-rl <sub>700-A</sub>	AM	700	1
HT-rl <sub>700-B</sub>	AM	700	6
HT-rl <sub>700-C</sub>	AM	700	0.16
HT-rl <sub>ET</sub>	AM	700	1
HT-rl <sub>US</sub>	US	-	0.083

<sup>[a]</sup> AM agitación mecánica, US ultrasonidos

A modo comparativo, se incluyó una muestra nombrada como HT-rl<sub>ET</sub>, cuya reconstrucción se realizó del mismo modo, pero empleando una mezcla 1:1 (% peso) de agua-etanol.

## 4.2 Caracterización estructural y textural de HT

En esta sección se incluye toda la información relativa a la caracterización de los materiales, desde la hidrotalcita inicial HT-as, pasando por el óxido mixto correspondiente HT-c, para llegar finalmente a los materiales rehidratados por ambos métodos de rehidratación. Se destacan también las propiedades texturales únicas, obtenidas en materiales rehidratados mediante elevada velocidad de agitación o ultrasonidos.

### 4.2.1 Composición química

El análisis mediante ICP de la muestra inicial sintetizada, y termogravimetría (TGA) nos permitió determinar la composición química de la hidrotalcita HT-as, tal como se muestra en la tabla 4.2.

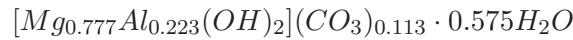
**Tabla 4.2.** Composición química de HT-as.

Muestra	Composición teórica			Composición sólido				%Na	%H <sub>2</sub> O
	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Al <sup>3+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		
HT-as	3	1	3	3.11	0.89	3.49	0.452	0.04	13.8

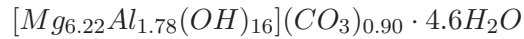
De esta tabla se puede observar que la hidrotalcita de Mg/Al ha incorporado en su estructura la mayoría de cationes Mg<sup>2+</sup> presentes en la solución de síntesis. Sin embargo, la relación Mg/Al es mayor que la relación fijada en la solución. Los aniones de compensación son principalmente carbonatos, y no se detectaron nitratos<sup>1</sup> provenientes de las sales utilizadas en la co-precipitación de la hidrotalcita.

La fórmula final de la hidrotalcita sintetizada según los resultados mediante ICP y TGA es la siguiente:

<sup>1</sup>Mediante Análisis elemental



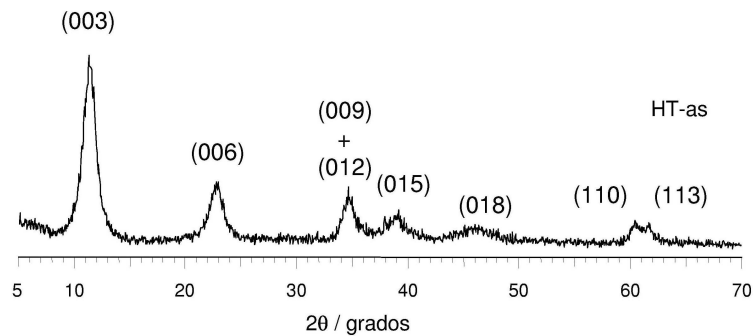
o bien,



La cantidad final de sodio en esta muestra, lavada con elevada cantidad de agua fue del 0.04%, indicando que el lavado del sólido después de la filtración fue efectivo. Se remarca paralelamente el equilibrio entre la carga negativa de los aniones de compensación y la carga positiva de las láminas.

#### 4.2.2 Difracción de rayos X

El difractograma de rayos X de la muestra HT-as presenta el espectro característico de la hidrotalcita como única fase cristalina (JCPDS 22-700). En la figura 4.3 se muestra la atribución para cada pico de los índices de Miller correspondientes a los planos de difracción de la fase hidrotalcita, de simetría hexagonal.



**Figura 4.3.** Difractograma de rayos X de HT-as.

Los picos correspondientes a los planos basales (003), (006) y (009) son simétricos y anchos, mientras que los planos no basales (012), (015) y (018) son asimétricos. Las reflexiones (009) y (012) se solapan generando un pico más ancho entre  $2\theta = 33^\circ$  y  $37^\circ$ . También se observan, aunque de menor intensidad, las reflexiones (110) y (113). En la tabla 4.3 se muestran los parámetros de celda, así como las fases obtenidas para algunas de las

muestras estudiadas, de modo que se puede destacar la presencia de fase hidrotalcita en HT-as.

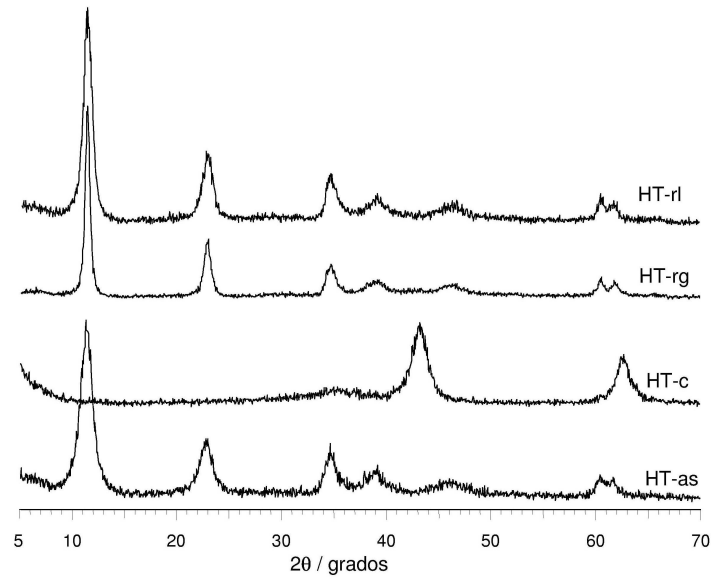
La descomposición térmica a 723 K conduce, después de la descomposición de los carbonatos y deshidroxilación, a la obtención del óxido mixto Mg(Al)O, con estructura análoga a la del MgO, de tipo periclase (JCPDS 87-0653), análogamente a lo observado en la literatura (58; 67) (ver figura 4.4). En la fase periclase, los picos observados corresponden a los planos (400) y (440), con ángulos centrados a  $2\theta = 43^\circ$  y  $62^\circ$ , respectivamente.

**Tabla 4.3.** *Parámetros de celda obtenidos en HT.*

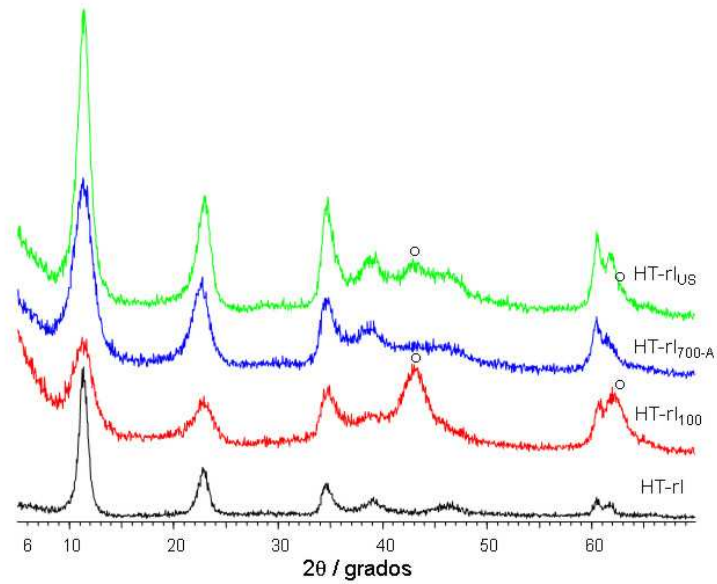
Muestra	Fase	Parámetros de celda / Å		Tamaño de cristalito <sup>a</sup> / Å
		a	c	
HT-as	Hidrotalcita	3.067	23.36	49.5
HT-c	Periclase	-	-	-
HT-rg	Meixnerita	3.061	23.37	141
HT-rl	Meixnerita	3.058	23.58	71
HT-rl <sub>700-A</sub>	Meixnerita	3.056	23.50	33.9
HT-rl <sub>US</sub>	Meixnerita	3.055	23.39	49

<sup>[a]</sup> Calculado a partir de la anchura integral  $\beta$  de la reflexión (003), de acuerdo a la ecuación de Scherrer (ver ecuación 2.4).

Después de la calcinación e intercalación de  $\text{OH}^-$  por rehidratación, tanto en fase gas como en fase líquida, la estructura laminar se recupera, correspondiendo al hidróxido laminar de Mg y Al, también denominado meixnerita (JCPDS 35-0965) (10). Si se comparan los parámetros de celda de las distintas muestras, se puede remarcar que el parámetro  $c=3d_{(003)}$  varía en función de la naturaleza del anión, así como del grado de hidratación, determinado por el número de moléculas de agua en el espacio interlaminar. La muestra HT-rl presenta picos más anchos que HT-rg, indicando una menor cristalinidad, debido principalmente al menor tamaño de cristalito. Este efecto se puede atribuir al efecto de agitación mecánica durante el proceso de rehidratación en fase líquida, que puede romper y exfoliar las láminas de hidrotalcita, generando cristalitos de menor tamaño, o bien debido al mecanismo de difusión del agua en las galerías del material.

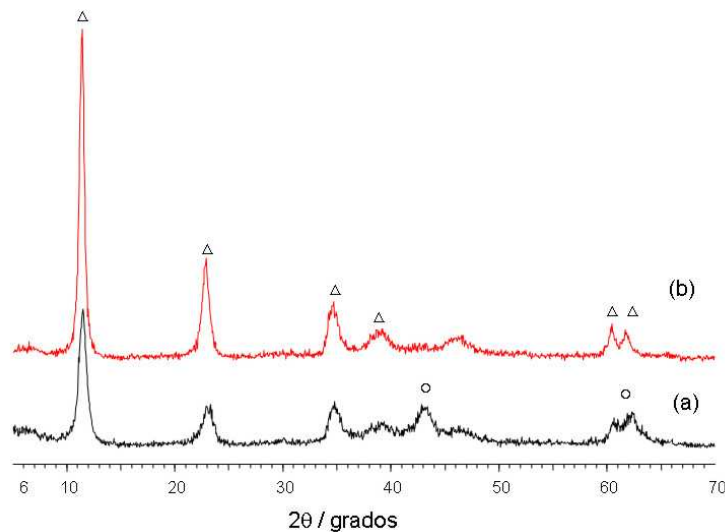


**Figura 4.4.** Difractograma de rayos X de las muestras *HT-as*, *HT-c*, *HT-rg* y *HT-rl*.



**Figura 4.5.** Difractograma de rayos X de distintas *HT-rl*. ○ Fase periclase.

Este efecto se ve pronunciado para el caso de las muestras HT-rl<sub>700-A</sub> o HT-rl<sub>US</sub>, que presentan valores de tamaño de cristalito menor, mientras que para HT-rl<sub>100</sub>, la reconstrucción no es del todo efectiva, ya que se observa también la fase periclasa en el difractograma correspondiente (ver figura 4.5). En la muestra HT-rl<sub>US</sub> se observa una pequeña cantidad de fase periclasa. Este hecho también indicaría que esta muestra está menos reconstruida que las anteriores, pudiéndose explicar por el corto tiempo de rehidratación de HT-rl<sub>US</sub> (5 minutos) en lugar de 1 h para las otras muestras rehidratadas en fase líquida. El tamaño medio de cristalito, calculado mediante la ecuación de Scherrer, a partir del plano (003), decrece en el orden HT-rg > HT-rl > HT-rl<sub>US</sub> > HT-rl<sub>700-A</sub>. Esto indica que la muestra rehidratada en fase gas presenta el menor grado de exfoliación o desagregación. Además, el uso de ultrasonidos o de una elevada agitación mecánica es más efectivo para obtener materiales con tamaños de partícula pequeños y con elevada área superficial.



**Figura 4.6.** Difractogramas de rehidratación de HT-rg durante (a) 10 h, (b) 15 h. ○ Fase periclasa, Δ Fase meixnerita.

Por otro lado, la rehidratación en fase gas permite la reconstrucción de la muestra, aunque es necesario un flujo adecuado, y un tiempo de contacto suficiente. En la figura 4.6 se pueden observar los difractogramas correspondientes al proceso de rehidratación en fase gas, durante diferentes

periodos de tiempo. Así, cuando la muestra se rehidrató durante 10 h, se pudo observar la presencia simultanea de fase meixnerita ( $\Delta$ ) y fase periclasa ( $\circ$ ). Esto indica que es necesario un tiempo de rehidratación de 15 h, a un flujo de  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  para reconstruir la estructura de meixnerita de forma completa.

### 4.2.3 Adsorción de Nitrógeno

Los experimentos de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  se llevaron a cabo para obtener información sobre las superficies específicas y las distribuciones de tamaños de poro para cada una de las muestras. Después de la descomposición térmica de HT-as, la porosidad aumenta de forma sustancial, generando un ciclo de histéresis más pronunciado en la isoterma de la muestra HT-c (figura 4.7), indicando la formación de (meso)porosidad extra. El tratamiento térmico genera un aumento de la área superficial así como del volumen de micro y mesoporo, y una disminución del diámetro de poro medio, de forma similar a otros resultados observados para este tipo de materiales (10; 25; 149). Este resultado se concluye por la elevada área BET y volumen de poro en HT-c ( $210 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) comparado con HT-as ( $57 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), en la tabla 4.4. Además, se puede observar también la formación de microporosidad en HT-c.

Aplicando el modelo BJH a la isoterma de adsorción, se observa que la descomposición de la hidrotalcita inicial induce al desarrollo de porosidad adicional, cubriendo un amplio rango de tamaños de poro, con su máximo hacia  $\approx 50 \text{ nm}$  (figura 4.8). La distribución de tamaño de poros en HT-c es similar a la de HT-as, llevando a la conclusión que los pequeños mesoporos generados durante la descomposición, presentan tamaños de poros menores. Por tanto, estos menores tamaños de poro son probablemente los responsables del aumento significativo de área BET. La porosidad generada durante la calcinación está en acuerdo con los resultados publicados por Roelofs *et al.* (130).

La rehidratación en fase gas o en fase líquida conlleva diferencias importantes en la porosidad del material obtenido. La muestra rehidratada en fase gas (HT-rg) no presenta una porosidad significativa y su área BET y volumen de poro son bajos ( $15 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  y  $0.1 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente).

**Tabla 4.4.** *Propiedades texturales de los materiales.*

Muestra	$S_{BET} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[a]</sup>	$S_{meso} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[b]</sup>	$V_{micro} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[b]</sup>	$V_p / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[c]</sup>	$\delta_{He} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>[d]</sup>	H / % <sup>[e]</sup>	C / % <sup>[e]</sup>
HT-as	57	57	0.00	0.4	1.93	4.04	1.79
HT-c	210	180	0.01	0.8	2.73	0.88	0.35
HT-rg	15	15	0.00	0.1	2.15	4.36	0.49
HT-rl	270	270	0.00	0.7	2.56	3.24	1.03
HT-rl <sub>100</sub>	203	195	0.00	0.8	-	-	-
HT-rl <sub>700-A</sub>	374	374	0.00	0.8	-	-	-
HT-rl <sub>700-B</sub>	401	401	0.00	0.84	-	-	-
HT-rl <sub>700-C</sub>	241	241	0.00	0.82	-	-	-
HT-rl <sub>US</sub>	440	440	0.00	0.9	-	-	-

<sup>[a]</sup> Método BET, <sup>[b]</sup> método *t*, <sup>[c]</sup> Volumen a  $p/p_0 = 0.99$ , <sup>[d]</sup> Picnometría de He, <sup>[e]</sup> Análisis elemental.

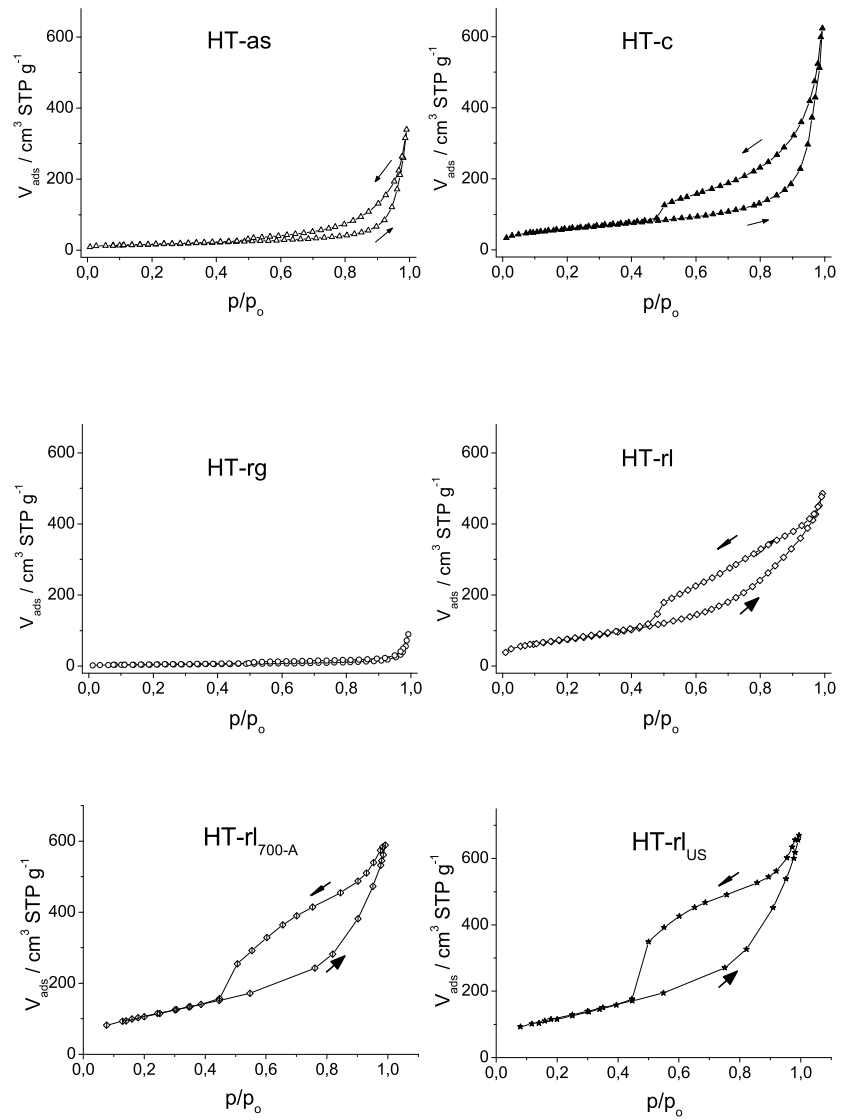
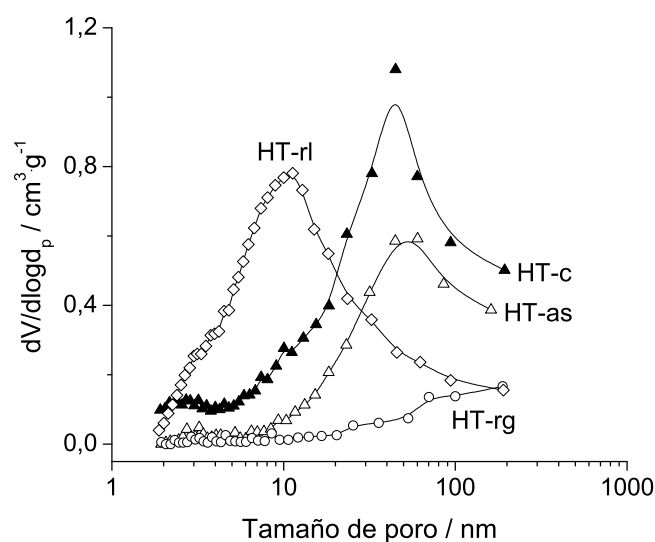


Figura 4.7. Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de las distintas muestras.

Roelofs *et al.* observaron un efecto similar, pero con una disminución menos pronunciada en la área BET (de  $253 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  en el material calcinado, a  $57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  en el material rehidratado en fase gas), posiblemente debido a unas condiciones de rehidratación ligeramente distintas (130).



**Figura 4.8.** Distribución de tamaño de poros BJH a partir de la rama de adsorción.

Por el contrario, la rehidratación en fase líquida (HT-rl) conduce a áreas BET de  $270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , valor que incluso supera el valor de área BET del material calcinado, mientras que el volumen de poro en HT-rl es ligeramente menor que en HT-c. Este resultado sugiere una estructura porosa marcadamente distinta para ambos materiales, tal como se confirma por la distribución de tamaños de poro de la figura 4.8. En ella se muestra que la mayoría de poros de HT-rl son menores a 50 nm, con una distribución centrada hacia  $\approx 10 \text{ nm}$ , sin microporosidad apreciable.

Roelofs *et al.* mostraron que la rehidratación en fase gas lleva a áreas BET menores que la rehidratación en fase líquida ( $57$  vs.  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Figueras *et al.* mostraron un efecto similar, observando que la área BET del óxido mixto decrece desde  $265 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , para el material

rehidratado durante 15 h en fase gas. Este hecho les originó una disminución de la actividad en la reacción de isomerización de isoforona, lo cual se atribuyó a una menor accesibilidad de los centros básicos de la meixnerita (84).

Aunque Roelofs *et al.* (65) no proporcionan detalles sobre la evolución del tamaño de poro después de la rehidratación en fase líquida de una hidrotalcita Mg/Al, el aumento en la área superficial y la disminución en el volumen de poro, tal y como se da en nuestros materiales, sugieren un cambio similar en las características de los poros. Esta diferencia en la porosidad del material rehidratado en fase líquida puede explicarse por la disminución del tamaño de los pequeños agregados formados inicialmente a partir de un gran número de cristalitas de meixnerita. Cuando la velocidad de agitación aumenta, el número de cristales agregados disminuye. Así, para confirmar este efecto, se estudió en experimentos adicionales, el cambio en la velocidad de agitación y el tiempo de rehidratación (ver tabla 4.1), usando siempre el mismo imán, o bien mediante el uso de ultrasonidos. Como inicialmente se esperaba, los materiales rehidratados con una velocidad de agitación mayor presentaron valores de área BET mayores, al pasar de 100 a 700 rpm. Esto se explica por el mayor grado de ruptura de las partículas. Se detectó también el mismo efecto cuando se varió, además de la velocidad de agitación, el tiempo de rehidratación. El uso de ultrasonidos en medio acuoso provoca la formación, crecimiento y colapso de pequeñas burbujas (150). Por ello, se propuso que el uso de ultrasonidos durante la rehidratación en fase líquida debería estimular la desagregación de las partículas de hidrotalcita, hecho que quedó confirmado con la obtención del material HT-rl<sub>US</sub>, con una área BET de  $440 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

*Picnometría de He.* La técnica de picnometría de Helio proporciona información sobre la densidad real del esqueleto del material, independientemente de su porosidad accesible. Como se muestra en la tabla 4.4, la densidad del material calcinado HT-c ( $2.73 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) es mucho mayor que la densidad de la muestra inicial HT-as ( $1.93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). La densidad de las muestras rehidratadas presenta diferencias importantes, siendo mayor en HT-rl ( $2.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) que en HT-rg ( $2.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Este hecho se puede explicar considerando la estructura de las hidrotalcitas reconstruidas. Si la

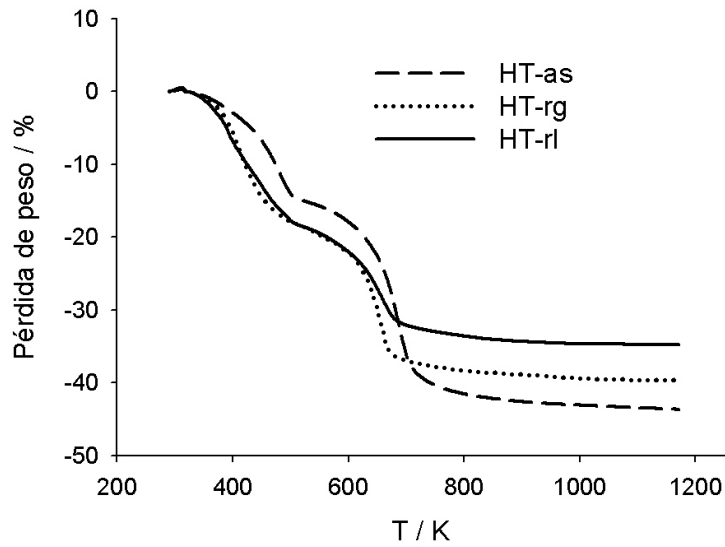
rehidratación condujera a una reconstrucción total, HT-rl y HT-rg presentarían una densidad similar a HT-as, o incluso más débil, por el reemplazo de  $\text{CO}_3^{2-}$  por  $2 \text{OH}^-$ . Sin embargo, las densidades obtenidas en las hidrotalcitas rehidratadas se encuentran entre HT-as y HT-c, lo cual sugiere que la estructura laminar se recupera parcialmente. Que la densidad en HT-rg sea menor que en HT-rl indicaría una reconstrucción más eficiente en la muestra rehidratada en fase gas, de acuerdo con los resultados de DRX previamente explicados. En contraste con otras hipótesis (125), esto indica que la difusión del agua entre las partículas no es el factor limitante en el proceso de rehidratación. La baja área superficial de HT-rg puede estar causada por dos razones. Por un lado, el impedimento estérico producido por los  $\text{OH}^-$  y las moléculas de agua del espacio interlaminar. Por otro lado, la disminución de la área se debe a que las partículas son más grandes porque no han sido desagregadas, como ocurre durante la rehidratación por agitación en fase líquida.

#### 4.2.4 Termogravimetría

La figura 4.9 muestra el análisis termogravimétrico de la muestra inicial, y las muestras rehidratadas, en fase gas y en fase líquida. Los perfiles de descomposición están de acuerdo con los que se muestran en la literatura para compuestos de tipo hidrotalcita, con una pérdida de peso total en el rango entre 34 y 45 % (151; 152).

Las tres muestras presentan un comportamiento similar, con dos pérdidas de peso. La primera pérdida de peso se da a 473 K, y se atribuye a la pérdida de moléculas de agua fisisorbidas o agua interlaminar. La segunda pérdida de peso, se origina por deshidroxilación de las láminas de brucita y descomposición de carbonatos del espacio interlaminar, hacia los 700 K.

En las muestras rehidratadas, la primera pérdida de peso es similar en ambos casos y del orden de  $\approx 18\%$ . Sin embargo, la segunda pérdida de peso es un 5% mayor en HT-rg (21.7%) que en HT-rl (16.8%). Esto indicaría una cantidad similar de moléculas de agua, pero una mayor cantidad de aniones  $\text{OH}^-$  de compensación entre las láminas de tipo brucita para la muestra rehidratada en fase gas, comparado con la muestra rehidratada en fase líquida. Esto indica que el grado de rehidratación en la muestra HT-rg es mayor que en HT-rl. De acuerdo con esto, se estimó el grado



**Figura 4.9.** Termogravimetría de HT-as, HT-rl y HT-rg.

de rehidratación, por comparación de la segunda pérdida de peso en los perfiles obtenidos mediante TGA, respecto a las pérdidas de peso teóricas. En la tabla 4.5 se muestran las distintas muestras rehidratadas, así como el grado de reconstrucción para cada una de ellas.

**Tabla 4.5.** Grado de reconstrucción en HT rehidratadas.

Muestra	Reconstrucción / % <sup>[a]</sup>
HT-rg	94
HT-rl	83
HT-rl <sub>100</sub>	66
HT-rl <sub>300</sub>	74
HT-rl <sub>700-A</sub>	89
HT-rl <sub>700-B</sub>	92
HT-rl <sub>700-C</sub>	67
HT-rl <sub>US</sub>	66

<sup>[a]</sup> Calculado por TGA.

El grado de rehidratación fue del 94% para HT-rg y del 83% para HT-rl. Estos resultados están de acuerdo con el análisis elemental de C y H de las

muestras, tal como se presenta en la tabla 4.4, con un 4.36% y 3.24% de H, para HT-rg y HT-rl, respectivamente. El contenido de C en las muestras rehidratadas indica que no todos los carbonatos descomponen completamente durante el proceso de calcinación. Además, la mayor cantidad de C detectado en HT-rl indica una mayor contaminación durante la rehidratación en fase líquida, recordando la gran afinidad de los aniones  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Todas las muestras rehidratadas presentan distintos grados de reconstrucción debido al tiempo de contacto con el agua, o bien por la velocidad de agitación, lo cual induce una mayor ruptura de partículas y por tanto, una mejora en la difusión del agua.

#### 4.2.5 Microscopía

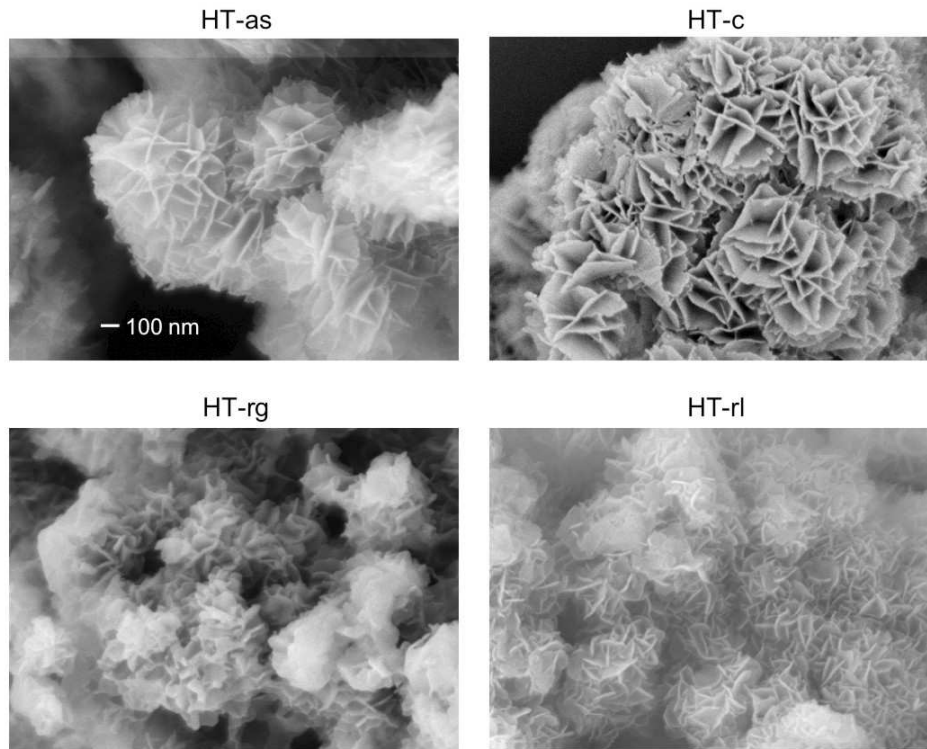
##### 4.2.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes SEM se registraron para investigar la morfología de las distintas muestras (ver figura 4.10).

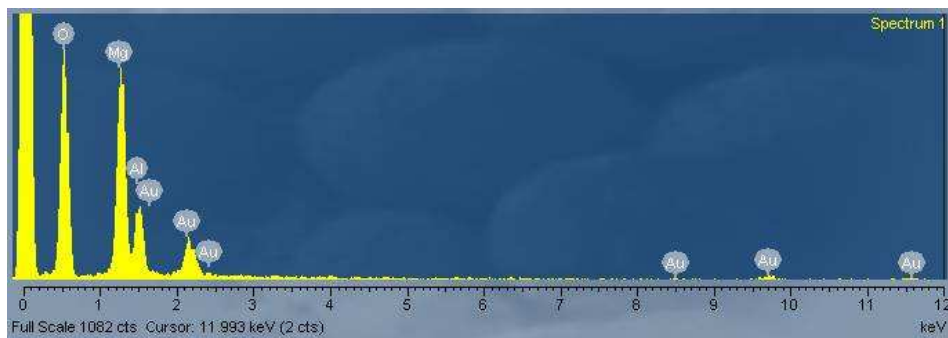
La micrografía de la muestra inicial HT-as presenta la estructura laminar bien desarrollada. El óxido mixto procedente de la calcinación a 723 K mantiene todavía la estructura laminar y la morfología parece ser similar a la de HT-as. Cuando se lleva a cabo la rehidratación en fase líquida, se obtiene una muestra formada por agregados con tamaño medio más pequeño, tal como se ha visto por otras técnicas, como la adsorción de  $\text{N}_2$  (ver §4.2.3). Respecto al material HT-as, la forma parece preservarse, y debido a la agitación mecánica durante el proceso de rehidratación, se generan partículas más pequeñas y láminas más finas. Por el contrario, HT-rg está constituido por agregados complejos de láminas de hidrotalcita, que son más gruesos que en el caso de las láminas en HT-rl. Este hecho está en acuerdo con la mayor cristalinidad (DRX) y menor área superficial (adsorción de  $\text{N}_2$ ) de la muestra HT-rg.

Las muestras rehidratadas fueron también analizadas mediante SEM-EDX o energía dispersiva de rayos X. Los resultados en la figura 4.11 muestran que el contenido de la fase meixnerita está formado por Mg, Al y O.

Por otro lado, el grado de ruptura de las muestras rehidratadas en

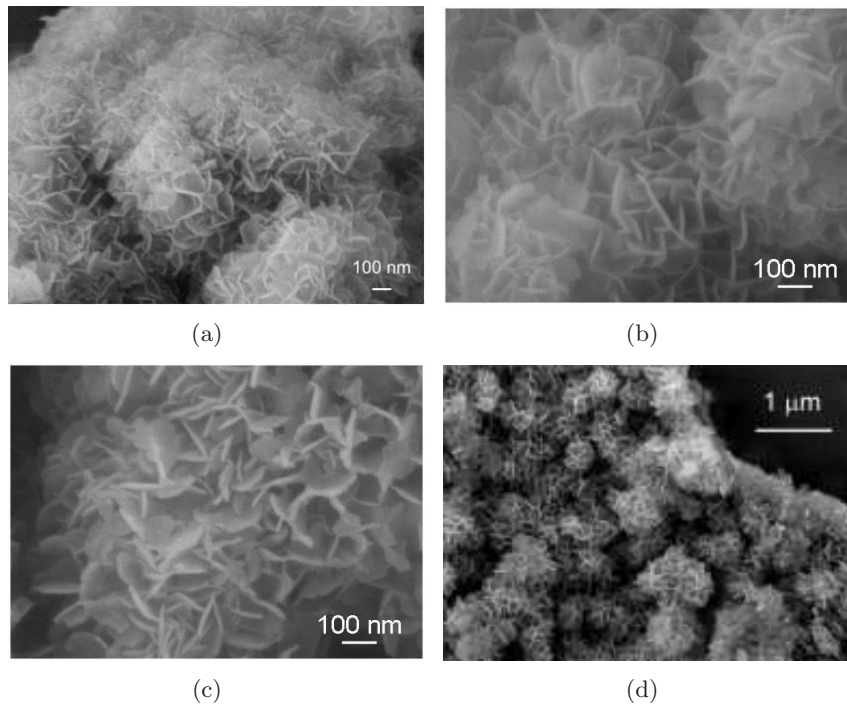


**Figura 4.10.** Microscopía electrónica de barrido de HT-as, HT-c, HT-rl y HT-rg.



**Figura 4.11.** EDX de HT-rl.

fase líquida aumenta con la velocidad de agitación y con el tiempo de rehidratación, como se puede observar en la figura 4.12. La ruptura de estas partículas puede entenderse como la exfoliación de los propios agregados de láminas, entendiendo exfoliación como la generación de agregados de menor tamaño, con láminas pequeñas más finas.



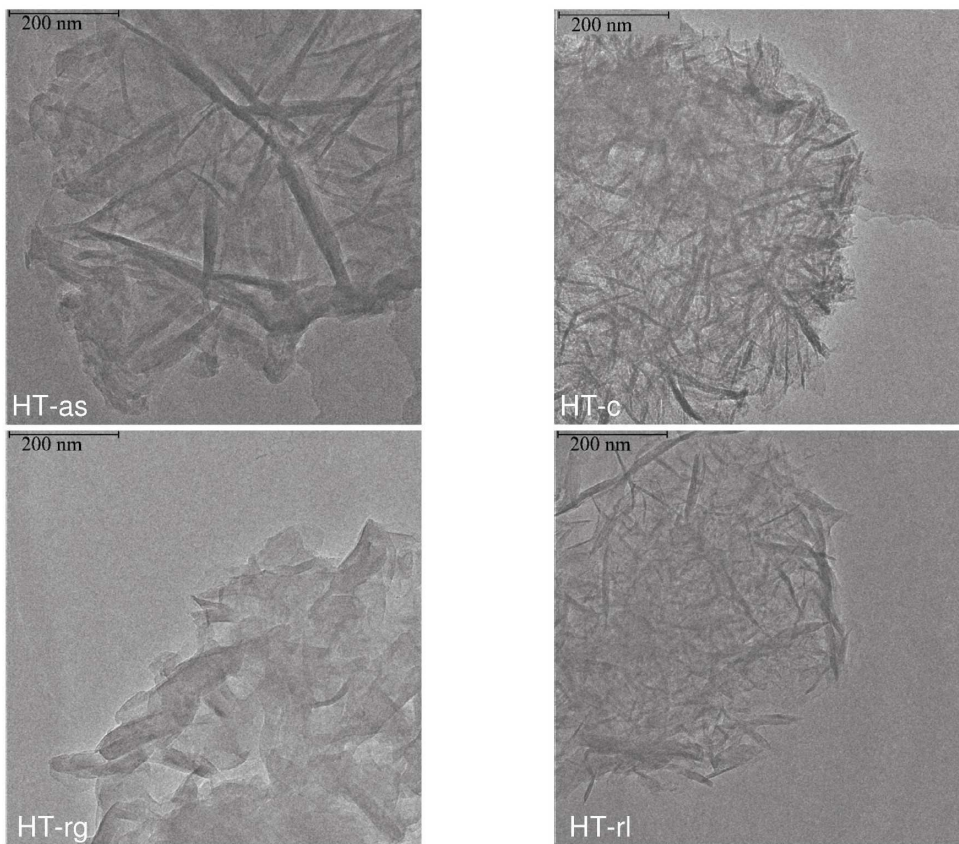
**Figura 4.12.** Imágenes SEM de HT (a) *HT-rl<sub>300</sub>*, (b) *HT-rl*, (c) *HT-rl<sub>700-A</sub>* y (d) *HT-rl<sub>700-C</sub>*.

#### 4.2.5.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

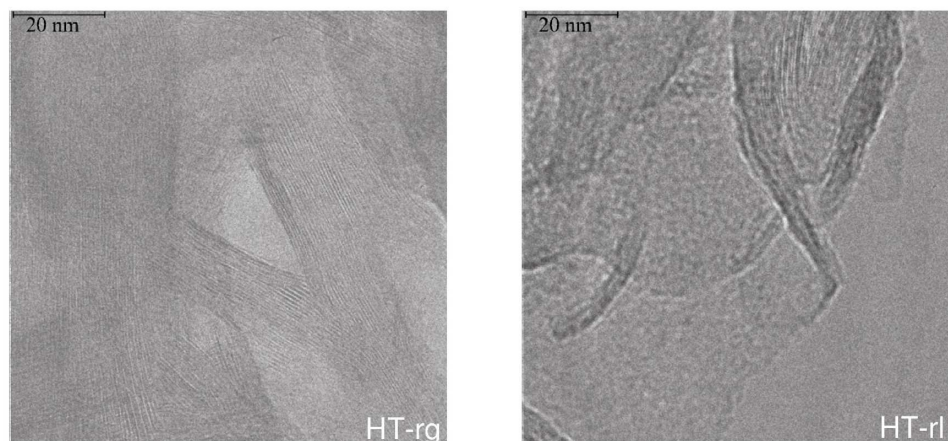
Se realizaron experimentos de microscopía de transmisión para obtener información adicional sobre las características morfológicas de las muestras (figura 4.13). Los resultados están en acuerdo con todos los que se han obtenido mediante otras técnicas.

En el óxido mixto (HT-c) todavía se observa claramente la presencia de láminas. Esto sugiere que la morfología de las láminas en la hidrotalcita no colapsa, incluso aunque la estructura de tipo hidrotalcita no se detecte mediante la técnica de DRX. Este hecho se muestra en acuerdo con las

observaciones efectuadas por Reichle *et al.* (149) y Roelofs *et al.* (76), que explicarían la capacidad de reconstrucción de estos materiales. La muestra HT-rg presenta láminas más gruesas que en HT-rl, indicando un relativo mayor grado de sinterización en la primera muestra. Además, las micrografías sugieren una mejor reconstrucción de la estructura laminar de HT-rg que en HT-rl (ver figura 4.14). En HT-rg se observa una mayor ordenación de las láminas, que estaría en acuerdo con la mayor reconstrucción y mayor cristalinidad, según las observaciones previamente contrastadas mediante otras técnicas.



**Figura 4.13.** Micrografías de transmisión a bajos aumentos de HT-as, HT-c, HT-rl y HT-rg.



**Figura 4.14.** Micrografías de transmisión a altos aumentos de HT-rg y HT-rl.

#### 4.2.6 Infrarrojo - FTIR

Los espectros FTIR de los compuestos de tipo hidrotalcita se han discutido en la bibliografía ampliamente (43; 52; 72; 77; 78; 153; 154), pudiendo encontrar tres tipos generales de vibraciones en el infrarrojo: vibraciones moleculares de los grupos hidroxilo, vibraciones de las láminas octaédricas y vibraciones de los aniones interlaminares. La figura 4.15 muestra el espectro IR de todas las muestras secas.

El espectro de HT-as presenta la banda ancha típica a  $3471\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuye al modo de tensión de los hidrógenos unidos a grupos hidroxilos de las láminas de tipo brucita, a las bandas de vibración del agua fisisorbida, vibración de grupos  $\text{OH}^-$  estructurales, vibraciones  $\text{OH}\cdots\text{OH}$  y vibraciones M-OH en hidroxicarbonatos. El hombro observado a  $3000\text{ cm}^{-1}$  se asigna al enlace de hidrógeno entre el agua y los carbonatos en el espacio interlaminar, mientras que la banda a  $1643\text{ cm}^{-1}$  es el modo de deformación del agua ( $\delta_{\text{HOH}}$ ).

Hacia  $1374\text{ cm}^{-1}$  aparece la vibración de tensión asimétrica de los carbonatos ( $\nu_3$ ), que se puede asignar a los carbonatos interlaminares (unidos tanto en forma de quelato o como bidentados). La vibración a  $1515\text{ cm}^{-1}$  se debe a una reducción de la simetría causada por la presencia de carbonatos monodentados ( $\nu_{\text{asim}}\text{ O-C-O}$ ) que interactúan con los cationes  $\text{Mg}^{2+}$ ,

tal como se muestra en la bibliografía (154), mientras que la banda a  $1739\text{ cm}^{-1}$  pertenece al modo de vibración del agua restringido en el espacio interlamilar.

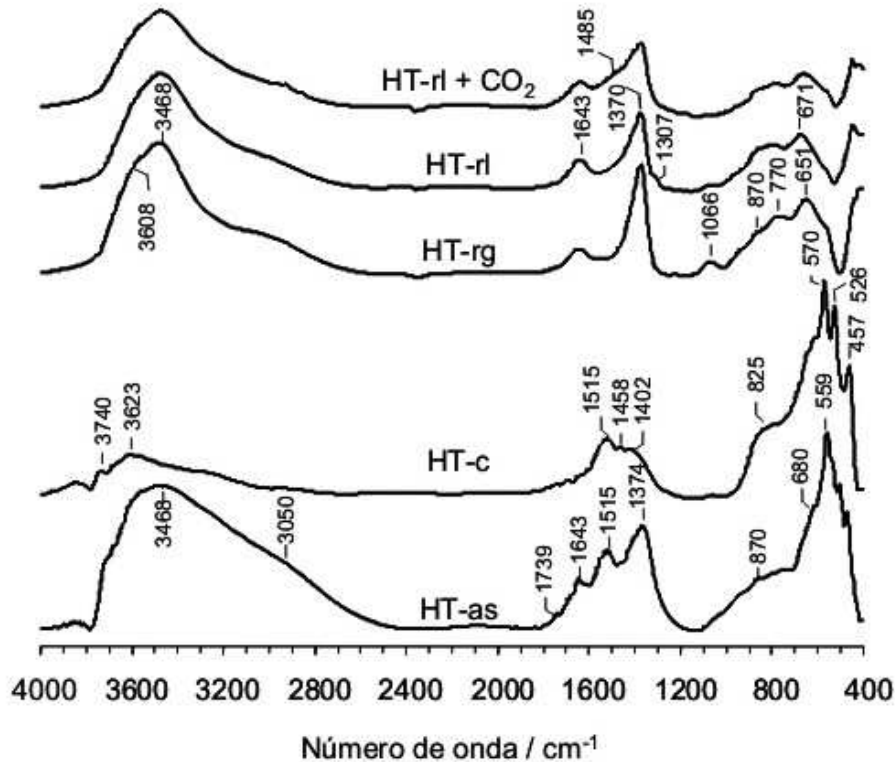


Figura 4.15. FT-IR de las distintas muestras.

La zona de bajas frecuencias muestra una banda a  $560\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al modo de traslación de los grupos hidroxilos, influenciados por los cationes  $\text{Al}^{3+}$ . La banda a  $870\text{ cm}^{-1}$  es característica de la deformación fuera del plano de los carbonatos ( $\nu_2$ ), mientras que la deformación dentro del plano se localiza a  $680\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ).

La descomposición térmica de este material (HT-c) muestra que el agua desaparece (ver también el análisis elemental de C y H en la tabla 4.4), debido a la desaparición de las bandas a 1643 (correspondientes a la vibración de deformación del agua), 1739 (vibración de deformación del agua

restringida en el espacio interlaminar) y  $3050\text{ cm}^{-1}$  (interacción  $\text{H}_2\text{O-CO}_3^{2-}$  en el espacio interlaminar). La intensidad de la banda a  $3470\text{ cm}^{-1}$  también decrece por deshidroxilación. Las bandas de carbonato sufren una reorganización en el espacio interlaminar de simetría  $D_{3h}$  a  $C_{3v}$  o  $C_{2v}$ , de manera que la banda que aparece a  $1374\text{ cm}^{-1}$  decrece en intensidad, y se observan dos picos hacia  $1515$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$ , debido a la interacción de los  $\text{CO}_3^{2-}$  y los  $\text{Mg}^{2+}$  (155). La banda a  $1458\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a los carbonatos adsorbidos después de la descomposición térmica. Por tanto, se puede concluir que la temperatura de calcinación aplicada de  $723\text{ K}$  no es suficiente para eliminar completamente los hidroxilos y carbonatos, aunque la fase hidrotalcita esté destruida. Este hecho está en acuerdo con los resultados de análisis elemental, que muestran un  $0.35\%$  y  $0.88\%$  de carbono e hidrógeno, respectivamente, en la muestra calcinada. Las bandas por debajo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  son los modos de vibración de Mg-O y Al-O en el óxido mixto formado (78). La banda a  $457\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones del MgO y de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La exposición de la muestra calcinada a una corriente de argón saturado con agua (HT-rg) induce la reconstrucción de la fase hidrotalcita. El mismo efecto ocurre cuando la muestra se rehidrata en fase líquida (HT-rl). Las bandas a  $3050$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$  reaparecen en ambos casos, mostrando una mayor cantidad de moléculas de agua cuando la rehidratación se lleva a cabo en fase gas. Esto significa que la reconstrucción de la estructura hidrotalcita es más efectiva en fase gas que en fase líquida.

En la región de alta energía, la banda a  $634\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la traslación Mg-OH. Las bandas a  $770$  y  $1066\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los modos de traslación y deformación, respectivamente, de los grupos hidroxilos influenciados por los cationes  $\text{Al}^{3+}$ . La banda a  $1370\text{ cm}^{-1}$ , que se recupera como un pico simétrico, corresponde también a los carbonatos interlaminares (principalmente carbonatos bidentados), indicando que una cantidad significativa de carbonatos está todavía presente después de la calcinación/rehidratación, probablemente debido a la introducción de  $\text{CO}_2$  durante el proceso de reconstrucción. Este resultado también concuerda con el análisis de C y H, donde las cantidades de carbono e hidrógeno son de  $1.03\%$  y  $3.24\%$  en HT-rl y de  $0.49\%$  y  $4.36\%$  para HT-rg.

La figura 4.15 también muestra el espectro de la muestra HT-rl después de la adsorción de  $\text{CO}_2$  a 353 K (HT-rl- $\text{CO}_2$ ), en las mismas condiciones que en el experimento de desorción a temperatura programada (TPD, ver §5.1.2). La única diferencia entre esta última muestra y HT-rl es el hombro hacia  $1485 \text{ cm}^{-1}$ , que puede asignarse al modo de tensión simétrica O-C-O de los aniones bicarbonato. Cuando el  $\text{CO}_2$  se adsorbe sobre una base, a valores de pH superiores a 8, la formación de  $\text{CO}_3^{2-}$  es más favorable que la formación de  $\text{HCO}_3^-$  (156). De acuerdo con esto, antes de la adsorción de  $\text{CO}_2$ , la muestra rehidratada presenta una banda de carbonato porque sólo se evalúan los centros básicos fuertes. Después de la adsorción de  $\text{CO}_2$ , se forman bicarbonatos sobre los  $\text{OH}^-$  débiles restantes. La tabla 4.6 muestra un resumen de las bandas características obtenidas.

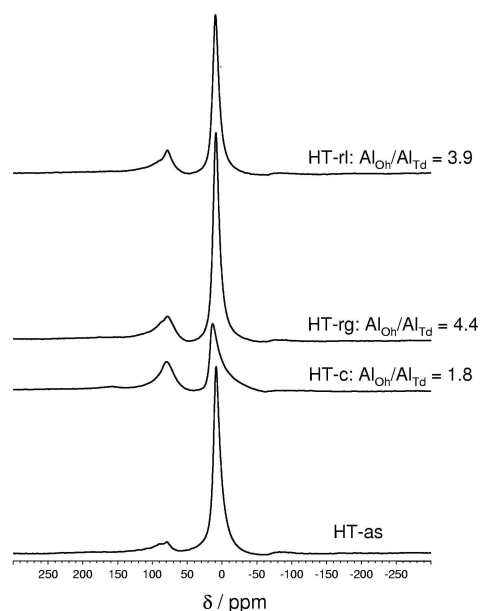
**Tabla 4.6.** *Bandas de vibración obtenidas mediante FT-IR en HT.*

Frecuencias / $\text{cm}^{-1}$	Modos de vibración
3471	Vibración $\text{H}_2\text{O}$ fisisorbida, $\text{OH}^-$ estructurales, $\text{OH}\cdots\text{OH}$ , M-OH
3050	$\text{H}\cdots\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}\cdots\text{CO}_3^{2-}$ interlaminares
1643	Deformación $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{CO}_3^{2-}$ ( $\delta_{(\text{HOH})}$ )
1515	$\nu_{\text{asim}}$ O-C-O
1374	$\nu_3$ $\text{CO}_3^{2-}$
1066	Deformación $\text{OH}\cdots\text{Al}^{3+}$
870	$\nu_2$ $\text{CO}_3^{2-}$ fuera del plano
680	$\nu_4$ $\text{CO}_3^{2-}$ en el plano
560 y 770	Traslación $\text{OH}\cdots\text{Al}^{3+}$
634	Traslación $\text{OH}\cdots\text{Mg}^{2+}$
457	Vibraciones $\text{MgO}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 4.2.7 Resonancia magnética nuclear

En la figura 4.16 se muestran los espectros  $^{27}\text{Al}$ -RMN de HT-as, HT-c, HT-rg y HT-rl. La muestra inicial HT-as presenta una señal centrada a desplazamiento químico  $\delta \approx 10 \text{ ppm}$ , que corresponde a Al octaédricamente coordinado a grupos OH de la hidrotalcita. Este resultado es consistente

con los trabajos anteriormente publicados (59; 149; 157–159). La pequeña contribución a  $\delta \approx 80$  ppm se atribuye a *spinning side bands*.



**Figura 4.16.** Espectro  $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN de HT-as, HT-c, HT-rg y HT-rl.

La calcinación de una hidrotalcita a temperaturas del orden de 723 K conlleva la formación del óxido mixto  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ , y por tanto, de una reestructuración significativa. Esto implica que una parte importante de los Al octaédricos pasan a ser Al tetraédricos. Así, después de calcinar la muestra, la contribución del Al coordinado tetraédrico (pico situado a  $\delta \approx 80$  ppm) aumenta a expensas del Al octaédrico, pudiéndose correlacionar con la descomposición de la fase hidrotalcita hacia el óxido mixto  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ . Los sitios octaédricos siguen siendo los predominantes, tal como se observa en la figura 4.16. Belloto *et al.* (157) observaron que cuando una hidrotalcita de Mg/Al se calcina a 473 K, aproximadamente un 10 % de los  $\text{Al}^{3+}$  migran de la coordinación octaédrica hacia la tetraédrica, generando vacantes de cationes en las láminas. A temperaturas del orden de 623 K, el Al tetraédricamente coordinado, situado hacia  $\delta \approx 76$ , configura cerca del 47 % de la área total (61).

En la figura 4.16 se presenta también la relación  $Al_{Oh}/Al_{Td}$ , cuyo significado es la proporción entre las áreas de los picos detectados. En la muestra HT-c, el valor  $Al_{Oh}/Al_{Td}= 1.8$  indica que un  $\approx 36\%$  de los Al se encuentra tetraédricamente coordinado.

El espectro  $^{27}Al$ -RMN de las muestras rehidratadas, tanto en fase gas como en fase líquida, presenta una disminución y un correspondiente aumento de la área para el Al coordinado de forma tetraédrica y octaédrica, respectivamente. Esto significa que parte de los Al tetraédricos se han transformado de nuevo a sitios octaédricos. El análisis detallado del espectro sugiere que la regeneración de la estructura meixnerita no es totalmente reversible, tal como también observaron Béres *et al.* (59) o Rocha *et al.* (61). Por tanto, la rehidratación tanto en fase líquida como en fase gas genera una recuperación parcial hacia la hidrotalcita inicial, demostrando el acuerdo con los resultados de TGA y DRX. Cuantitativamente, los resultados muestran que la recuperación en HT-rl ( $Al_{Oh}/Al_{Td} = 3.9$ ) es menor que en HT-rg ( $Al_{Oh}/Al_{Td} = 4.4$ ). La proporción de Al tetraédricamente coordinados es de 20.4 % en HT-rl y 18 % en HT-rg, lo que también está en acuerdo con los resultados previamente determinados.

### 4.3 *Estudio de la presencia de sales alcalinas*

La presencia de sales alcalinas es susceptible de conferir propiedades básicas particulares en los materiales de tipo hidrotalcita. No existen demasiados trabajos en la literatura que dediquen un estudio exhaustivo de este parámetro en hidrotalcitas. Algunos de ellos consisten, por ejemplo, en la adición de alcalinos en óxidos de metales alcalinotérreos (160; 161) o en el estudio de la presencia de impurezas de alcalinos (162). Díez *et al.* mostraron que la modificación de las propiedades superficiales del MgO, mediante metales alcalinos, promueve la formación de centros básicos de fortaleza media a alta, y por tanto, aumenta tanto la densidad de centros básicos, como su fuerza (161). Así, la reacción de descomposición del 2-propanol es más activa usando muestras dopadas con alcalinos que la propia MgO. Recientemente se ha mostrado que la adición de KNO<sub>3</sub> en hidrotalcitas y posterior calcinación, ofrece materiales con una mayor basicidad fuerte que las hidrotalcitas no promovidas (93). Hickey *et al.* mostraron que los restos de NaNO<sub>3</sub> son persistentes incluso después de un lavado exhaustivo (163).

Con el objetivo de estudiar el efecto de la adición de diferentes agentes dopantes (Li, Na y K), la muestra calcinada de HT se impregnó mediante el método de mínimo volumen, usando soluciones de los hidróxidos metálicos, que contuvieran distintas cantidades del metal correspondiente. Las muestras impregnadas se calcinaron de nuevo durante 2.5 h a 723 K y se rehidrataron únicamente en fase gas, según el protocolo previamente explicado en §4.1.3. El hecho de rehidratar únicamente en fase gas se debe a la idea de poder observar mejor las diferencias inducidas por el dopaje, ya que las muestras HT-rg son menos activas catalíticamente que las muestras rehidratadas en fase líquida.

Estas muestras se denominan como HT<sub>ad-t-A(x)</sub>, donde *ad* significa que es una muestra dopada, *t* es el tipo de muestra (as: sintetizada; c: calcinada; rg: rehidratada en fase gas; rl: rehidratada en fase líquida), *A* es el metal alcalino (Na, Li, K) y *x* es el contenido de metal alcalino en % peso. Por ejemplo, HT<sub>ad-rg-Na(2.1)</sub> es una hidrotalcita rehidratada en fase gas que contiene un 2.1% de Na.

Como ya se comentó anteriormente, durante el proceso de síntesis pueden quedar atrapadas importantes cantidades de alcalino, que pueden modificar la basicidad final del material. Para estudiar cómo puede afectar el contenido final de Na en el sólido, después del proceso de co-precipitación de la hidrotalcita inicial HT-as, mediante NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, el precipitado final se dividió en varias partes. Cada una de estas partes se lavó con diferentes cantidades de agua desionizada (entre 0.5 y 10 l). Después de los correspondientes lavados, las muestras se calcinaron y rehidrataron en fase gas, según los procedimientos explicados en §4.1. Estas muestras se denominaron HT-t-A(x), por ejemplo, HT-c-Na(1.1) es una hidrotalcita calcinada, cuyo contenido intrínseco de Na después de la etapa de lavado es de 1.1 % peso.

En la sección §4.4 se presentan los datos de cada una de estas muestras. Según el propósito de esta tesis, las muestras con un contenido < 0.05 % en peso de alcalino, se consideran como muestras libres de alcalino. Las muestras que contienen alcalino, ya sea por adición o por impureza después del lavado, se consideran como muestras dopadas. Para cada muestra se especifica el tratamiento que ha seguido y la cantidad de alcalino que contiene después del lavado o la cantidad de alcalino añadido durante la impregnación, mediante la nomenclatura previamente explicada. Evidentemente, la nomenclatura indicará la cantidad de alcalino que existe después del lavado o después de la impregnación y estos valores pueden variar cuando la muestra está rehidratada o calcinada, respecto a la cantidad de masa total. Sin embargo, se mantiene en todos los casos el valor inicial de alcalino.

#### 4.4 *Caracterización de HT en presencia de alcalino*

En esta sección se presentan los resultados de caracterización de los materiales de tipo hidrotalcita, cuyo contenido en alcalino es variable, ya sea por adición posterior a la calcinación, o como residuo después de la etapa de lavado.

#### 4.4.1 Composición química y área BET

A continuación en la tabla 4.7 se presentan los catalizadores preparados a partir del material inicial HT-as, según los procedimientos detallados en §4.3. En la tabla se indican los procedimientos utilizados y las cantidades de metal alcalino correspondientes en cada muestra, determinados por ICP. Cabe destacar que las muestras que fueron sometidas a rehidratación, fueron reconstruidas únicamente en fase gas, por los motivos anteriormente comentados.

**Tabla 4.7.** Preparación y propiedades texturales de muestras dopadas.

Muestra	Tratamiento <sup>[a]</sup>	% Alcalino	$V_{H_2O}^{[b]}/1$	$S_{BET}/m^2 \cdot g^{-1}$
HT-as	AS	0.04	10	57
HT-c	C	$\approx 0.07^{[c]}$	10	210
HT-rg	C R	0.04	10	15
HT <sub>ad</sub> -rg-Na(1.0)	C D C R	0.99	10	15.3
HT <sub>ad</sub> -rg-Na(2.1)	C D C R	2.1	10	14.1
HT <sub>ad</sub> -rg-Na(4.4)	C D C R	4.43	10	9.6
HT <sub>ad</sub> -rg-Li(2.1)	C D C R	2.1	10	4
HT <sub>ad</sub> -rg-K(2.3)	C D C R	2.3	10	5.5
HT-rg-Na(1.1)	C R	1.1	4	14
HT-rg-Na(4.9)	C R	4.9	0.5	16

<sup>[a]</sup> AS inicial, C calcinada, D dopada, R rehidratada. <sup>[b]</sup> Volumen de agua empleado durante el lavado del material sintetizado HT-as. <sup>[c]</sup> El % de alcalino no es igual en el material calcinado respecto al inicial.

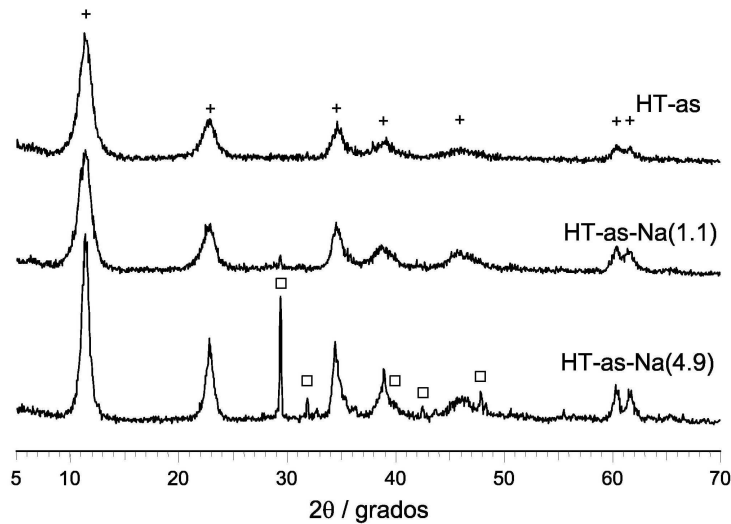
La hidrotalcita inicial HT-as es el material detallado en secciones anteriores, que se ha sometido, antes del proceso de secado, a diferentes lavados con distintas cantidades de agua, según se muestra en la tabla 4.7. El contenido de Na en la muestra secada depende por tanto de la cantidad de agua usada en este proceso de lavado. La muestra lavada con 0.5 litros de agua contiene un 4.9 % de Na. Esta cantidad disminuyó hasta 1.1 y 0.04 % de Na, después de lavar el sólido con 4 o 10 litros de agua desionizada, respectivamente. El contenido de alcalino en las muestras impregnadas corresponde a la cantidad nominal añadida.

Los experimentos de adsorción de N<sub>2</sub> mostraron el aumento de la área

BET de  $57$  a  $210 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , durante la descomposición del material HT-as, como se veía en la sección §4.2.3. Los óxidos mixtos correspondientes, después de calcinar y rehidratar mediante un flujo de argón saturado con agua (HT-rg-Na(x)), reflejaron una disminución muy importante de la área BET, hacia valores de  $14$ - $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , incluso menores que la área del material inicial. Este efecto puede ser debido al bloqueo de los poros con el hidróxido del metal durante el procedimiento de impregnación y calcinación. Los valores de la área superficial disminuyeron ligeramente al aumentar la cantidad de Na de las muestras impregnadas, y no dependieron de la cantidad de Na en las muestras lavadas con distinta cantidad de agua. Como se esperaba, la impregnación de los óxidos mixtos con distintos agentes dopantes (Li, Na, K), seguido de la rehidratación en fase gas, también generó materiales con valores bajos de área superficial ( $< 16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

#### 4.4.2 Difracción de rayos X

En la figura 4.17 se muestra el difractograma de rayos X de la muestra HT-as sometida a diferentes lavados.



**Figura 4.17.** Difractograma de rayos X de HT-as-Na: + fase hidrotalcita, □ fase  $\text{NaNO}_3$

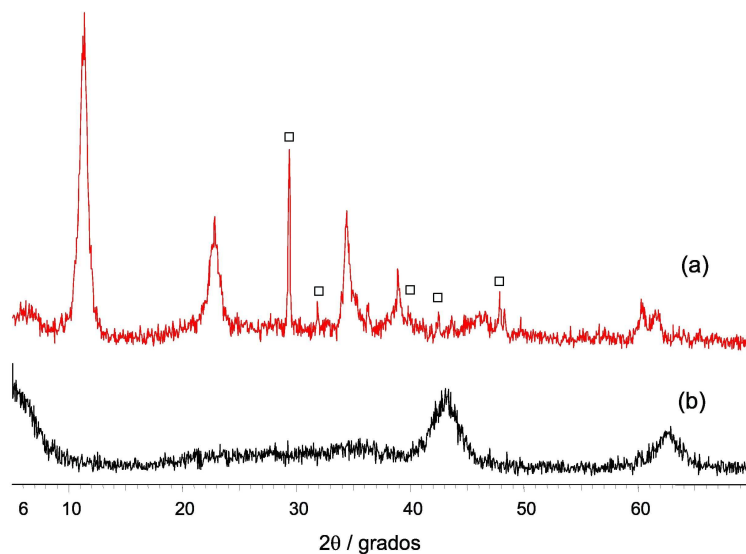
Todas las muestras HT-as, mostraron las reflexiones correspondientes a la fase hidrotalcita. En la muestra HT-as-Na(4.9), aparecieron adicional-

mente, reflexiones intensas correspondientes a la fase  $\text{NaNO}_3$ . Esto se debe al contenido de alcalino que quedó retenido durante la síntesis de la hidrotalcita, que únicamente fue lavada con 0.5 litros de agua desionizada. La intensidad de las reflexiones de  $\text{NaNO}_3$  en la muestra HT-as-Na(1.1) fue significativamente menor a la de la muestra HT-as-Na(4.9), debido al menor contenido de Na en esta muestra. Este resultado demuestra que el proceso de lavado del material inicial sintetizado es esencial para evitar la contaminación de sodio, y que por tanto, se necesita gran cantidad de agua para eliminar completamente el alcalino.

La descomposición térmica de los materiales se llevó a cabo a 723 K, con un flujo de argón, para obtener así el óxido mixto correspondiente. Además, para la muestra HT-as-Na(4.9) se comparó el efecto de la temperatura de calcinación, previo a la rehidratación, con temperaturas de 623 K y 823 K (figura 4.18). Con ello, se pretende mostrar que la temperatura de calcinación es un parámetro importante en cuanto a actividad catalítica de los materiales, como se verá en secciones posteriores. Cuando la temperatura de calcinación supera los 800 K, el difractograma presenta únicamente la fase periclase, correspondiente al óxido mixto, y los picos correspondientes a la fase  $\text{NaNO}_3$  ya no son visibles, puesto que la temperatura de descomposición de esta sal es de 798 K (156).

Sin embargo, a temperaturas del orden de 623 K, la descomposición completa de carbonatos y deshidroxilación no se llega a producir, ya que es necesaria una temperatura del orden de 723 K (10) para la obtención del óxido mixto. Para el estudio posterior, se adoptó la temperatura de 723 K, para obtener datos comparativos respecto a las muestras calcinadas a la misma temperatura.

Después del proceso de rehidratación en fase gas, las muestras presentaron la fase tipo meixnerita, lo cual indica que la estructura laminar fue reconstruida. Sin embargo, el tiempo de contacto de la muestra con el flujo de argón saturado con agua es determinante para conseguir materiales parcial o totalmente reconstruidos. Considerando que la pérdida de masa total en hidrotalcitas recién sintetizadas y secadas es del orden del 40 % (según experimentos de TGA), se esperaría un óptimo en el tiempo de reconstrucción, y por tanto, un óptimo en la cantidad de agua necesaria,

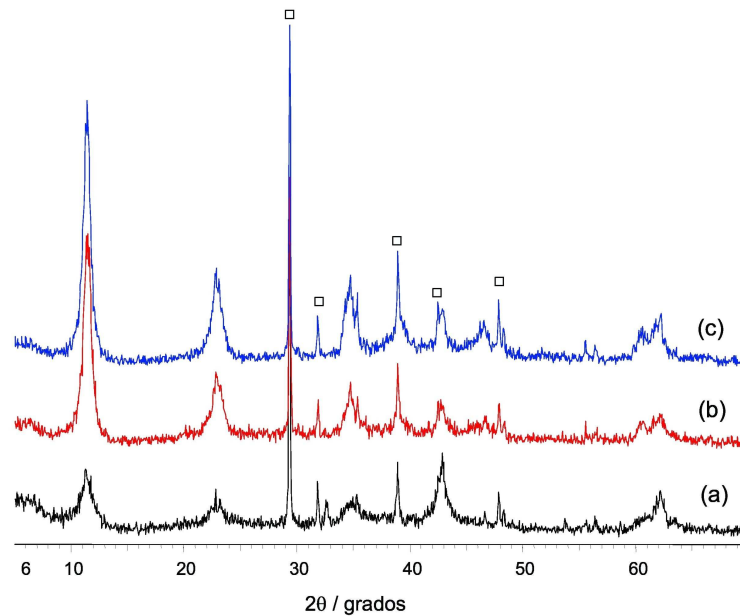


**Figura 4.18.** Difractograma de rayos X de HT-c-Na(4.9): (a) Calcinación a 623 K y (b) Calcinación a 823 K.  $\square$  fase  $\text{NaNO}_3$ .

alrededor de este valor. Por encima de este óptimo, se podría suponer que existe un exceso de agua en la superficie del catalizador, que puede afectar de forma negativa a los sitios activos. Para la reacción de condensación de benzaldehído y acetona, Rao *et al.* (58) mostraron que el tiempo óptimo de rehidratación era de 7 h mediante un flujo de  $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de nitrógeno gas saturado con vapor de agua. Corma *et al.* (134) determinaron que el contenido de agua óptimo para rehidratar el óxido mixto derivado de la hidrotalcita es del 35 %, para la reacción de condensación entre benzaldehído y acetofenona, usando un flujo de vapor de agua de  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  durante 18 h.

Por tanto, al igual que se realizó para la preparación de la muestra HT-rg (ver DRX en §4.2.2), se estudiaron las condiciones óptimas de rehidratación, con tiempos de contacto de 10, 15 y 48 h, al flujo de  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  para la muestra HT-rg-Na(4.9). En la figura 4.19 se presentan los difractogramas correspondientes a la muestra HT-rg-Na(4.9) sometida a distintos tiempos de rehidratación. Las cantidades de agua añadida en este caso fueron de 19, 39.5 y 64 %, respectivamente. Dado que la cantidad más cercana al contenido teórico y necesario de agua añadida es del 39 %, se tomó como

tiempo de rehidratación óptimo el de 15 h. De esta forma, se reconstruye la estructura laminar, obteniendo el material final con  $\text{OH}^-$  como aniones de compensación.



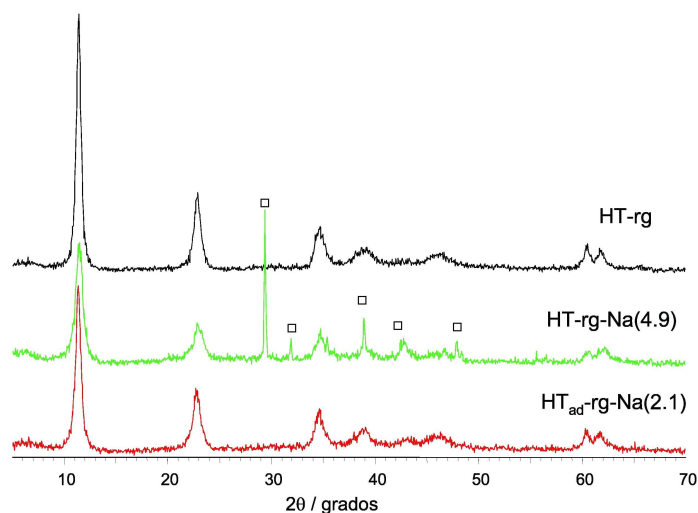
**Figura 4.19.** Difractograma de rayos X de  $\text{HT-rg-Na}(4.9)$  con distintos grados de rehidratación: (a) 19 %, (b) 39.5 % y (c) 64 % de  $\text{H}_2\text{O}$ . □ fase  $\text{NaNO}_3$ .

Después de la impregnación y posterior calcinación/rehidratación, no se observan cambios importantes en la cristalinidad de los picos respecto a las muestras que no contienen alcalino.

En la figura 4.20 se muestran los difractogramas de las muestras  $\text{HT-rg-Na}(4.9)$ ,  $\text{HT}_{ad}\text{-rg-Na}(2.1)$ , y a título comparativo, la muestra  $\text{HT-rg}$ . Se puede remarcar que en los tres casos, la estructura laminar está bien reconstruida. En la tabla 4.8 se muestran los valores de parámetro de celda  $c$ , así como el tamaño de cristalito correspondiente a cada muestra.

Después de llevar a cabo el proceso de rehidratación en fase gas, posterior a la calcinación de la hidrotalcita inicial, se obtiene una mayor cristalinidad, y eso se traduce en un aumento del tamaño de cristalito. El parámetro  $c$  es similar para cada una de las muestras ya que la presencia

de alcalino no altera la distancia interlaminar. La cristalinidad más elevada de la muestra  $HT_{ad-rg-Na}(2.1)$  se puede atribuir, a la impregnación con la solución alcalina, provocando la redisolución y reprecipitación de las partículas más pequeñas, que con la posterior calcinación/rehidratación, genera materiales con mayor tamaño de cristalito.



**Figura 4.20.** Difractograma de rayos X de muestras dopadas y rehidratadas.  
□ fase  $NaNO_3$ .

**Tabla 4.8.** Parámetros de celda obtenidos en HT dopadas.

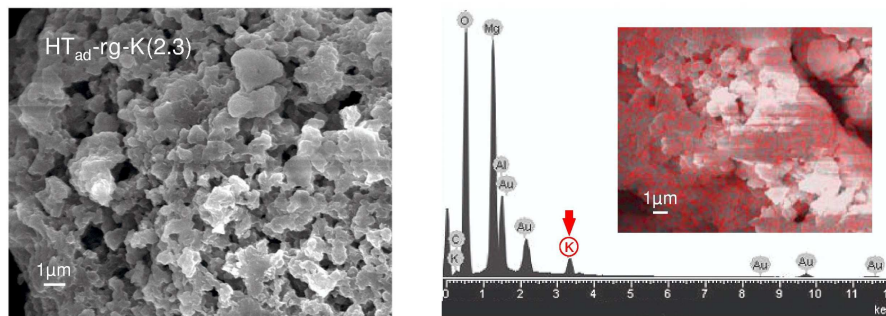
Muestra	Fase	Parámetro $c$ / Å	Tamaño de cristalito <sup>[a]</sup> / Å
HT-rg	Meixnerita	23.37	141
HT-as-Na(4.9)	Hidrotalcita	23.43	88.8
HT-as-Na(1.1)	Hidrotalcita	23.50	49.9
HT-rg-Na(4.9)	Meixnerita	23.27	83.2
$HT_{ad-rg-Na}(2.1)$	Meixnerita	23.46	108

<sup>[a]</sup> Calculado a partir de la anchura integral  $\beta$  de la reflexión (003), de acuerdo a la ecuación de Scherrer.

En las muestras impregnadas con las cantidades correspondientes de Li y K, no se detectó por DRX ninguna fase adicional de los metales alcalinos, dada la pequeña cantidad de sal añadida.

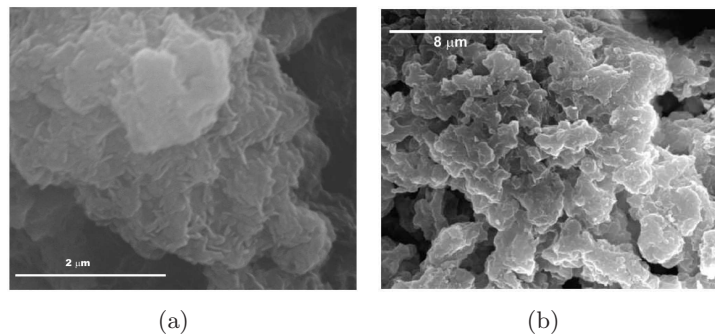
### 4.4.3 Microscopía

La figura 4.21 muestra una micrografía SEM y el correspondiente análisis por EDX de una muestra impregnada con K, y seguidamente calcinada y rehidratada en fase gas ( $HT_{ad-rg-K}(2.3)$ ). La morfología típica de la fase hidrotalcita no pudo observarse. Esto puede explicarse por disolución de una parte de la estructura de hidrotalcita, debido al fuerte carácter básico de la solución de impregnación (KOH). Además, el potasio cubre la superficie externa de los cristales de hidrotalcita, tal y como se muestra en el mapa de potasio mediante EDX, y señalado en color rojo.



**Figura 4.21.** SEM-EDX de HT dopada con K y rehidratada en fase gas.

En las muestras  $HT_{ad-rg-Li}(2.1)$  y  $HT_{ad-rg-Na}(2.1)$ , el comportamiento fue similar, tal como se observa en la figura 4.22.



**Figura 4.22.** Imágenes SEM de (a)  $HT_{ad-rg-Na}(2.1)$  y (b)  $HT_{ad-rg-Li}(2.1)$ .

## 4.5 Conclusiones

En este capítulo se demuestra que existen diferencias muy significativas entre el método de rehidratación empleado durante la reconstrucción de un óxido mixto, así como el efecto de la presencia de iones alcalinos en la propia hidrotalcita.

A partir de las primeras caracterizaciones de las muestras sintetizadas, distintas diferencias estructurales y texturales se han puesto en evidencia en las hidrotalcitas de Mg/Al. Así, la rehidroxilación de los óxidos mixtos mediante rehidratación en fase gas o en fase líquida, conduce a estructuras de tipo meixnerita con propiedades texturales particulares.

Reichle *et al.* (149) demostraron que el tamaño de las láminas puede variarse considerablemente modificando la temperatura de envejecimiento durante la síntesis. Preparando hidrotalcitas con distintos tamaños de láminas, Roelofs consiguió obtener una estructura desordenada con una mayor fuerza básica (130). En este trabajo se ha dado un paso más, y se ha aportado un procedimiento de rehidratación mejorado, en primer lugar por envejecimiento de la muestra inicial a temperatura ambiente, y posteriormente, un proceso de rehidratación en fase líquida del óxido mixto, ya sea mediante agitación mecánica o por ultrasonidos.

Cuando se lleva a cabo el proceso de rehidratación en fase gas, el tamaño de las láminas es superior y el material final presenta valores pequeños de áreas superficiales. Las técnicas de DRX, TGA, RMN de  $^{27}\text{Al}$ , microscopía electrónica y FT-IR muestran que la rehidratación en HT-rg es más efectiva que en HT-rl, obteniendo un mayor grado de reconstrucción de la estructura laminar en la primera muestra. La formación de láminas más pequeñas durante la reconstrucción en fase líquida puede llegar a aumentar el número de  $\text{OH}^-$  cerca de los bordes, y por tanto, poder contribuir mejor en la actividad catalítica. En consecuencia, dependiendo de la variación de tiempo y de la agitación mecánica durante la rehidratación, o el uso de ultrasonidos, se han conseguido elevadas áreas superficiales, entre 200 y  $440 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , llevando a la formación de tamaños de láminas menores, así como cierta porosidad entre las partículas, en acuerdo con los resultados

de microscopía y adsorción de  $N_2$ .

En esta sección se ha visto también la preparación de materiales dopados con alcalino o presencia del mismo como residuo en la etapa de lavado. La estructura tipo hidrotalcita parece variar su textura, posteriormente a la impregnación y rehidratación, por disolución de la fase. Estos materiales presentan bajas áreas superficiales, debido tanto a la impregnación con alcalino, como al proceso de rehidratación en fase gas.

Con todo ello, se pretenden estudiar las propiedades básicas de estos materiales, tanto a partir de su caracterización, como a partir de la actividad catalítica en la reacción modelo de condensación aldólica entre citral y cetonas.



## *Capítulo 5*

# *Caracterización de propiedades básicas*

Como se ha mencionado anteriormente, se pueden usar distintas moléculas sonda para estudiar por TPD o por FT-IR, las propiedades ácido-básicas de los sólidos, o bien mediante el estudio de reacciones modelo. A partir de los sólidos preparados y caracterizados textural y estructuralmente en secciones precedentes, se estudiará la basicidad de los materiales, y se correlacionará su actividad catalítica con la basicidad intrínseca de estos materiales. En este capítulo, los sólidos que van a estudiarse son:

- Hidrotalcita calcinada.
- Óxidos mixtos rehidratados en fase gas y en fase líquida.
- Óxidos mixtos dopados con metales alcalinos y rehidratados.
- MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en casos particulares, y como comparación respecto a los materiales de tipo hidrotalcita.

### *5.1 Métodos físico-químicos*

Como se ha mencionado en §3.1.4.2 la caracterización de la basicidad de los materiales empleados, puede realizarse mediante el método de los indicadores coloreados, o bien mediante una técnica espectroscópica (FT-IR), o bien por desorción a temperatura programada (TPD) de una molécula

sonda. Aún así, la utilización de indicadores resulta poco informativa respecto a las otras dos técnicas, debido a una serie de inconvenientes: dificultad para encontrar el punto final de valoración, tiempo para realizar los análisis y obtención de resultados poco fiables desde un punto de vista cualitativo y cuantitativo, etc.

### 5.1.1 Método de los indicadores coloreados

La cantidad de centros básicos (con una fuerza básica entre media y fuerte  $pK_a=9-17$ ) fue determinada en los materiales HT-c, HT-rg y HT-rl mediante el método de los indicadores coloreados (80). La serie de indicadores empleados en este trabajo se cita en la sección §3.1.4.2.

Para determinar la fuerza básica de forma cualitativa, el procedimiento empleado consistió en mezclar 0.1 g del catalizador en un tubo de ensayo con 2 ml de tolueno, que contenía 0.2 mg del indicador, y se agitó fuertemente. El cambio de color entre las formas ácida y básica del indicador permitió determinar en qué rango de basicidad se encuentra el material. Los resultados se muestran en la tabla 5.1.

**Tabla 5.1.** *Propiedades básicas mediante indicadores.*

Catalizador	Función Hammett ( $H_0$ )					
	7.2	9.3	15	17.2	18.4	26.5
HT-c	○	○	○	×	×	×
HT-rg	○	○	○	○	×	×
HT-rl	○	○	○	○	×	×

○ cambio color, × no hay cambio.

Las propiedades básicas determinadas por este método demuestran que la hidrotalcita calcinada HT-c presenta centros básicos fuertes ( $7.2 < pK_a < 17.2$ ). Este dato no es del todo coherente con los resultados presentados por Di Cosimo *et al.* (164), quienes obtienen un rango de basicidad entorno a ( $7.2 < pK_a < 9.3$ ). Esta diferencia puede deberse a la temperatura de calcinación empleada por los autores (673 K), ligeramente inferior, pero

suficiente como para detectar distintos cambios en los indicadores. Es conocido que la temperatura de calcinación desempeña un papel importante en las propiedades básicas de los óxidos mixtos (165). Habitualmente, una temperatura de calcinación del orden de 873 K genera una basicidad más fuerte en un óxido mixto que una temperatura de 673 K o 1073 K (166). Así, una hidrotalcita calcinada a 673 K presenta una acidez más elevada que la misma muestra calcinada a mayor temperatura, lo que contrarrestaría la basicidad del material. Las hidrotalcitas rehidratadas en fase líquida y fase gas, presentaron cambios de color para el indicador con valor de  $pK_a = 17.2$  ( $7.2 < pK_a < 18.4$ ). Eso significa, que los grupos  $\text{OH}^-$  de las muestras rehidratadas son suficientemente fuertes para generar el cambio de color, y además, son más fuertes que los  $\text{O}^{2-}$  del óxido mixto calcinado a 723 K.

La determinación cuantitativa se realizó usando ácido benzoico según el procedimiento descrito por van Laar *et al.* (87) o Prihod'ko *et al.* (165), mezclando 0.05 g del sólido con 2 ml de tolueno y el indicador deseado (0.1 mg indicador por ml de tolueno). Las suspensiones se valoraron con ácido benzoico 0.01 M y las medidas se repitieron tres veces para asegurar la reproducibilidad. En la tabla 5.2 se presentan los resultados de cuantificación de centros básicos, empleando fenolftaleína como indicador.

**Tabla 5.2.** Cuantificación mediante valoración con fenolftaleína.

Catalizador	Función Hammett ( $H_0$ )	$\text{mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
HT-c <sup>[a]</sup>	15-17.2	0.395
HT-rg <sup>[b]</sup>	17.2-18.4	0.325
HT-rl <sup>[b]</sup>	17.2-18.4	0.796

<sup>[a]</sup> Medio de valoración: tolueno.

<sup>[b]</sup> Medio de valoración: citral (3,9mmol) + acetona (17,9mmol).

La valoración de los centros básicos con un ácido, en presencia de un indicador como la fenolftaleína da una primera idea de la basicidad de los materiales de tipo hidrotalcita. La cantidad de centros básicos fuertes en el material calcinado es del orden de  $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . La interacción

de las moléculas de agua con la estructura de  $O^{2-}$  del material calcinado debería generar una reducción de la basicidad. Al mismo tiempo, se generan centros básicos de Brønsted, debido a la formación de grupos  $OH^-$ , tal como se ha mencionado en secciones anteriores. Los centros básicos en el rango  $pK_a=9.3$ , decrecen ligeramente cuando el material se rehidrata en fase gas, en acuerdo con resultados anteriormente publicados (165). Este efecto se ve acompañado por un aumento de los centros básicos débiles. Sin embargo, la valoración de los centros básicos en el material rehidratado en fase gas es difícil de realizar ya que la detección del punto final de la valoración se complica cuando se ha añadido una cierta cantidad de ácido benzoico. Es decir, una vez llegado al punto final de valoración, y dejando un cierto tiempo de agitación, el indicador recupera el color inicial. Esto es así porque inicialmente el apilamiento de las láminas en la hidrotalcita sólo deja valorar la superficie externa, pero después de un cierto tiempo el tolueno va entrando en el espacio interlaminar, para poder ir detectando los  $OH^-$  menos accesibles. La difusión del tolueno en el espacio interlaminar hidrófilo es lento. Esto significa que el tiempo de valoración es importante, ya que el tolueno consigue penetrar en las láminas de la hidrotalcita, y permite valorar también los centros básicos menos accesibles. Por este motivo, en las muestras HT-rg y HT-rl, se llevó a cabo la valoración de los centros básicos usando como solvente, la mezcla citral y acetona, en presencia de fenolftaleína, así como la mezcla benzoico/acetona como valorante. Esta mezcla se utilizó para ver qué efecto se produce cuando la valoración se lleva a cabo en el propio medio de reacción, que será el empleado en secciones posteriores (§5.2). Los resultados fueron similares a los obtenidos con el método original, y son los que se presentan en la tabla 5.2.

### 5.1.2 Desorción a temperatura programada de $CO_2$

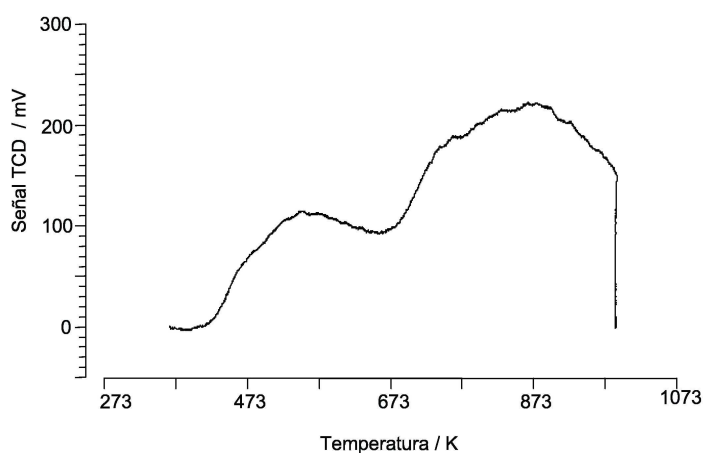
La técnica de desorción a temperatura programada o TPD, usando la molécula sonda  $CO_2$ , se ha aplicado en muchos casos para determinar la densidad y fuerza de los centros básicos en óxidos mixtos derivados de hidrotalcita (167; 168). La molécula de  $CO_2$  presenta suficiente acidez para poderse adsorber en todos los centros básicos de los materiales estudiados. Según el tipo de centros a los que la molécula de  $CO_2$  se adsorbe, se pueden formar diferentes tipos de coordinación de los carbonatos, y ello dar

lugar a una gran heterogeneidad de centros básicos, tal como se ha visto en §3.1.4.2. Para establecer una correlación entre la actividad catalítica y las propiedades texturales y básicas, se han analizado mediante esta técnica tanto los óxidos mixtos, como los materiales rehidratados en fase gas y líquida, y los materiales dopados con metales alcalinos.

#### 5.1.2.1 Óxidos mixtos y meixnerita

Los picos de  $\text{CO}_2$  en la técnica TPD resultan de diferentes tipos de coordinación de los carbonatos sobre los centros básicos. En este sentido, diversos autores han identificado distintas especies carbonato (monodentado, bidentado o bicarbonato), después del tratamiento de muestras de hidrotalcita con  $\text{CO}_2$  (43; 52; 169), mediante espectroscopia FT-IR. Los carbonatos monodentados y bidentados implican la presencia de aniones oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ ). La formación de aniones bicarbonato requiere la presencia de grupos hidroxilo en superficie. En la sección §3.1.4.2 se mostraba la posición de las bandas correspondientes.

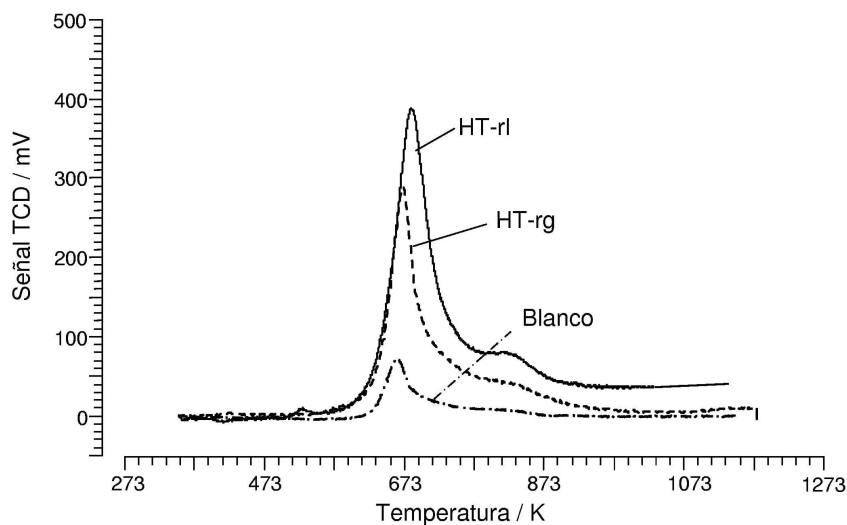
En la figura 5.1 se muestra el perfil de desorción a temperatura programada para la muestra HT-c, sometida a adsorción de  $\text{CO}_2$  durante 1 h a 353 K, y posterior desorción a temperaturas crecientes, tal como se describe en la sección §2.9.



**Figura 5.1.** TPD- $\text{CO}_2$  en HT-c.

En el perfil de la muestra HT-c se puede hacer la deconvolución y aparecen tres bandas, centradas aproximadamente a 473, 553 y 873 K. Además, la última banda es ancha y como se observa, la desorción de carbonatos no ha finalizado a la temperatura final estudiada. La contribución de los dos primeros picos (bicarbonatos desorbidos de grupos OH básicos débiles y carbonatos bidentados, desorbidos de pares metal-oxígeno) es del 21.4 % y la del tercer pico mayoritario (carbonatos monodentados liberados de aniones oxígeno de baja coordinación) del 78.6 % (170).

En la figura 5.2 se muestran los perfiles de desorción de  $\text{CO}_2$  de las muestras rehidratadas en ambos procesos de reconstrucción, HT-rg y HT-rl. Con fines comparativos, se ha añadido una muestra en blanco. Este blanco se llevó a cabo en la muestra HT-rg, antes de la adsorción de  $\text{CO}_2$ , para determinar la cantidad de carbonato residual de la meixnerita, obtenida por rehidratación en fase gas.



**Figura 5.2.** TPD en hidrotalcitas rehidratadas HT-rl, HT-rg y blanco.

Como se puede observar en el blanco, todavía está presente una pequeña cantidad de carbonato residual en la hidrotalcita rehidratada, que puede atribuirse a bicarbonatos formados durante la reconstrucción con el flujo de argón saturado con agua. Este hecho puede deberse ya sea a la manipu-

lación durante el proceso de rehidratación y posterior análisis por TPD, o bien, debido a los carbonatos que no fueron eliminados durante la descomposición térmica a 723 K. El análisis por FT-IR de la muestra calcinada HT-c durante 15 h (ver §4.2.6) mostraba que la temperatura aplicada de 723 K no era suficiente para eliminar completamente los carbonatos. Además, los resultados de análisis elemental dejaban claro que había una pequeña cantidad de C y H en esta muestra. Por tanto, es obvio pensar, que después de la rehidratación, pueda existir todavía una pequeña cantidad de carbonatos. Es esencial tener las máximas precauciones para evitar la posterior contaminación por CO<sub>2</sub>, dada su elevada afinidad hacia los centros básicos.

En HT-rg y HT-rl se identifican dos picos, indicando que se pueden distinguir dos tipos de centros básicos en las muestras rehidratadas. El pico principal está centrado a temperaturas alrededor de 673-693 K, mientras que el segundo pico presenta su máximo a  $\approx 823$  K. El número de centros básicos es mayor cuando la rehidratación se lleva a cabo en fase líquida (HT-rl) ( $803.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) que en fase gas (HT-rg) ( $437.7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). Según estos resultados, se sugiere que el pico que descompone a temperaturas cercanas a 700 K se puede atribuir a especies bicarbonato y bidentados, formados sobre centros en la superficie del catalizador, con fuerza básica débil o media, en acuerdo con otros autores (43; 52). El pico más pequeño, por encima de los 800 K se atribuye a especies fuertemente unidas o monodentadas. Este resultado coincide con los resultados obtenidos mediante FT-IR (ver §4.2.6). Por comparación con la muestra HT-c (figura 5.1), se puede observar que los carbonatos monodentados mayoritarios en la muestra calcinada, después de la adsorción de CO<sub>2</sub>, son minoritarios en las muestras rehidratadas. Esto se debe a la presencia, principalmente, de OH<sup>-</sup> en la superficie de las muestras rehidratadas que acaban generando bicarbonatos.

Basándose en los perfiles de CO<sub>2</sub>, la naturaleza básica de los OH<sup>-</sup> parece ser similar en HT-rl y HT-rg, pero el número de centros básicos en HT-rl es el doble que el de HT-rg (ver tabla 5.3). La contribución del pico más pequeño respecto al número total de centros básicos es de un 20 % aproximadamente en ambos casos.

**Tabla 5.3.** TPD-CO<sub>2</sub> de las muestras: cuantificación.

Muestra	CO <sub>2</sub> total <sup>[a]</sup> /μmol·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	Pico a 693 K / %	Pico a 823 K / %	CO <sub>2</sub> /Al / - <sup>[b]</sup>	OH <sup>-</sup> total <sup>[c]</sup> /μmol·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>
HT-c	2324	-	-	-	-
HT-rg	438	80	20	0.116	3251
HT-rl	804	78	22	0.245	2826
HT-rl <sub>700-B</sub>	972	81	19	0.319	3137
HT-rl <sub>US</sub>	720	83	17	0.236	2250

<sup>[a]</sup> Calculado a partir de TPD de CO<sub>2</sub>, <sup>[b]</sup> Mol de CO<sub>2</sub> desorbido por mol de Al en la HT, <sup>[c]</sup> Mediante TGA.

El número de centros básicos teóricos en una hidrotalcita puede calcularse a partir del número de cationes Al<sup>3+</sup>, mediante análisis ICP. Esto es así dado que cada OH<sup>-</sup> en el espacio interlamilar coincide con un catión Al<sup>3+</sup> en la estructura rehidratada. Diversos autores han aplicado la adsorción de CO<sub>2</sub> a bajas presiones para determinar la cantidad de centros básicos accesibles (79; 125). Roelofs *et al.* (130) estudiaron de forma similar, la cantidad de centros básicos accesibles mediante esta técnica y estimaron que aproximadamente sólo un máximo del 5% de los centros básicos participan en reacciones de condensación. Este dato les hizo concluir que la reacción tiene lugar mayoritariamente en los bordes de las láminas de la hidrotalcita. Su trabajo posterior elucidó la hipótesis en la que variando los tamaños de lámina a través del envejecimiento a bajas temperaturas, puede aumentar el número de centros detectados por CO<sub>2</sub> (79), pero siempre restringido a una parte minoritaria (1-4 %) de los sitios Al<sup>3+</sup>-OH<sup>-</sup>.

La muestra HT-rg presenta una mayor cantidad de grupos OH<sup>-</sup> (3251 μmol·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>), mientras que la muestra HT-rl<sub>US</sub>, presenta el valor más pequeño (2250 μmol·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>). Este hecho se explica por el diferente tiempo de rehidratación (15 h y 5 min, respectivamente) que produciría un distinto grado de reconstrucción (ver §4.2.4). Considerando los resultados obtenidos mediante TGA, y comparando la cantidad total de OH<sup>-</sup> con la cantidad de CO<sub>2</sub> desorbido durante los experimentos de TPD (tabla 5.3), la proporción de centros básicos detectados por las moléculas de CO<sub>2</sub> es aproximadamente de un 13 %, 28.5 %, 31 % y 32 % para HT-rg, HT-rl, HT-rl<sub>700-B</sub>, y HT-rl<sub>US</sub>, respectivamente. Aunque HT-rg presenta un grado mayor de reconstruc-

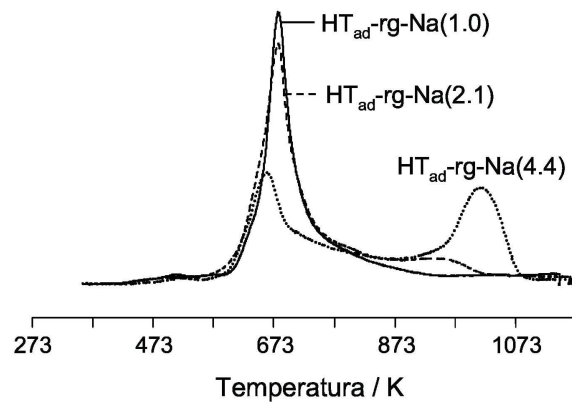
ción, y por tanto, una cantidad más elevada de grupos  $\text{OH}^-$ , se detecta una mayor cantidad de grupos hidroxilo en las muestras rehidratadas en fase líquida.

Esto evidencia que (i) una gran cantidad de grupos  $\text{OH}^-$  son inalcanzables por el  $\text{CO}_2$ , y (ii) los grupos  $\text{OH}^-$  en HT-rl son más accesibles, debido a su mayor porosidad y área BET. Por tanto, las limitaciones por difusión en el espacio interlaminar, propuestas ya por Roelofs *et al.* (130), se verían agravadas de forma dramática en la reacción de condensación de cetonas, las cuales son moléculas considerablemente más voluminosas. Bajo nuestras condiciones experimentales, es probable que los  $\text{OH}^-$  detectados por  $\text{CO}_2$ , se localicen en los bordes de las láminas. Además, el número de  $\text{OH}^-$  detectados aumenta obligatoriamente en las muestras rehidratadas en fase líquida debido a su mayor área superficial. A partir de la cuantificación en la tabla 5.3, la adsorción de  $\text{CO}_2$ , respecto al contenido de Al en la hidrotalcita, muestra que se llega a evaluar aproximadamente un 11.6 % en HT-rg, y entre un 24 y 32 % en las muestras rehidratadas en fase líquida. Estos datos coinciden con los calculados a partir de la relación de  $\text{CO}_2$  detectado por TPD y los  $\text{OH}^-$  calculados por TGA. Además, estos valores son superiores respecto a los obtenidos por Roelofs *et al.* y concuerdan con los resultados cuantitativos obtenidos mediante el método de los indicadores coloreados (ver §5.1.1).

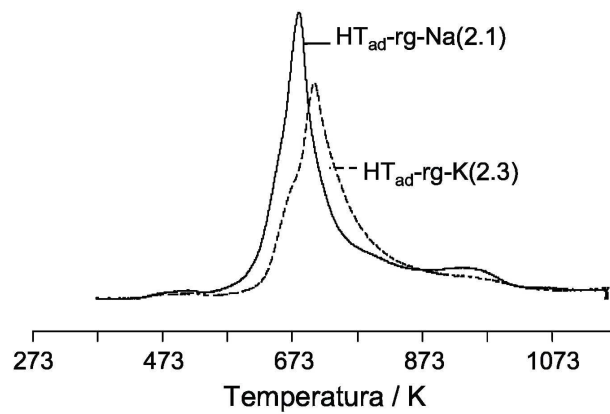
De acuerdo con los resultados de caracterización obtenidos, el factor decisivo para maximizar la actividad catalítica de los materiales rehidratados se dirige hacia un aumento del número de centros activos en los bordes de las láminas. La formación de partículas más pequeñas en las muestras rehidratadas en fase líquida, ya sea mediante ultrasonidos o por fuerte agitación mecánica, aumenta la área superficial, y por tanto, el número de centros  $\text{OH}^-$  cerca de los bordes de las láminas, que son obviamente los más accesibles.

#### 5.1.2.2 Óxidos mixtos dopados con alcalinos y rehidratados

La figura 5.3(a) muestra los perfiles de TPD de  $\text{CO}_2$  de las muestras dopadas con Na, después de la calcinación y rehidratación en fase gas, con distintas cantidades de alcalino. En la muestra  $\text{HT}_{ad}\text{-rg-Na}(1.0)$  se observa



(a)



(b)

**Figura 5.3.** *TPD- $\text{CO}_2$  de muestras dopadas y rehidratadas (a) influencia del contenido de Na y (b) influencia del agente dopante.*

un pico de desorción hacia 700 K, correspondiente a una cantidad desorbida de  $1253 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , que es superior al valor obtenido para la muestra HT-rg ( $437.7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). Este hecho se debe al mayor contenido de Na en la muestra. Cuando el contenido de Na aumenta, en HT<sub>ad-rg</sub>-Na(2.1) y HT<sub>ad-rg</sub>-Na(4.4), aparece un segundo pico a mayores temperaturas (953 K). La cantidad total de centros básicos para estas dos últimas muestras fue de 1455 y 1809  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectivamente (tabla 5.4).

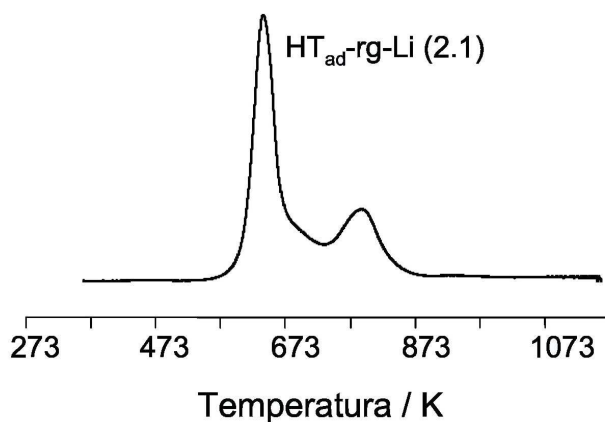
**Tabla 5.4.** TPD-CO<sub>2</sub> de las muestras dopadas: cuantificación.

Muestra	CO <sub>2</sub> total / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
HT-rg	438
HT <sub>ad-rg</sub> -Na(1.0)	1253
HT <sub>ad-rg</sub> -Na(2.1)	1455
HT <sub>ad-rg</sub> -Na(4.4)	1809
HT <sub>ad-rg</sub> -Li(2.1)	1339
HT <sub>ad-rg</sub> -K(2.3)	1260

El pico a elevadas temperaturas aumenta con el contenido de Na y se desplaza desde 953 a 993 K. Por otro lado, el primer pico decrece cuando el contenido de Na en la muestra aumenta. Esto indicaría que la adición de Na aumenta la cantidad de especies carbonato descompuestas a mayor temperatura. El segundo pico se atribuyó de forma provisional, a la formación de especies Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, mientras que el primer pico, se atribuyó principalmente a grupos bicarbonato, formados por la interacción de CO<sub>2</sub> con grupos hidroxilo de la superficie. También parece haber un pico minoritario hacia 800 K, que se puede atribuir a especies carbonato fuertemente unidas.

En la figura 5.3(b) se muestran los perfiles de TPD de CO<sub>2</sub> para las muestras rehidratadas en fase gas, que habían sido dopadas con los metales Na y K. El estudio de alcalinos incluyó también al metal Li, aunque la muestra rehidratada HT<sub>ad-rg</sub>-Li(2.1) obtuvo un comportamiento un tanto particular.

En la figura 5.4, para la muestra HT<sub>ad-rg</sub>-Li(2.1), se puede observar un pico mayoritario centrado alrededor de 643 K y un segundo pico, hacia temperaturas del orden de 793 K, con una contribución del 28 % respecto a la cantidad de CO<sub>2</sub> desorbido. Este comportamiento también fue detectado en



**Figura 5.4.** TPD de  $\text{CO}_2$  para muestra dopada con Li y rehidratada.

distintos trabajos, por ejemplo los de Serna *et al.* (28; 171) con hidrotalcitas de Li. En este caso, las láminas cargadas positivamente, cuyos cationes  $\text{Al}^{3+}$  están ordenados como en la gibsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , contienen posiciones vacantes ocupadas por cationes Li. En otros casos, como en la adición de alcalinos en MgO, aumenta el número de centros básicos, siguiendo el orden de basicidad del promotor (Na o K) pero no modifica significativamente su fuerza. Sin embargo, la adición de Li, debido al efecto de su tamaño, produce el reemplazo de cationes  $\text{Mg}^{2+}$  por iones  $\text{Li}^+$  (172), generando centros básicos más fuertes. En arcillas catiónicas, como la montmorillonita o la hectorita, los cationes Li se incorporan en los sitios vacíos octaédricos, según el efecto Hoffmann-Klemen (173). Por tanto, el Li exhibe un comportamiento diferenciado respecto al de los cationes Na o K, y por ello, es considerado de forma distinta cuando se comparan tanto resultados catalíticos como de caracterización.

En las muestras que contienen Na y K, los picos de desorción de  $\text{CO}_2$  se localizan a 673 K (Na) y 693 K (K), respectivamente. El desplazamiento a temperaturas más elevadas se correlaciona bien con el carácter básico de los cationes, en el siguiente orden:  $\text{HT}_{ad-rg-K}(2.3) > \text{HT}_{ad-rg-Na}(2.1)$ . Según la cuantificación de la tabla 5.4, las cantidades desorbidas son de 1455 y de  $1260 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{cat}^{-1}$  para  $\text{HT}_{ad-rg-Na}(2.1)$  y  $\text{HT}_{ad-rg-K}(2.3)$ , respectivamente.

Si se considera la cantidad de alcalino y su distinto peso atómico, la relación entre ambos es de aproximadamente 1.5:1 para el K y el Na, respectivamente. Esta relación no está en acuerdo con la cantidad de CO<sub>2</sub> desorbida en las muestras, lo cual podría deberse a dos motivos distintos. Por un lado, por la mayor tendencia de los iones más pequeños a emigrar hacia el interior del sólido, y ser más inaccesibles para el CO<sub>2</sub>, como es el caso del Na (174). Por otro lado, el número de centros básicos aumentaría al pasar de K a Na ya que, para un porcentaje en peso de 2.1%, se añade más cantidad de cationes Na<sup>+</sup> (M=23, radio iónico= 0.97 Å) que de K<sup>+</sup> (M=39, radio iónico= 1.33 Å), con lo cual se forma más cantidad de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, durante la adición de CO<sub>2</sub>.

En este sentido, para comparar el efecto específico que provoca la adición de alcalino respecto a la desorción de CO<sub>2</sub> en las muestras, se calculó el parámetro M, referido al contenido molar de alcalino, como se muestra en la ecuación 5.1.

$$M = \frac{\text{molCO}_2}{\text{molA}} \quad (5.1)$$

siendo A el tipo de alcalino. Así, se compararon las muestras con distinto alcalino; el valor mol CO<sub>2</sub>/mol A varía en el orden Li<Na<K, con valores de 0.45, 1.59, y 2.14. Esto indica una mayor desorción de CO<sub>2</sub> de la muestra HT<sub>ad-rg-K</sub>(2.3).

### 5.1.3 Adsorción de CH<sub>3</sub>CN

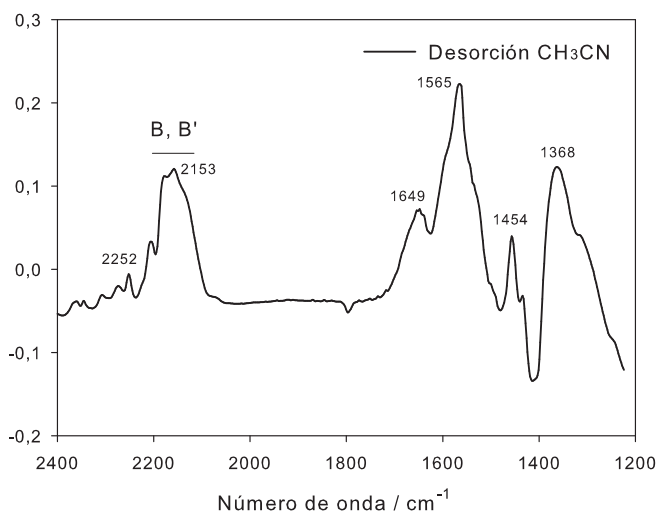
La molécula de acetonitrilo se usó como sonda para caracterizar la acidez y basicidad de diversos óxidos metálicos, mayoritariamente en espectroscopia FT-IR (97; 98). Gracias al par de electrones del nitrógeno, se puede usar como base, por lo que el número de onda  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  aumenta cuando se forman complejos CH<sub>3</sub>CN...A, siendo A un centro ácido de Lewis o de Brønsted (91). Los átomos de hidrógeno del grupo CH en  $\alpha$  al enlace C $\equiv$ N, como los del metilo en CH<sub>3</sub>CN, presentan un carácter ácido, de manera que se puede observar la formación del carbanión CH<sub>2</sub>CN<sup>-</sup> (ver §3.1.4.2). En esta sección, se estudiará la basicidad de los materiales de tipo hidrotalcita, que se han sometido al proceso de calcinación, y reconstrucción mediante rehidratación en fase gas y fase líquida. Para ello, se procedió a la utilización de CH<sub>3</sub>CN como molécula sonda, tanto por espectroscopia FT-IR como por

TPD.

### 5.1.3.1 FT-IR de $\text{CH}_3\text{CN}$

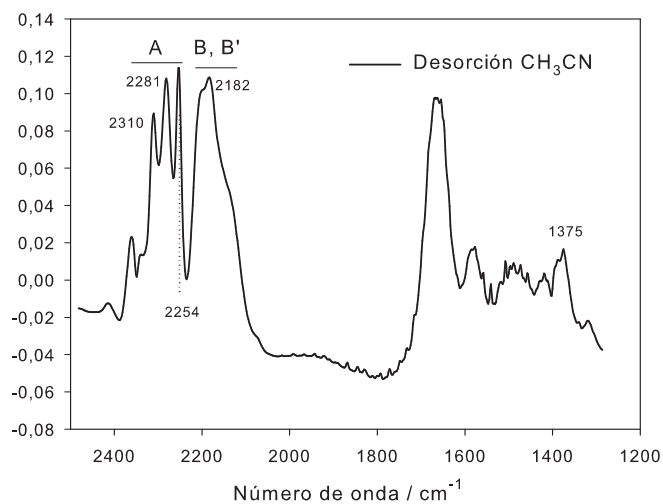
La adsorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  conlleva la formación de  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ , lo cual evidencia la basicidad fuerte de los centros  $\text{O}^{2-}$  (ver §3.1.4.2). A título comparativo, la adsorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  se realizó también en los óxidos  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y HT-c, para observar las diferencias entre las bandas observadas.

En los tres casos, las muestras calcinadas *in situ* en la celda DRIFT fueron sometidas a un flujo de Ar de  $5 \text{ cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{min}^{-1}$ , a través de un saturador con  $\text{CH}_3\text{CN}$ , a recubrimiento de  $\text{CH}_3\text{CN}$  creciente, y 273 K. Los espectros se registraron para controlar este recubrimiento. Posteriormente, se eliminó el exceso de  $\text{CH}_3\text{CN}$  mediante desgasificación con Ar, durante 1 h. En las figuras que se muestran a continuación, se detallan los espectros de infrarrojo obtenidos, resultado de la sustracción de la muestra inicial (anterior a la adsorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

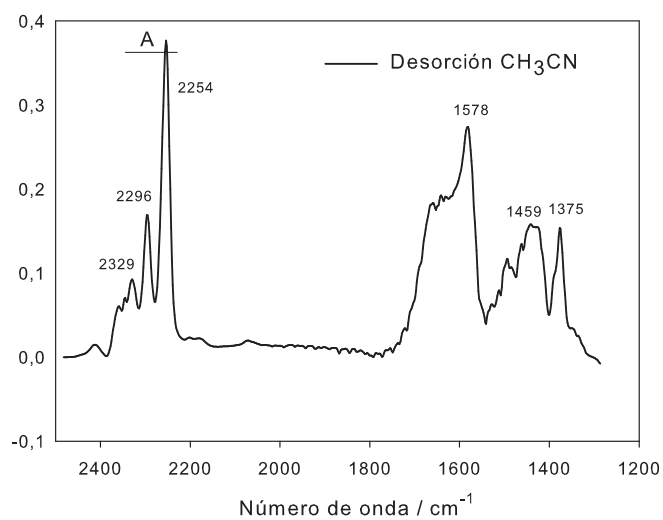


**Figura 5.5.** Espectro FT-IR de adsorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en  $\text{MgO}$  y posterior evacuación a temperatura ambiente.

En las figuras 5.5, 5.6 y 5.7, se muestran los espectros IR de adsorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  y posterior evacuación a temperatura ambiente, de  $\text{MgO}$ , HT-c ( $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ ) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Con ello se muestran comparati-



**Figura 5.6.** Espectro FT-IR de adsorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en HT-c y posterior evacuación a temperatura ambiente.



**Figura 5.7.** Espectro FT-IR de adsorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y posterior evacuación a temperatura ambiente.

vamente las especies formadas en el sólido tras la evacuación de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Inicialmente se puede observar que las especies B y B' (absorciones intensas entre  $2200$  y  $2100\text{ cm}^{-1}$ ) son predominantes en  $\text{MgO}$  (figura 5.5), y las especies A, prácticamente indetectables, debido a la débil acidez de Lewis de los sitios  $\text{Mg}^{2+}$ . La formación de especies B se debe a la reacción:



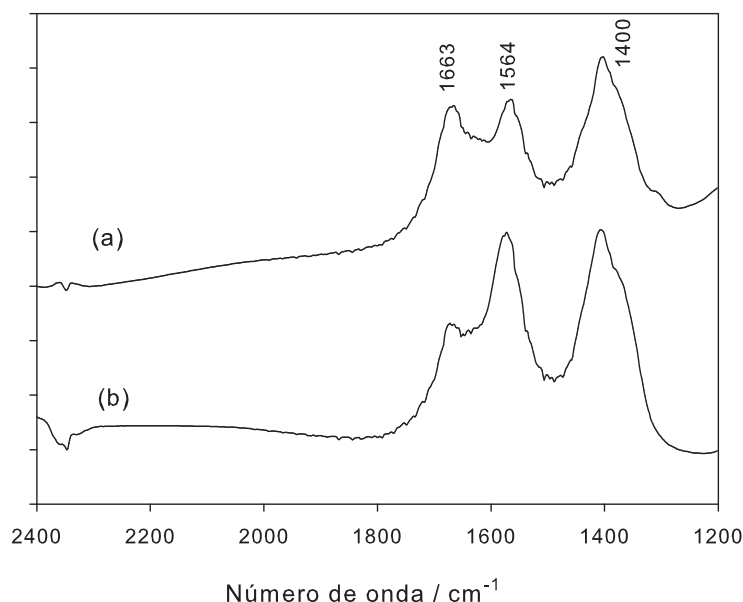
Las especies B' se deben a la dimerización o polimerización de la especie B con otras moléculas de acetonitrilo.

En  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figura 5.7), se pueden observar mayoritariamente las especies A, por interacción del acetonitrilo con los centros ácidos de Lewis  $\text{Al}^{3+}$ . Sin embargo, las bandas entre  $2200$  y  $2100\text{ cm}^{-1}$  no son detectables, debido a la débil basicidad de los oxígenos en los pares  $\text{Al}^{3+}\text{O}^{2-}$ .

En HT-c, después de la evacuación con Ar, se puede observar la presencia simultánea de las especies A, B y B', con intensidades comparables. Esto indica la presencia de sitios ácidos ( $\text{Al}^{3+}$ ) y básicos ( $\text{O}^{2-}$ ) vecinos de los iones  $\text{Mg}^{2+}$ , en la superficie del óxido mixto (85). Concretamente, se visualizan las bandas a  $2310$  y  $2281\text{ cm}^{-1}$ , asignadas al modo fundamental  $\nu(\text{CN})$  del  $\text{CH}_3\text{CN}$ , unido a través del N a los centros ácidos de Lewis. Además, el desplazamiento de estas bandas, respecto al acetonitrilo líquido ( $2292$ ,  $2254\text{ cm}^{-1}$ ) depende del poder de retirada de carga del sitio catiónico, y es por tanto, una medida de la acidez de Lewis. En el caso de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura, el par de bandas debido al  $\text{CH}_3\text{CN}$  coordinado se encuentra a números de onda superiores, hacia  $2329$  y  $2296\text{ cm}^{-1}$  y son más intensas que las observadas en HT-c. Este resultado evidencia que los centros  $\text{Al}^{3+}$  en el óxido mixto HT-c poseen una menor fuerza ácida que en la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ya que sufre los efectos de la estructura  $\text{MgO}$  a su alrededor. En el caso de  $\text{MgO}$ , las bandas debidas al  $\text{CH}_3\text{CN}$  coordinado son muy débiles ( $2294$  y  $2271\text{ cm}^{-1}$ ), y prácticamente desaparecen después de la evacuación a temperatura ambiente. Esto se explica por la baja acidez de Lewis de los centros  $\text{Mg}^{2+}$ .

A partir de la interacción de acetonitrilo con centros básicos, pueden aparecer también especies acetamida (especies C y C'), considerando el

ataque nucleofílico de la molécula por un  $\text{OH}^-$  en la superficie del sólido. Estas especies acetamida pueden ser dianiónicas o monoaniónicas, según el tipo de centros básicos presentes, aunque es difícil distinguir entre ambas especies. En general, la interacción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  con  $\text{O}^{2-}$  genera acetamidas dianiónicas, mientras que los  $\text{OH}^-$ , generan acetamidas monoaniónicas (91). Estas especies se caracterizan por fuertes bandas en la zona entre  $1700$  y  $700\text{ cm}^{-1}$  en FT-IR. En la figura 5.8 se muestra el rango  $2400$ - $1200\text{ cm}^{-1}$  de las muestras de hidrotalcita rehidratadas (HT-rl y HT-rg), posteriormente a la adsorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$ .



**Figura 5.8.** FT-IR de la interacción  $\text{CH}_3\text{CN}$  en HT rehidratadas (a) HT-rg y (b) HT-rl.

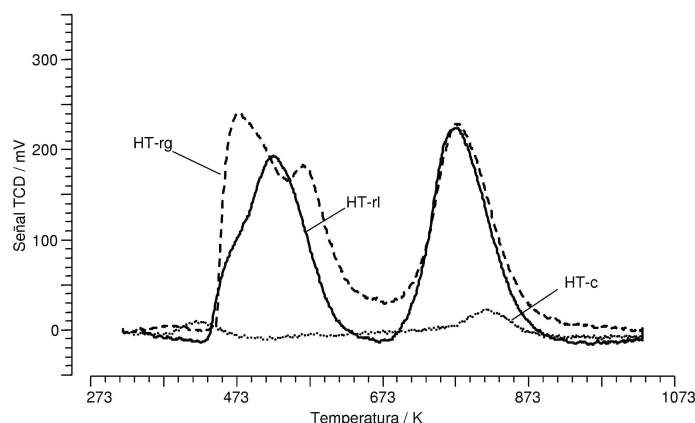
La interpretación de las bandas resulta compleja puesto que las HT rehidratadas presentan bandas relativas, en la misma zona, de carbonatos. Así por ejemplo, la banda hacia  $1665\text{ cm}^{-1}$  es próxima a la de  $1640\text{ cm}^{-1}$ , habitualmente asignada a la deformación  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{CO}_3^{2-}$  ( $\delta_{(\text{HOH})}$ ). Sin embargo, las especies acetamida, presentan también bandas entre  $1620$ - $1650\text{ cm}^{-1}$ , debidas al tijereteo en el plano del grupo  $\text{NH}_2$ . En la zona  $1430$ - $1390\text{ cm}^{-1}$  se aprecia una banda ancha, asignada a la banda C-N de la acetamida. La banda a  $1564\text{ cm}^{-1}$  se debe a la presencia de carbonatos

( $\nu_{asim}$  O-C-O), aunque se ha asignado también a la  $\nu(C-N)$  del  $CH_2CN^-$  (99). Otras bandas pertenecientes a la acetamida deberían observarse en las zonas  $3475-3350\text{ cm}^{-1}$  (tensión asimétrica  $NH_2$ ),  $3385-3180\text{ cm}^{-1}$  (tensión simétrica  $NH_2$ ),  $720-600\text{ cm}^{-1}$  ( $NH_2$ ) y  $600-500\text{ cm}^{-1}$  (deformación O=C-N). Estas zonas no se muestran ya que quedan enmascaradas por la presencia de bandas anchas de hidroxilos en la zona de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , así como de bandas relativas a las vibraciones MgO y  $Al_2O_3$  entre  $400$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ . Por tanto, las bandas obtenidas permiten confirmar la presencia de especies acetamida en la superficie de las muestras rehidratadas. Además, las muestras rehidratadas, que generan especies acetamida, presentan un comportamiento distinto al de los óxidos mixtos, por la presencia de distintos tipos de centros básicos.

### 5.1.3.2 TPD de $CH_3CN$

El experimento de desorción a temperatura programada, usando  $CH_3CN$  como molécula sonda, se llevó a cabo en las muestras HT-c, HT-rg y HT-rl. La adsorción de  $CH_3CN$  se realizó tratando la muestra rehidratada o calcinada con un flujo de Ar saturado con acetonitrilo, a temperatura ambiente, durante 1 h ( $40\text{ cm}^3\text{ STP}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Unos 150 mg del sólido tratado se introdujeron en un tubo de cuarzo, entre lana de cuarzo, y la desorción se midió, tratando la muestra con He, desde temperatura ambiente hasta 1023 K. Durante la desorción de  $CH_3CN$  se atrapó la posible desorción de  $CO_2$  mediante una trampa de CaO- $Na_2O$  (*soda lime*). En los tres casos (ver figura 5.9), se identificaron dos picos, indicando la formación de dos tipos de centros en las tres muestras. Sin embargo, la intensidad de los señales en HT-c fue prácticamente indetectable respecto a las muestras HT-rl o HT-rg. Esto se debe a la menor adsorción de  $CH_3CN$  en el material calcinado, por la menor cantidad de centros básicos.

En HT-rl, aparecen 2 picos centrados hacia 533 K y 793 K, aunque el primer pico es asimétrico. En HT-rg, se observa la presencia de 3 picos, a 493, 573 y 793 K. La asignación de estos picos parece estar relacionada con la basicidad de los centros en las hidrotalcitas rehidratadas. Así, el pico centrado hacia 573 K puede deberse a la desorción de  $CH_3CN$  en centros de menor fuerza básica, en ambos casos. El segundo pico, a 793 K, se asigna a centros de mayor fuerza básica. Para una mejor asignación de las especies



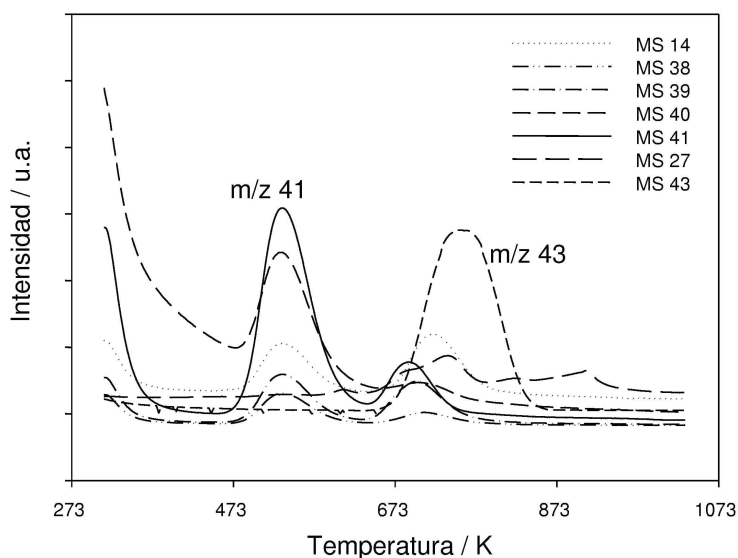
**Figura 5.9.** Curvas de desorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en HT.

formadas, se acopló a la salida del equipo, un espectrómetro de masas.

Basándose en los resultados previos, obtenidos mediante espectroscopia FT-IR de  $\text{CH}_3\text{CN}$  adsorbido en estos materiales, se siguieron particularmente las unidades de masa atómicas correspondientes al  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $m/z = 41, 40, 39, 38, 14$ ) y las especies acetamida ( $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ) ( $m/z = 59, 43, 15$ ).

En la figura 5.10 se observan las curvas de desorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , para los picos detectados mediante TPD, con las correspondientes  $m/z$ , en la muestra HT-rl. En la figura se puede observar que el primer pico asimétrico corresponde a la masa  $m/z = 41$ , que es debido a  $\text{CH}_3\text{CN}$  desorbido. Los picos que aparecen a la misma temperatura de desorción corresponden a las masas  $m/z = 40, 39, 38$  y  $14$ , asignados a la fragmentación del  $\text{CH}_3\text{CN}$ . El pico a mayor temperatura en el perfil de TPD, con su máximo alrededor de  $783\text{ K}$ , correspondiente a  $m/z = 43$ , y en menor cantidad a  $m/z = 41$  y  $m/z = 14$ , asignado a especies acetamida y fragmentación de  $\text{CH}_3\text{CN}$  quimisorbido, respectivamente §3.1.4.2. Estos resultados quedan confirmados por la presencia de bandas en el espectro FT-IR, relativas a especies acetamida (§5.1.3.1).

En HT-rg, los picos se asignan a las mismas especies que en HT-rl. Tanto el pico a  $493\text{ K}$  como el que aparece a  $573\text{ K}$  en la figura 5.9 corresponden a la masa  $m/z = 41$ . En HT-c, el pico a mayor temperatura ( $813\text{ K}$ )

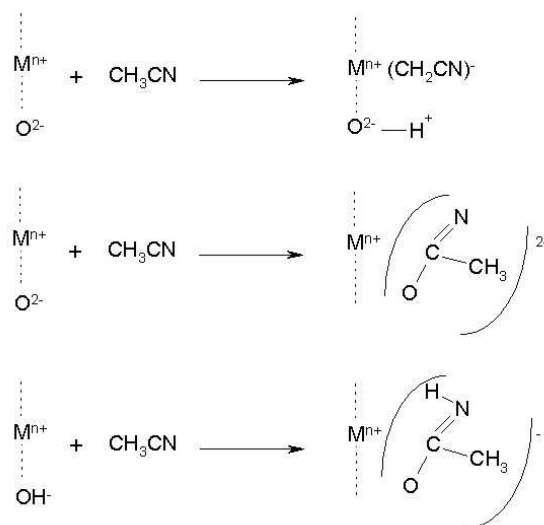


**Figura 5.10.** Perfil de desorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en HT-rl con detector MS.

corresponde a la masa  $m/z = 43$ , aunque su intensidad fue mucho menor. Las especies acetamida formadas en un sólido básico pueden ser dianiónicas o monoaniónicas (figura 5.11), aunque llegar a distinguirlas es complicado mediante esta técnica. En general, la formación de la especie dianiónica puede deberse a la presencia de  $\text{O}^{2-}$ , mientras que la presencia de hidroxilos básicos conlleva al intermedio monoaniónico acetamida ( $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ), seguido de la ruptura del enlace NH, por la presencia de centros básicos fuertes (91).

Por tanto, la presencia de especies acetamida tanto en HT-rl y HT-rg se explicaría por la elevada cantidad de grupos  $\text{OH}^-$  en los materiales rehidratados, pudiéndose asignar principalmente a especies acetamida monoaniónicas. En HT-c, la cantidad de especies acetamida formadas es menor, debido a la interacción con  $\text{O}^{2-}$ , lo cual se correlacionaría con la formación de especies acetamida dianiónicas.

Por comparación de los experimentos de TPD, usando  $\text{CH}_3\text{CN}$  como molécula sonda, se puede evidenciar que la naturaleza de los centros básicos no depende de las condiciones de rehidratación utilizadas, ya que los perfiles



**Figura 5.11.** Adsorción de  $CH_3CN$  en centros básicos.

de desorción en ambos casos (fase gas y fase líquida) muestran prácticamente la misma distribución en el carácter básico de los grupos  $OH^-$ . Únicamente existe una pequeña variación entre las cantidades relativas de centros en HT-rl y HT-rg: HT-rg presenta la misma cantidad de centros a elevada temperatura que HT-rl, pero una mayor cantidad de centros básicos débiles, a menor temperatura.

#### 5.1.4 Adsorción de $CH_3NO_2$

Como se ha mencionado anteriormente, el nitrometano ( $CH_3NO_2$ ) puede utilizarse como molécula sonda para estudiar las propiedades ácido-básicas de los sólidos. Así por ejemplo, la descomposición de nitrometano se ha estudiado en diferentes óxidos y zeolitas, para imitar el comportamiento de los intermedios nitrosos, involucrados en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con hidrocarburos (104; 106; 175).

El nitrometano adsorbido en sólidos básicos muestra la formación de distintas especies, fuertemente influenciadas por la naturaleza de la superficie. En esta sección se estudiará la basicidad de los materiales HT-rl y HT-rg, en comparación con el óxido mixto HT-c y los óxidos  $MgO$  y  $Al_2O_3$ .

#### 5.1.4.1 FT-IR de $CH_3NO_2$

La molécula de nitrometano se adsorbe en sólidos básicos en forma de aci-anión nitrometano (101) (ver §3.1.4.2). La descomposición de nitrometano adsorbido, a temperaturas entre 473 y 673 K, genera especies de ácido isociánico, cuya posición en el espectro FT-IR es una medida de la basicidad de los centros (81). Estas especies adsorbidas muestran absorciones características en el infrarrojo, en el rango 2200-2300  $cm^{-1}$ , cuyas frecuencias dependen de la naturaleza del sólido, y particularmente, de la fuerza de los centros básicos.

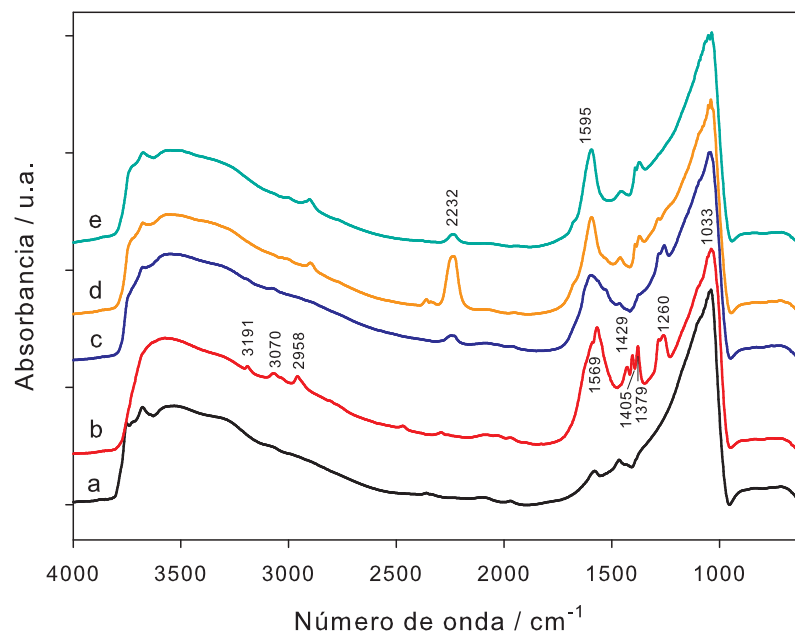
El modo de operación para este estudio consistió en la introducción de un flujo de Ar de 5  $cm^3$  STP·min<sup>-1</sup>, a través de un saturador que contenía nitrometano, hacia la celda DRIFT, donde se encontraban las muestras previamente calcinadas a 723 K (MgO, HT-c, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y KW2000 (HT comercial Mg/Al=2.3)), durante 1 h. Posteriormente, el exceso se eliminó por evacuación a temperatura ambiente, durante 1 h. En las muestras rehidratadas, HT-rl y HT-rg, la saturación con CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> se llevó a cabo *ex situ*, introduciendo un flujo de Ar a través de un saturador con nitrometano. Para evitar la presencia de agua, el nitrometano se conservó en el saturador con un tamiz molecular (5 Å).

Los espectros se obtuvieron a temperaturas crecientes, pasando Ar, desde temperatura ambiente hasta 673 K, sometiendo la celda a un calentamiento de 10 K·min<sup>-1</sup>, y dejando evacuar la muestra durante 30 min para cada temperatura.

#### *Adsorción de CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> en $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO.*

Las figuras 5.12 y 5.13 muestran los espectros FT-IR de CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> adsorbido en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO, respectivamente. La asignación de las bandas se resume en la tabla 5.5.

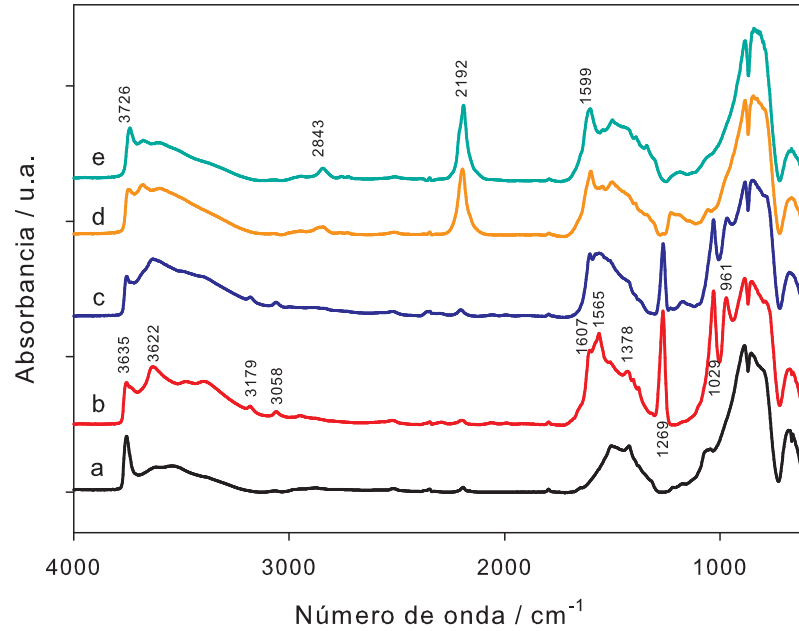
Después de la introducción y evacuación de nitrometano, se observan bandas intensas hacia 1029, 1269, 1378, 1565 y 1608  $cm^{-1}$ . Aparecen bandas más pequeñas a 3191, 3070 y 2958  $cm^{-1}$  en la zona de tensión CH. Los picos a 1378, 1565 y 2958 se asignan a nitrometano fisisorbido, de acuerdo con la literatura (104). Los picos a 1029, 1269, 3070 y 3191 se asignan al aci-anión nitrometano (CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup>).



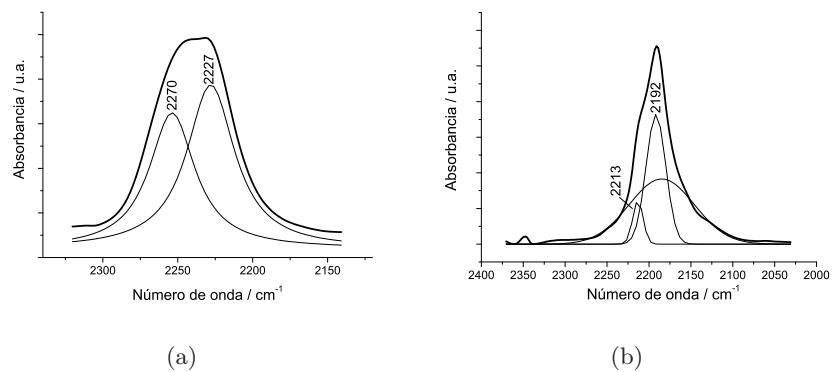
**Figura 5.12.** Espectro de infrarrojo de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en  $\gamma$ -alúmina: (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinada a 723 K; (b) introducción y evacuación a 298 K; (c) evacuación durante 30 min a 373 K; (d) 473 K; (e) 573 K.

**Tabla 5.5.** Asignación de picos observados por FT-IR de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	HT-c	MgO	Asignación	Tipo de vibración
3191	3185	3179	$\text{CH}_2\text{NO}_2^-$	$\nu(\text{CH}_2)$
3070	3066	3058	$\text{CH}_2\text{NO}_2^-$	$\nu(\text{CH}_2)$
2958	2948	2957	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\nu(\text{CH}_3)$
2270	2224	2213	isocianato	NCO
2227	2203	2192	isocianato	$\text{NCO}^-$
		1607	aci-anión	$\text{CH}_2\text{NO}_2^-$
1569	1523	1565	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\nu(\text{NO}_2)$
1379	1375	1378	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\delta(\text{CH}_3)$
1260	1270	1269	$\text{CH}_2\text{NO}_2^-$	$\delta(\text{NO}_2)$
1033	1029	1029	$\text{CH}_2\text{NO}_2^-$	$\nu_{\text{asim}}(\text{NO}_2)$
		961	$\text{CH}_2\text{NO}_2^-$	$\nu_{\text{sim}}(\text{NO}_2)$



**Figura 5.13.** Espectro de infrarrojo de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en  $\text{MgO}$ : (a)  $\text{MgO}$  calcinada a 723 K; (b) introducción y evacuación a 298 K; (c) evacuación durante 30 min a 373 K; (d) 473 K; (e) 573 K.



**Figura 5.14.** IR en el rango  $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$  en (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y (b)  $\text{MgO}$

Cuando la temperatura aumenta, las bandas debidas a nitrometano fisisorbido desaparecen y los picos de aci-anión nitrometano decrecen. A partir de los 373 K, aparecen nuevas bandas hacia  $2200\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a especies isocianato (102).

En la figura 5.14 se observa la ampliación del rango  $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ , característico de las especies adsorbidas en centros básicos, para las muestras  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y MgO. Se muestra además, la deconvolución de las bandas, para determinar el máximo en cada caso. Se puede observar la presencia de bandas centradas a  $2192$  y  $2213\text{ cm}^{-1}$  en MgO y  $2227$  y  $2270\text{ cm}^{-1}$  en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , correspondientes en ambos casos, a la tensión asimétrica de las especies isocianato, iónica ( $\text{NCO}^-$ ) y covalente ( $\text{NCO}$ ), respectivamente. La variación en la frecuencia de estas especies depende de la fuerza de los centros de adsorción, ya sean  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  o pares ácido-base.

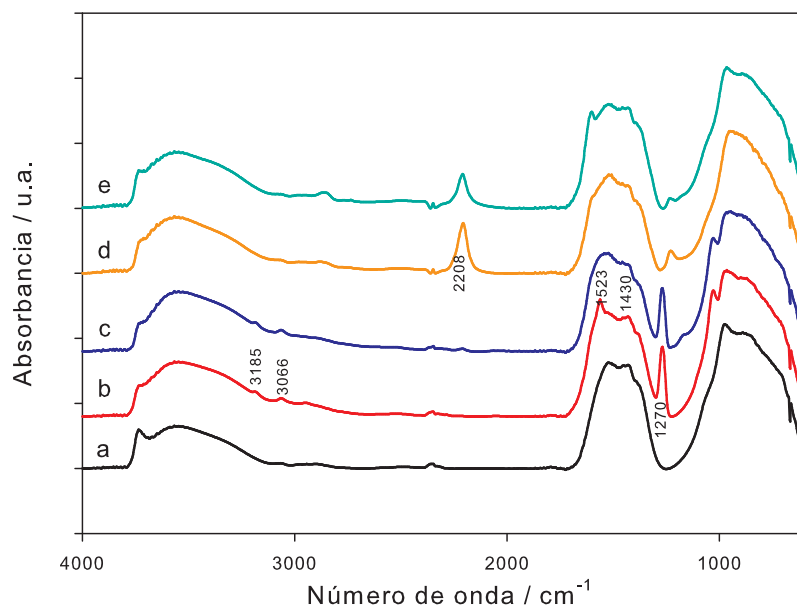
Además, en la muestra MgO, se observa una tercera banda hacia  $2100\text{ cm}^{-1}$  en la deconvolución, atribuida de forma provisional a vibraciones CN de los productos de descomposición (81). En realidad, las dos bandas se desplazan a menores frecuencias cuando la basicidad aumenta, entre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y MgO.

#### *Adsorción de $\text{CH}_3\text{NO}_2$ en HT-c y KW2000*

En la figura 5.15 se muestra el espectro IR de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  adsorbido en HT-c. La deconvolución de la banda centrada a  $2208\text{ cm}^{-1}$  da lugar a dos picos a  $2203$  y  $2224\text{ cm}^{-1}$  (figura 5.16).

De acuerdo con Yamaguchi *et al.* (104) y Ukisu *et al.* (102), estas bandas corresponden también a especies isocianato. En la figura 5.16 se muestran los perfiles de deconvolución para HT-c y KW2000 (Mg/Al=2.3). De forma comparativa a lo que ocurre entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y MgO, en este caso, las bandas de HT-c se encuentran desplazadas a menores frecuencias, respecto a KW2000. Esto indica una basicidad más elevada debido al aumento de la relación Mg/Al, de 2.3 a 3.

De forma remarcable, la frecuencia característica de la especie adsorbida de isocianato aniónica en HT-c es cercana a la observada en MgO, mientras que la frecuencia de la especie covalente, se acerca a la especie aniónica observada en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ver tabla 5.5). Este hecho confirma que HT-c presenta un comportamiento intermedio entre los sólidos paternos,



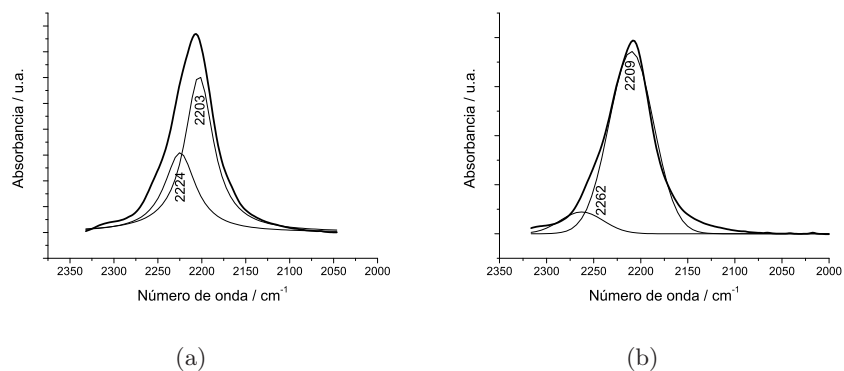
**Figura 5.15.** Espectro de infrarrojo de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en HT-c: (a) HT-c recalcinada a 723 K; (b) introducción y evacuación a 298 K; (c) evacuación durante 30 min a 373 K; (d) 473 K; (e) 573 K.

MgO y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

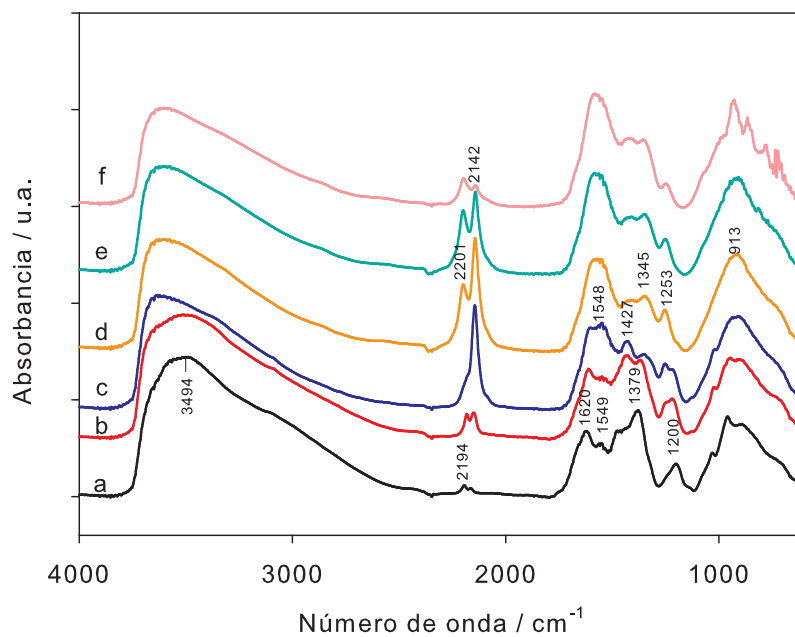
#### Adsorción de $\text{CH}_3\text{NO}_2$ en HT rehidratadas

En las figuras 5.17 y 5.18, se presentan los espectros IR de las muestras rehidratadas en fase gas y fase líquida. En ambos casos, los espectros presentan una distribución similar de bandas, a medida que se aumenta la temperatura. En las muestras rehidratadas, en el mismo rango de frecuencia, las bandas de absorción se sitúan a 2198 y 2141  $\text{cm}^{-1}$  en HT-rl y 2201 y 2142  $\text{cm}^{-1}$  en HT-rg. Entre ambos tipos de muestras rehidratadas, las diferencias en cuanto a formación de especies, es insignificante, lo que está en acuerdo con otras técnicas anteriormente mencionadas. Debido a la diferencia en los valores de frecuencia observados respecto a los materiales calcinados previos, las especies presentes en las muestras rehidratadas podrían no corresponder con las especies previamente descritas. Esto se explicaría por la presencia de centros básicos de diferente naturaleza ( $\text{OH}^-$ ).

Así pues, el nitrometano puede ser utilizado como molécula sonda para caracterizar la basicidad de óxidos mixtos obtenidos por descomposición



**Figura 5.16.** IR en el rango  $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$  en (a) HT-c y (b) KW2000

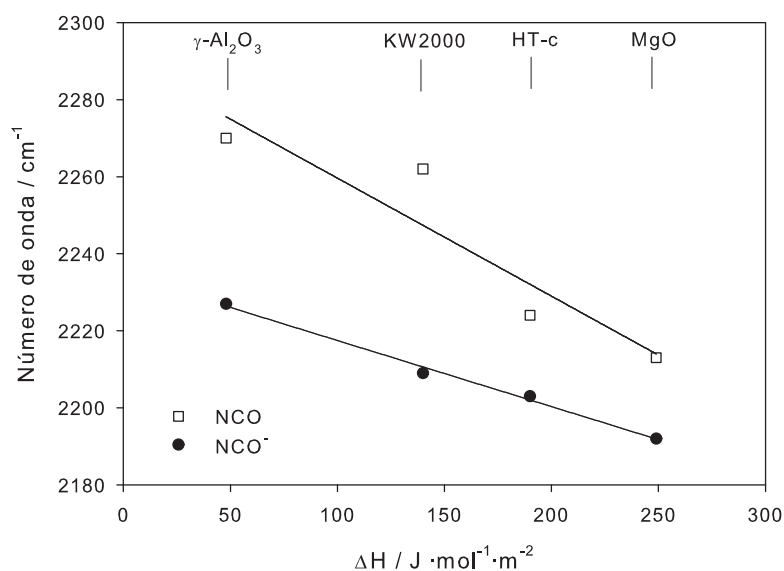


**Figura 5.17.** Espectro de infrarrojo de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en HT-rg: (a) Evacuación durante 30 min a 323 K; (b) 423 K; (c) 473 K; (d) 523 K; (e) 573 K; (f) 623 K.



cie, impide su estabilización. Por otro lado, el aci-anión puede hidrolizarse fácilmente para generar especies formiato en cantidades débiles. No obstante, los análisis realizados mediante FT-IR no permitieron detectar esta especie.

Por tanto, la descomposición térmica de nitrometano sobre los sólidos calcinados conduce a la formación de especies isocianato con frecuencias de vibración variables. Tal como mostraron Nesterenko *et al.* (81), existe una correlación entre las frecuencias de vibración de las especies NCO y  $\text{NCO}^-$ , y las fuerzas básicas de los sólidos. Así, a partir de los valores del calor de adsorción de  $\text{CO}_2$  mediante calorimetría (82), y los valores de frecuencia obtenidos en este trabajo, se confirma tal correlación (Figura 5.20).



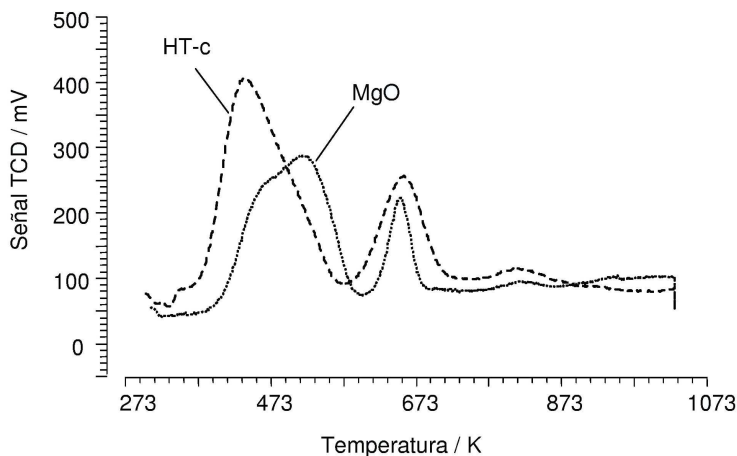
**Figura 5.20.** Frecuencias de vibración de NCO y  $\text{NCO}^-$  en función de  $\Delta H(\text{CO}_2)$ (70).

#### 5.1.4.2 TPD de $\text{CH}_3\text{NO}_2$

El nitrometano se utilizó como molécula sonda, previamente adsorbido *ex situ*, en las muestras HT-c, HT-rg y HT-rl, así como en una muestra de MgO, para los experimentos de TPD. Para ello, se trataron las muestras calcinadas y rehidratadas, con un flujo de Ar a través de un saturador que contenía  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , durante 1 h ( $40 \text{ cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{min}^{-1}$ ), a temperatura am-

biente. Posteriormente, se procedió como en los experimentos de desorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

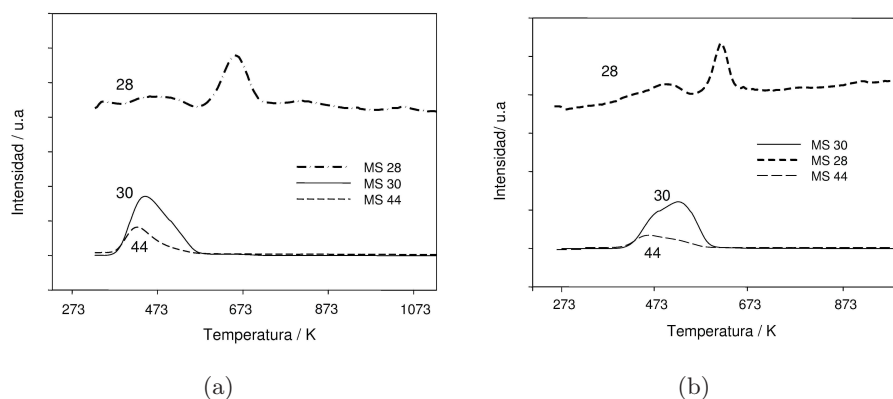
En la figura 5.21 se muestran los perfiles de desorción a temperatura programada de las muestras HT-c y MgO. En ambos casos se observa la presencia de dos picos, correspondientes a dos tipos de centros. En HT-c, el primer pico asimétrico y más intenso presenta su máximo hacia 433 K, mientras que en el segundo pico aparece hacia los 653 K. En MgO, el primer pico abarca un mayor rango de temperatura y el máximo se localiza a temperaturas superiores que en HT-c, mientras que el segundo pico es menos intenso que en HT-c y aparece a una temperatura similar. Esto indica que la cantidad de centros básicos fuertes es superior en HT-c respecto a MgO, para una misma cantidad de sólido.



**Figura 5.21.** TPD de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  de HT-c y MgO.

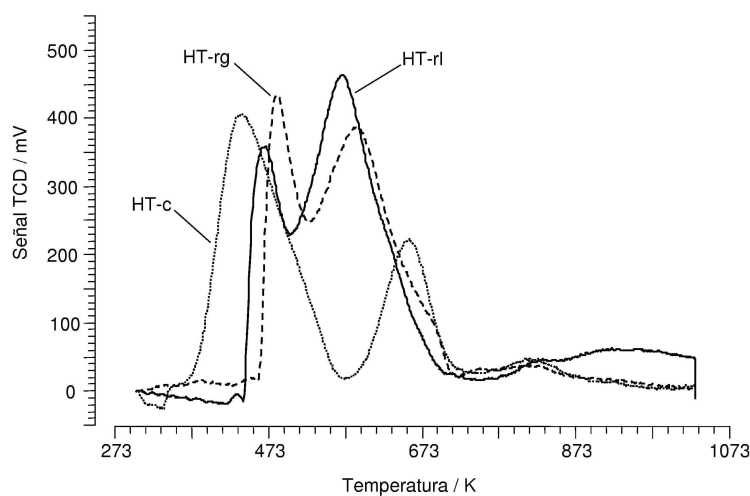
La salida de gases se acopló como en casos anteriores, a un espectrómetro de masas, para detectar las especies desorbidas durante los experimentos de TPD. La figura 5.22 muestra las masas correspondientes a las muestras HT-c y MgO respectivamente, frente al tiempo. Como se puede observar, las especies desorbidas en ambos casos corresponden mayoritariamente a  $m/z = 30$  (primer pico) y 28 (segundo pico), y una pequeña cantidad de  $m/z = 44$ .

En las muestras rehidratadas, las curvas de desorción a temperatura



**Figura 5.22.** Curvas de desorción-MS en (a) HT-c y (b) MgO

programada se representan en la figura 5.23, donde se muestran también dos picos a 473 K y 573 K, respectivamente. El orden de aparición del pico a bajas temperaturas es del orden HT-c < HT-rl < HT-rg, mientras que el pico a temperaturas superiores aparece en el orden HT-rl  $\approx$  HT-rg < HT-c.

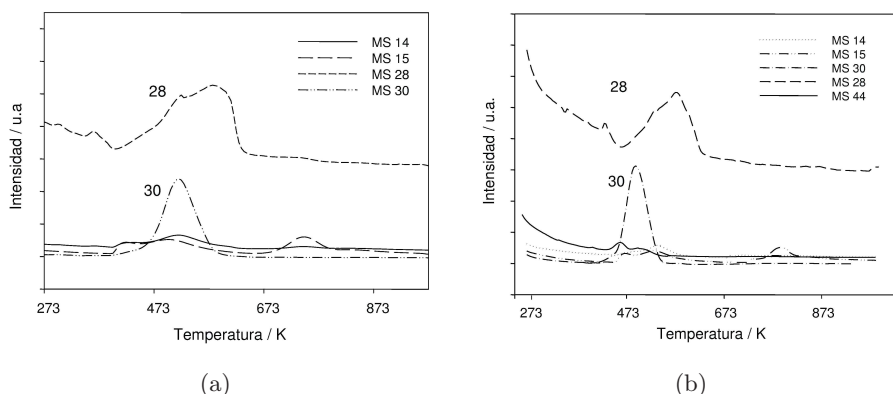


**Figura 5.23.** TPD de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en HT-c, HT-rg y HT-rl.

Cuantitativamente, la principal diferencia entre HT-rl y HT-rg radica en el hecho que HT-rl presenta una mayor cantidad de centros que desorben a mayor temperatura, mientras que HT-rg presenta una mayor cantidad de centros desorbidos a menor temperatura. Las diferencias entre ambas muestras son en general bastante pequeñas, y muestran casi la

misma distribución en el carácter básico de los grupos  $\text{OH}^-$ . En este sentido, la naturaleza de los centros básicos no depende de las condiciones de rehidratación, como también se detectó mediante las anteriores moléculas sonda.

En la figura 5.24 se muestran los perfiles de desorción de las muestras HT-rg y HT-rl, para las unidades de masa atómicas más intensas.



**Figura 5.24.** Curvas de desorción-MS en (a) HT-rg y (b) HT-rl.

En ambos casos, las masas principales obtenidas son las correspondientes a  $m/z = 28$  y  $m/z = 30$ , para los picos a 473 K y 573 K, respectivamente, como también se mostraban en las muestras MgO y HT-c (a 433 K y 653 K, respectivamente). Entre las masas obtenidas no se obtuvo la correspondiente a la molécula de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ( $m/z = 61$ ). Según Yamaguchi *et al.*, los picos a  $m/z = 28$  y  $30$  se asignan a fragmentos del propio nitrometano (104), por comparación a los experimentos realizados por descomposición de nitrometano previamente adsorbido en  $\gamma$ -alúmina. Sus curvas de desorción mostraron picos relativos a las masas  $m/z = 28$  y  $m/z = 30$ , cercanas a los 400 K, asignados a fragmentos del  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Además, también observaron la desorción de  $\text{CO}_2$ , con un máximo a 560 K, en la curva  $m/z = 44$ .

Aunque los experimentos de FT-IR evidencian la presencia de bandas importantes de isocianato, por descomposición de nitrometano en HT-c y MgO, no se observa señal hacia  $m/z = 43$  ( $\text{HNCO}$ ) en la desorción, demostrando que estas especies descomponen durante la misma desorción. Sin embargo, la curva de masa  $m/z = 28$  podría atribuirse a la formación de CO, como fragmento tanto de la especie isocianato, como formiato, en

HT-c, HT-rg y HT-rl (92).

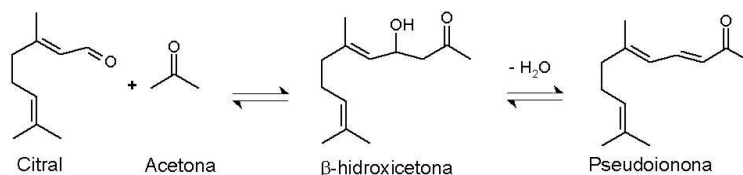
La comparación de los perfiles de TPD de las muestras parece confirmar que la distribución de fuerza básica de los centros básicos resultantes es distinta para las muestras calcinadas o rehidratadas. La fuerza básica de los centros en las muestras rehidratadas es más débil que los centros tipo Lewis del óxido mixto. Se desorbe una mayor cantidad de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  por encima de 573 K en HT-c que en HT-rl o HT-rg. Además, la desorción total de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en el óxido mixto se consigue hacia 873 K, mientras que en las muestras rehidratadas, se consigue hacia 680 K. Por tanto, centros básicos más débiles están presentes en las muestras rehidratadas, comparando con el óxido mixto HT-c. Sin embargo, la cantidad de centros básicos es mayor en HT-rl, por la mayor cantidad de  $\text{OH}^-$ .

## 5.2 Reacciones modelo y actividad catalítica

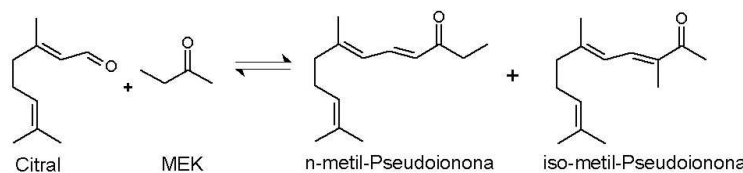
La reacción de condensación aldólica entre aldehídos y cetonas ha sido ampliamente estudiada en fase homogénea (142; 143; 176). En medio heterogéneo, se han empleado distintos materiales, tanto ácidos (177) (Al-MCM-41), como básicos (109). Las hidrotalcitas son los catalizadores básicos más utilizados, ya que conducen a elevadas conversiones, en función de los reactivos empleados, y la relación entre ellos (58; 65; 67; 131; 147).

El objetivo de nuestro estudio es el de establecer una correlación entre la actividad de los sólidos utilizados como catalizadores, con el estudio de basicidad obtenido mediante las técnicas empleadas en secciones anteriores. Las reacciones modelo escogidas, tal como se presentaban en la sección §3.2.2 són la condensación entre citral y acetona, citral y 2-butanona (metiletilcetona o MEK), y la auto-condensación de acetona.

Ambas reacciones han sido estudiadas por Roelofs *et al.* (130) y Climent *et al.* (131; 146), entre otros (141; 147), aunque existen todavía ciertas incógnitas sobre los resultados obtenidos. Así por ejemplo, Roelofs destaca que para suprimir la auto-condensación de citral es necesaria una relación acetona/citral elevada (130), siguiendo los pasos de Rao *et al.* (58) para la condensación de benzaldehído-acetona hacia  $\beta$ -hidroxicetona. De esta



**Figura 5.25.** Reacción: citral y acetona.

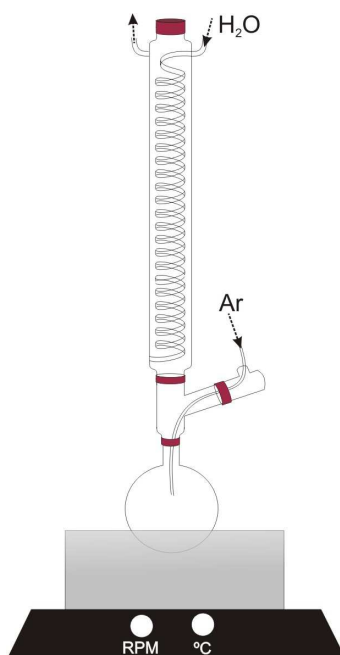


**Figura 5.26.** Reacción: citral y 2-butanona.

manera, se pueden conseguir conversiones y selectividad elevadas hacia el producto deseado, empleando un óxido mixto rehidratado. Sin embargo, con una relación acetona/citral=20 (10% citral), Roelofs *et al.* no detectaron actividad catalítica a 273 K, pero cuando usaron un 1% de citral, observaron tanto la condensación de citral-acetona (65 % conversión) como la propia condensación de acetona. Los autores concluyen que con elevadas concentraciones de citral, la actividad catalítica queda inhibida debido a la adsorción del propio citral en la superficie del catalizador. Considerando que la adsorción es exotérmica, Climent *et al.* (131) relataron que el efecto de inhibición detallado por Roelofs *et al.* (130) debería decrecer trabajando a mayores temperaturas. Para ello, consiguieron obtener conversiones del orden del 96% a 1 h de reacción, mediante hidrotalcitas rehidratadas, con una relación acetona/citral=2.8, y a temperaturas de 333 K. Cabe destacar que la cantidad de catalizador empleado en ese caso fue del 40% respecto a la cantidad de reactivos.

Por otro lado, la acetona puede reaccionar consigo misma para generar alcohol diacetona (DAA) o bien, óxido de mesitilo (MO), en función de la temperatura de reacción. Aunque es una reacción bastante sencilla a primera vista, en realidad es una reacción muy compleja ya que pueden obtenerse muchos productos a través de reacciones de auto-condensación y condensación cruzada de los productos generados (172). Además, la





**Figura 5.28.** Sistema de reacción empleado en las reacciones de condensación.

Inicialmente se han estudiado varios parámetros que pueden afectar a la actividad catalítica y selectividad de la reacción, tales como: la influencia del proceso de activación/rehidratación del precursor de catalizador, la temperatura de reacción, la presencia de alcalinos como agentes dopantes, la presencia de agentes inhibidores de reacción o el peso de catalizador. La optimización de estos parámetros permite efectuar el estudio comparativo de todos los catalizadores.

### 5.2.2 Caracterización de productos de reacción

Durante las reacciones de condensación, se fueron extrayendo diferentes muestras a intervalos de tiempo regulares y se analizaron mediante cromatografía de gases. El detector utilizado fue de tipo FID, y una columna capilar ULTRA2 (15m\*0.32 mm\*0.25  $\mu$ m). Como patrón interno se usó tetradecano. Tanto citral, acetona (95 %), 2-butanona (MEK, 99 %) y pseudoionona se adquirieron en Aldrich y se usaron sin ningún proceso de purificación previo. Además, las muestras de reacción obtenidas se identificaron paralelamente mediante espectrometría de masas cuadrupo-

lar (HP5989A).

A continuación se detallan los dos cromatogramas tipo, obtenidos en las reacciones de condensación de citral con acetona o MEK.

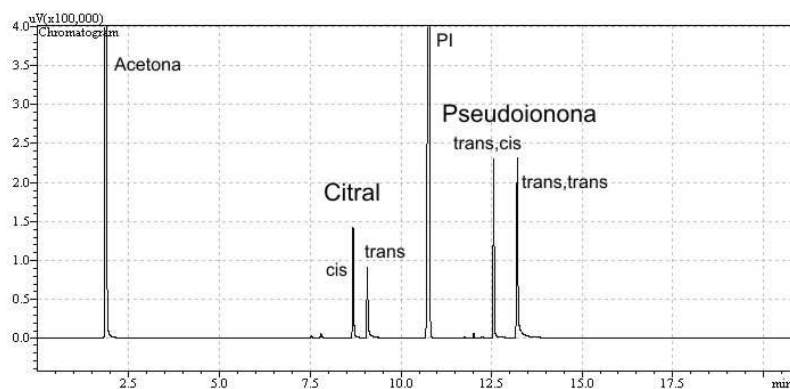


Figura 5.29. Cromatograma de condensación citral-acetona.

En el cromatograma de condensación de citral y acetona se observan ambos isómeros *cis* (neral) y *trans* (geranial), así como los dos productos obtenidos *cis,trans* y *trans,trans*-pseudoionona.

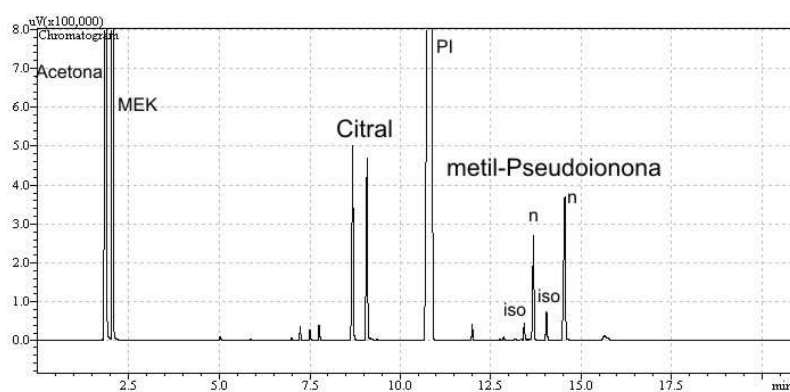


Figura 5.30. Cromatograma de condensación citral-MEK.

Igualmente, se puede observar la formación de los 4 productos de reacción, por el doble ataque del carbanión formado a partir de la MEK en los dos isómeros del citral.

### 5.2.3 Actividad catalítica de los diferentes sólidos

Es conocido que el primer paso en la reacción de condensación aldólica es la abstracción de un protón en el carbono  $\alpha$  de un aldehído/cetona por un centro básico, para generar un enolato reactivo. Este enolato nucleófilo ataca el grupo carbonilo de un sustrato para dar lugar a un intermedio alcóxido. El alcóxido desprotona a una molécula de agua, creando así un hidróxido y un  $\beta$ -hidroxialdehído o aldol. Posteriormente, y dependiendo de la presencia de centros ácidos, se da el proceso de deshidratación del aldol, para genera el aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado.

En este sentido, materiales obtenidos a partir de compuestos de tipo hidrotalcita, los cuales presentan tanto centros básicos de Lewis y de Brønsted, como centros ácidos, son eficientes en este tipo de reacciones. Diferentes pruebas preliminares con HT-as y HT-c, en la reacción de condensación de citral y acetona a 333 K, y con la relación acetona/citral=4.4, no produjeron actividad catalítica durante un periodo de 24 h. HT-as es totalmente inactiva ya que los centros básicos están bloqueados por los aniones,  $\text{CO}_3^{2-}$ . HT-c contiene principalmente centros básicos de Lewis, que acaban siendo inactivos en la reacción, con las condiciones utilizadas. Rao *et al.* encontraron el mismo comportamiento en la reacción de condensación de benzaldehído y acetona a 273 K, para producir el aldol 4-hidroxi,4-fenilbutan-2-ona, determinando muy poca actividad catalítica cuando la hidrotalcita únicamente se somete al proceso de calcinación (58).

Es conocido que tanto las condiciones de reacción (relación acetona/citral, temperatura) como las condiciones de síntesis de hidrotalcitas (relación Mg/Al, pH y temperatura de envejecimiento) pueden influenciar la actividad catalítica de los materiales finales. Así, Noda *et al.* (147) estudiaron estos parámetros, empleando el óxido mixto derivado de una hidrotalcita con relación Mg/Al=4. Con ello obtuvieron conversiones a 398 K, entre un 25 y un 60 %, después de 4 h, con una relación acetona/citral=1, y bajo presión autógena. La selectividad fue del orden del 60-80 %. Como se verá posteriormente, la presencia de alcalino en las hidrotalcitas puede jugar un papel importante en la actividad catalítica. Los trabajos en la literatura no especifican cuál es el contenido en alcalino del material inicial, teniendo en cuenta que un 1 % de Na, puede afectar los resultados de forma importante.

Así, y tal como muestran diferentes autores, las propiedades básicas y en consecuencia, la actividad catalítica de los materiales derivados de hidrotalcita, dependen de varios factores, incluyendo la densidad y fuerza de los centros básicos requeridos para activar al reactivo implicado en la reacción estudiada.

#### 5.2.4 *Influencia del método de rehidratación*

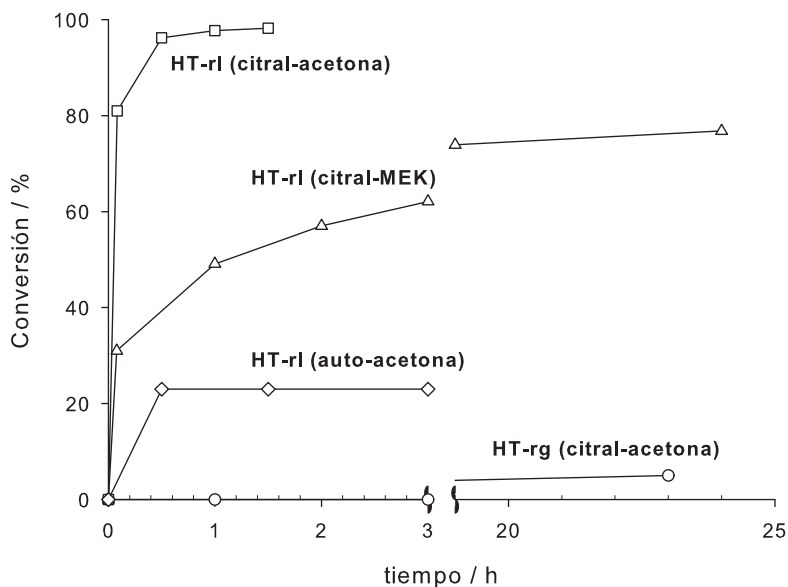
Como se ha comentado en §3.1.5.1, el catalizador Mg/Al-OH<sup>-</sup>, ha sido el más activo en muchas reacciones de condensación, en comparación con el material calcinado (86). Rao *et al.* (58) indicaban que la rehidratación es esencial para poder obtener un catalizador activo en este tipo de reacciones. Existen numerosos ejemplos de reacciones de formación de enlaces C-C, además de la aldolización, en las que es interesante observar la especificidad de los centros OH<sup>-</sup> (centros básicos de Brønsted), en lugar de los O<sup>2-</sup>, incluso si la fuerza básica de estos últimos es mayor (58). En muchos casos, el material descarbonatado o calcinado es prácticamente inactivo en este tipo de reacciones (58; 68; 137).

En este trabajo, la reconstrucción de HT-c lleva a un cierto grado de conversión, cuyo valor depende indiscutiblemente del método de rehidratación empleado. Este hecho está en acuerdo con los datos en la literatura en los que, para la auto-condensación de acetona, la meixnerita obtenida por rehidratación de los óxidos mixtos de Mg-Al, es más activa que el precursor hidroxicarbonato (122). Por tanto, parece ser que los centros básicos OH<sup>-</sup> de Brønsted juegan un papel vital en este tipo de reacciones.

Como se ha mencionado anteriormente, se pueden obtener dos tipos de sólidos de acuerdo a los métodos de rehidratación de hidrotalcitas calcinadas: HT-rl (por inmersión en agua descarbonatada a distintas velocidades de agitación o distinto tiempo) y HT-rg (por contacto con un flujo de argón saturado con vapor de agua a temperatura ambiente).

La figura 5.31 muestra la conversión frente al tiempo de reacción para los catalizadores HT-rg y HT-rl en las reacciones de condensación de citral/acetona, citral/2-butanona (MEK) y auto-condensación de acetona hacia DAA (alcohol diacetona). En las dos primeras reacciones se expresa

la conversión de citral, mientras que la auto-condensación muestra la propia conversión de acetona.



**Figura 5.31.** Conversión vs. tiempo para la reacción citral/acetona, citral/MEK a 333 K, y auto-condensación de acetona a 273 K en hidrotalcitas rehidratadas.

Se utilizó una relación cetona/citral de 4.4, y los principales productos para la reacción de condensación de citral y acetona fueron la *cis,trans*-pseudoionona y la *trans,trans*-pseudoionona. En las condiciones de reacción empleadas, no se observó la presencia de  $\beta$ -hidroxicetona. La selectividad hacia ambos productos PS fue superior al 95 %, observando en algunos casos, la formación de DAA (producto de la propia condensación de acetona). La relación de isómeros obtenidos para la pseudoionona fue en todos los casos del 48 % para el isómero *cis,trans* y del 52% para el *trans,trans*.

La condensación aldólica entre citral y MEK proporcionó los 4 isómeros esperados, debido al doble ataque de los carbaniones de la MEK. En este caso, la selectividad conjunta de los 4 productos fue de prácticamente 100 %, sin observarse productos de auto-condensación de la MEK.

### 5.2.4.1 Resultados catalíticos: fase gas

El procedimiento de rehidratación en fase gas es un factor importante que debe considerarse con atención. En la reacción de condensación aldólica de benzaldehído y acetona, *Rao et al.* (58) encontraron un tiempo óptimo de rehidratación del óxido mixto, hacia 7 h, bajo un flujo de 100 ml·min<sup>-1</sup> de nitrógeno saturado con vapor de agua. *Corma et al.* (134) determinaron el valor óptimo del contenido de agua añadida alrededor del 35 % en peso respecto al catalizador, para la condensación entre benzaldehído y acetofenona, mediante un flujo de vapor de agua de 40 ml·min<sup>-1</sup> durante 18 h. En ambos estudios, la temperatura de calcinación fue de 723 K, la misma que la empleada en este trabajo.

Las condiciones óptimas de activación/rehidratación en fase gas fueron determinadas llevando a cabo la reconstrucción mediante flujo de Ar saturado con agua durante diferentes tiempos de rehidratación (10, 15 y 48 h). Las muestras así rehidratadas consiguieron contener distintas cantidades de agua, como se muestra en la tabla 5.6. El porcentaje de agua añadida fue determinado por el incremento en peso respecto al óxido mixto.

**Tabla 5.6.** Porcentaje de H<sub>2</sub>O en Hidrotalcita rehidratada en fase gas.

Tiempo rehidratación / h	% agua añadida
10	29
15	39.7
48	41

En la reacción de auto-condensación de acetona a 273 K, el mejor resultado obtenido con el catalizador HT-rg fue el que contenía un 39.7 % de agua, generando una conversión hacia DAA del 4.3 % en 1 h y de 8.7 % después de 2.5 h. Estos resultados no están en acuerdo con los anteriormente publicados (23 % de conversión a 273 K en 1 h)(67). Este hecho puede explicarse por la menor área superficial conseguida bajo nuestras condiciones de rehidratación en fase gas (15 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>). Además, recientes resultados en hidrotalcitas rehidratadas en fase gas, han mostrado que la presencia de cationes metálicos alcalinos (sodio), retenidos durante la síntesis de la

hidrotalcita, puede mejorar la actividad catalítica (148). En nuestro caso, el contenido de Na de la hidrotalcita sintetizada HT-as es de 0.04 %. El efecto de la presencia de alcalinos en la actividad catalítica queda reflejada en la sección §5.2.8.

En la reacción de condensación de citral/MEK, no se detectó actividad catalítica cuando la reacción se llevó a cabo en presencia de catalizadores rehidratados en fase gas, después de 24 h. En la reacción de condensación de citral/acetona a 333 K, únicamente se obtuvieron conversiones de citral alrededor de 4.5, 5 y 3.6 %, incluso después de un periodo de reacción de 23 h, usando HT-rg con las cantidades de agua de 29, 39.7 y 41 %, respectivamente.

#### 5.2.4.2 *Resultados catalíticos: fase líquida*

En contraste con los resultados obtenidos mediante HT-rg, usando la muestra HT-rl, con una relación acetona/citral relativamente baja de 4.4, la conversión de citral a 333 K fue del 81 % en solo 5 minutos, tal como se observa en la figura 5.31.

La caracterización estructural de las muestras indicaba un mayor grado de reconstrucción en HT-rg, lo que en principio debería favorecer la actividad catalítica por creación de grupos  $\text{OH}^-$ . Sin embargo, este comportamiento indica que existe una dramática diferencia en las propiedades catalíticas de HT-rg y HT-rl. Diferencias similares se han observado también entre HT-rg y HT-rl en las reacciones de condensación de citral/MEK y auto-condensación de acetona. La conversión de citral en la reacción citral/MEK fue del 62 % después de un periodo de 3 h, como se muestra en la figura 5.31, usando HT-rl como catalizador. Comparando la reacción entre citral/acetona y citral/MEK, se observa que el ataque de la MEK es más lento que el de la acetona hacia la molécula de citral. Este hecho se atribuye a la diferencia en acidez del hidrógeno en posición  $\alpha$  respecto al carbonilo, de ambas moléculas, siendo además, la MEK más voluminosa.

En la auto-condensación de acetona usando HT-rl como catalizador, el equilibrio termodinámico a 273 K de acetona hacia DAA, correspondiente al 23 % de conversión (178), se consiguió en menos de 0.5 h. Se puede

comprobar por tanto, la diferencia en la utilización de ambos catalizadores HT-rg y HT-rl, en cuanto a la actividad catalítica detectada. La tabla 5.7 muestra la velocidad de reacción para HT-rg y los diferentes catalizadores HT-rl, usados en las reacciones de condensación a  $T=333$  K.

**Tabla 5.7.** Velocidades de reacción  $r_0$  y conversión de citral a 1 h para la condensación de citral/cetona en HT-rl y HT-rg a 333 K.

Muestra	Cetona	Velocidad inicial <sup>[a]</sup> / $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	Conversión citral / %
HT-rg	acetona	$6.8\cdot 10^{-3}$	1
HT-rl	acetona	6.65	97.7
HT-rl <sub>100</sub>	acetona	5.01	83.2
HT-rl <sub>700-A</sub>	acetona	7.29	99.2
HT-rl <sub>700-B</sub>	acetona	7.68	99.9
HT-rl	MEK	2.54	49.1

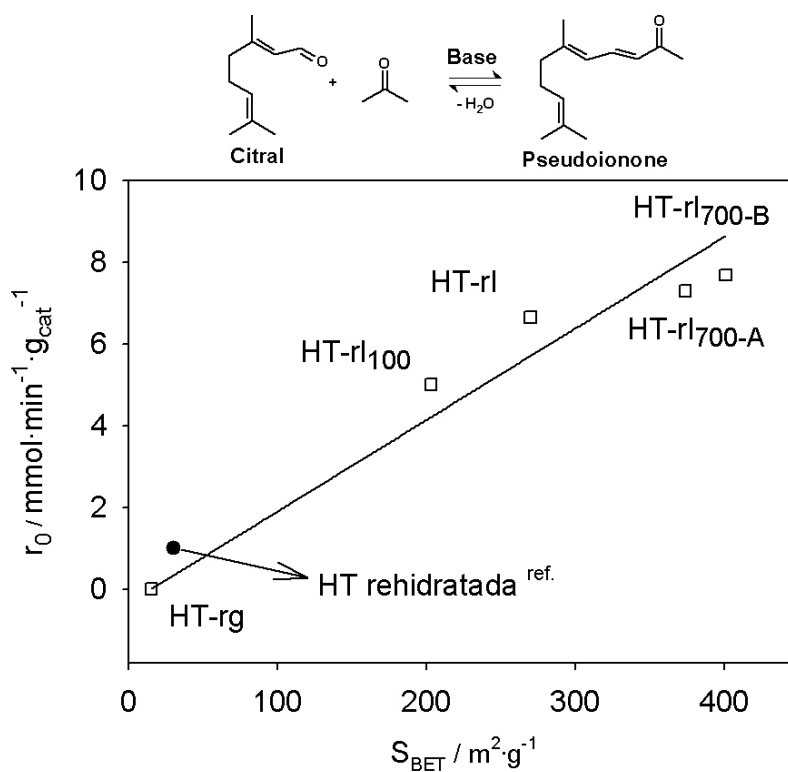
<sup>[a]</sup> Determinada a los 5 minutos de reacción

La muestra HT-rg presenta una actividad bastante inapreciable a 1 h de reacción, y únicamente un 5 % de conversión es observada después de 23 h. Además, los datos muestran el efecto beneficioso de la agitación mecánica durante el proceso de rehidratación. El aumento de área superficial de las muestras produce también un aumento de la actividad catalítica (ver tabla 4.4 en §4.2.3). Estos resultados confirman que las muestras HT-rl son más activas que HT-rg, explicándose por un lado, por la mayor cantidad de centros básicos accesibles, como se ha mostrado previamente en §5.1.2. Por otro lado, centros de mayor fuerza básica deberían estar presentes en HT-rl, aunque los resultados por TPD de  $\text{CO}_2$  no aclaran este comportamiento. Además, la reacción de condensación entre citral/MEK ocurre sólo con muestras rehidratadas en fase líquida, por lo que la accesibilidad de los centros parece tener un mayor peso en las diferencias detectadas entre HT-rg y HT-rl.

Las elevadas áreas superficiales de las muestras rehidratadas en fase líquida y la formación de láminas más finas, genera automáticamente una

mayor cantidad de  $\text{OH}^-$  expuestos, y particularmente, los que están situados en los bordes de las láminas, que son los más accesibles. Como se ha comentado a lo largo de este trabajo, la limitada difusión de los reactivos en el espacio interlaminar de hidrotalcitas reconstruidas, fue originalmente propuesto por Roelofs *et al.* (130) (ver §5.1.2.1), sugiriendo que únicamente el 5 % de hidroxilos era activo para llevar a cabo la reacción de condensación de citral y acetona.

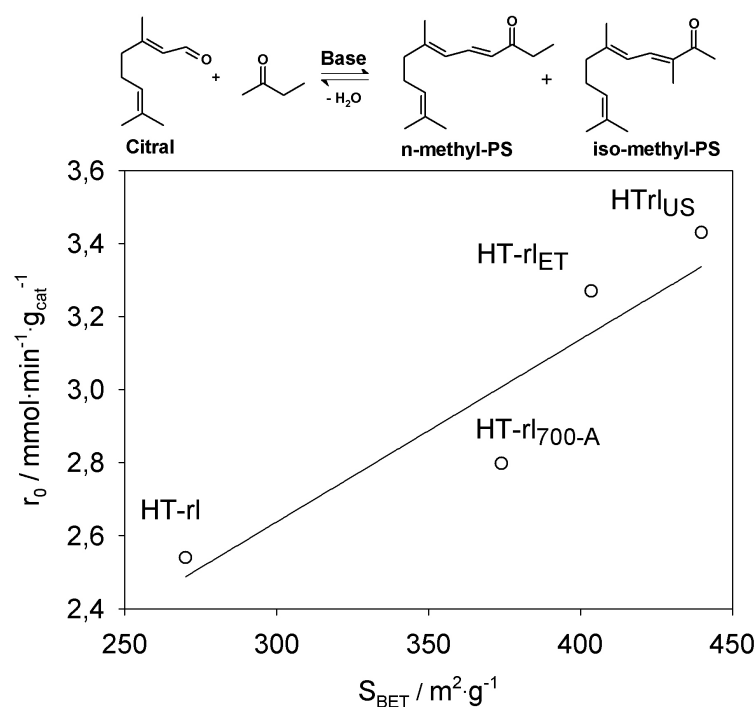
En este trabajo se han minimizado estas limitaciones de difusión, mediante la síntesis y estabilización de nanoláminas (179). Esto significa que la formación de láminas más pequeñas, mediante el uso de elevada agitación mecánica o ultrasonidos, produce una mayor área superficial, y por tanto una mayor accesibilidad hacia los centros básicos.



**Figura 5.32.** Velocidad inicial vs. área BET de HT rehidratadas en la condensación de citral y acetona. ref. corresponde a (134).

En la condensación de citral y acetona, la rehidratación en fase líquida

proporciona catalizadores muy bien exfoliados o desagregados, ya sea por el aumento de la velocidad de agitación, o por el tiempo de rehidratación. Ver figura 5.32. Como se puede observar, existe una correlación lineal entre las velocidades iniciales obtenidas y el área BET de los materiales rehidratados. Las velocidades iniciales en la reacción de condensación de citral y acetona, usando los distintos materiales rehidratados en fase líquida, varían entre 5 y 8  $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Estos valores son superiores a la actividad catalítica publicada hasta el momento, con una velocidad inicial de 1  $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  (134; 140). En la figura 5.32, este valor queda representado por el símbolo  $\bullet$ , correspondiente a una hidrotalcita de Mg-Al calcinada a 723 K, y rehidratada por adición directa de unas gotas de agua descarbonatada (cantidad equivalente al 36 % en peso del sólido), a temperatura ambiente. Además, el área BET de esta muestra (30  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) (134) se ajusta bien con la correlación determinada.



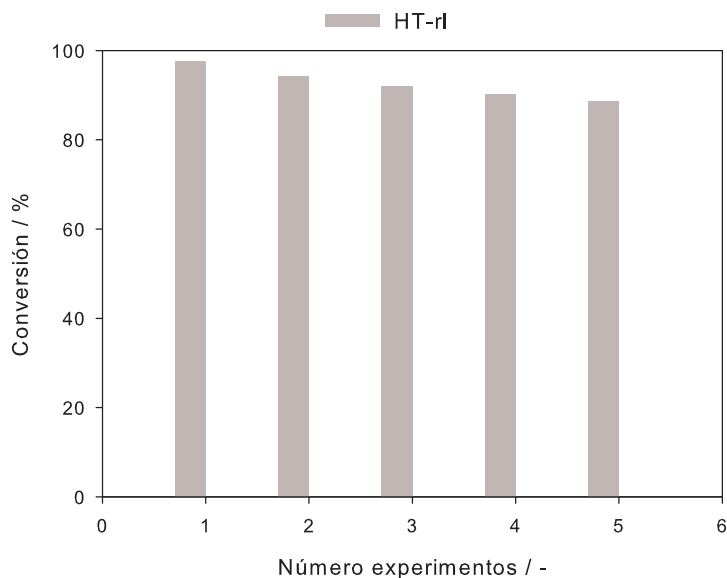
**Figura 5.33.** Velocidad inicial vs. área BET de HT rehidratadas en la condensación de citral y MEK.

La condensación aldólica de citral y MEK es algo más lenta en todos los casos, respecto a la condensación de citral y acetona, como se ha comen-

tado anteriormente. Sin embargo, se observa una mejora en la actividad catalítica cuando se aumenta la velocidad de agitación mecánica o se usa el equipo de ultrasonidos durante el proceso de rehidratación (ver figura 5.33). La muestra nombrada como HT-rl<sub>ET</sub>, consiste en un óxido mixto derivado de hidrotalcita, rehidratado a 700 rpm en una mezcla agua/etanol con relación 1/1. En este caso, la velocidad inicial de reacción también mejora, ya que se da la reconstrucción por la presencia de agua, y el etanol reemplaza el agua de los poros. Este fenómeno se debe a la menor tensión superficial del etanol, que reduce las fuerzas capilares entre los agregados de láminas, y por tanto, preserva el área superficial (65).

#### *Reutilización de HT-rl*

La reutilización del catalizador se ha investigado en el material HT-rl, en la condensación de citral y acetona (acetona/citral=4.4), a 333 K. Al final de la reacción, los experimentos de reutilización se llevaron a cabo por decantación del catalizador, y la mezcla de productos se extrajo mediante una jeringa, dejando el catalizador en la menor cantidad posible de líquido. Finalmente, se añadió una nueva carga de reactivos.



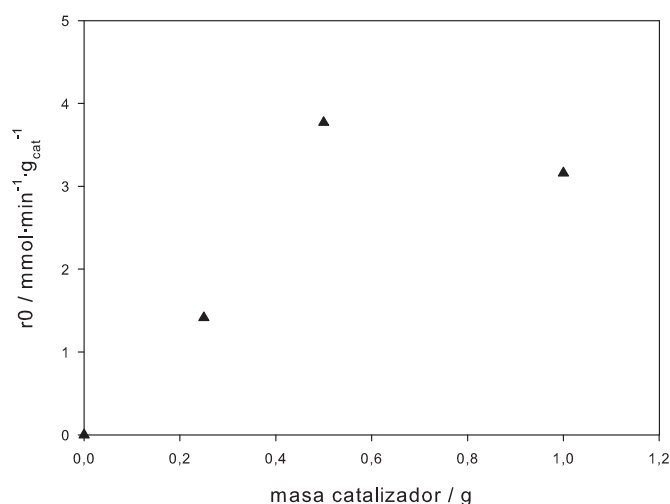
**Figura 5.34.** *Reutilización de HT-rl.*

La figura 5.34 muestra la conversión de citral a 1 h de reacción, para

los experimentos consecutivos llevados a cabo en estas condiciones. Como se puede observar, la situación es prácticamente similar después de los 2 primeros experimentos (conversión superior al 93 % de citral), con poco cambio de actividad, aunque se observa una pérdida clara de actividad a partir del quinto experimento.

### 5.2.5 Influencia de la masa de catalizador

Para determinar la presencia de problemas de difusión de los reactivos, se estudió la influencia de la masa de catalizador a 303 K en la misma reacción de condensación. La figura 5.35 muestra la velocidad de reacción respecto a la cantidad de catalizador HT-rl.



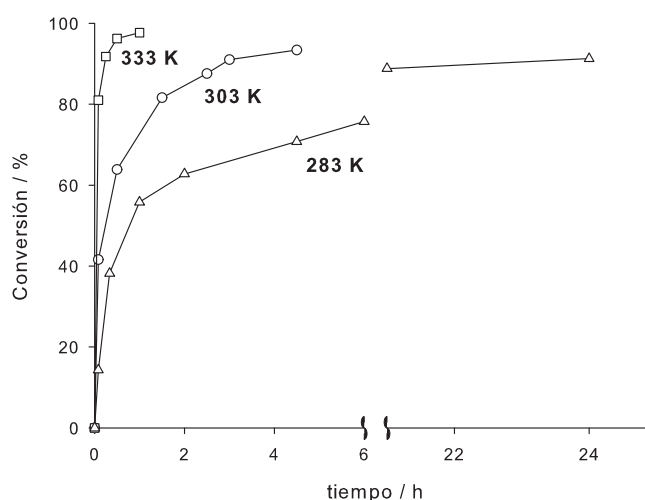
**Figura 5.35.** Influencia de la masa de catalizador HT-rl en la velocidad inicial, (acetona/citral=4.4, 303 K).

La reacción no tiene lugar sin la presencia de catalizador. A medida que la cantidad de catalizador aumenta, se observa un aumento lineal de la velocidad inicial de la reacción hasta 0.5 g. Usando 1 g de material, la velocidad inicial decrece. Este efecto puede explicarse por problemas de difusión, que limitan la accesibilidad de los reactivos a los centros activos.

### 5.2.6 Influencia de la temperatura de reacción

La mayoría de reacciones químicas presentan una marcada dependencia con la temperatura, aunque el comportamiento no es siempre el mismo.

Generalmente, el aumento de temperatura se traduce en una aceleración de la reacción, de distinta magnitud según el caso. En otras reacciones, el aumento de temperatura no afecta a la velocidad de reacción, o incluso provoca comportamientos más complejos. Los resultados previos para este tipo de reacciones muestran que el citral queda fuertemente adsorbido sobre la superficie del catalizador, cuando se trabaja a bajas temperaturas (146). Esto indica que se necesitan temperaturas del orden de 333 K para evitar la adsorción indeseable que conlleva a la reducción de la actividad catalítica.

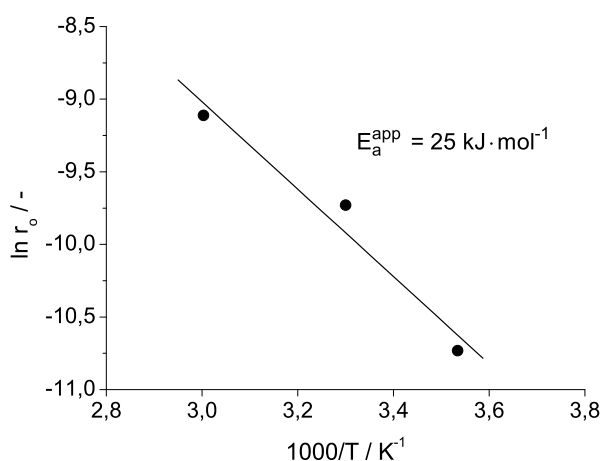


**Figura 5.36.** Conversión de citral en la condensación de citral/acetona a distintas temperaturas, con el catalizador HT-rl (acetona/citral=4.4).

En este trabajo, la reacción de condensación de citral y acetona se ha efectuado a distintas temperaturas, 283, 303 y 333 K, manteniendo los demás parámetros constantes. El catalizador empleado para detectar la influencia de la temperatura fue HT-rl. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 5.36. Como se esperaba, la reacción tiene lugar con más rapidez en función de la temperatura. Sin embargo, hemos limitado el estudio a temperaturas de 333 K, para poder comparar con los resultados en la literatura. La figura muestra que son necesarias alrededor de 24 h para conseguir una conversión de citral del 91 % a 283 K, mientras que a 333 K, la conversión es del 96 % en sólo 30 minutos. No se observaron cambios en la selectividad hacia pseudoionona, en las distintas temperaturas estudiadas.

Para muchas reacciones elementales, y en un cierto intervalo de temperatura, se observa que una representación gráfica del logaritmo de la constante de velocidad frente al inverso de la temperatura es aproximadamente lineal. A partir de las medidas experimentales de constantes de velocidad a distintas temperaturas, es posible obtener un valor de la energía de activación aparente de la reacción. A partir de la ecuación 5.2 y del pendiente en la gráfica de Arrhenius mostrado en la figura 5.37, se obtiene un valor de energía de activación aparente de  $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (5.2)$$



**Figura 5.37.** Gráfico de Arrhenius en la condensación citral/acetona.

Este valor de  $E_a$  bajo puede deberse a la fuerte adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador.

### 5.2.7 Correlación estructura-actividad

Considerando las muestras rehidratadas en fase gas HT-rg o en fase líquida HT-rl, y el hecho que HT-rl presenta aproximadamente 18 veces mayor área superficial que HT-rg (Tabla 4.4), se puede concluir una mayor accesibilidad en las muestras rehidratadas en fase líquida. Considerando los resultados de TPD de  $\text{CO}_2$  (ver §5.1.2), las diferencias en cuanto a basicidad no se explican por los distintos valores de área BET de ambos materiales. El valor

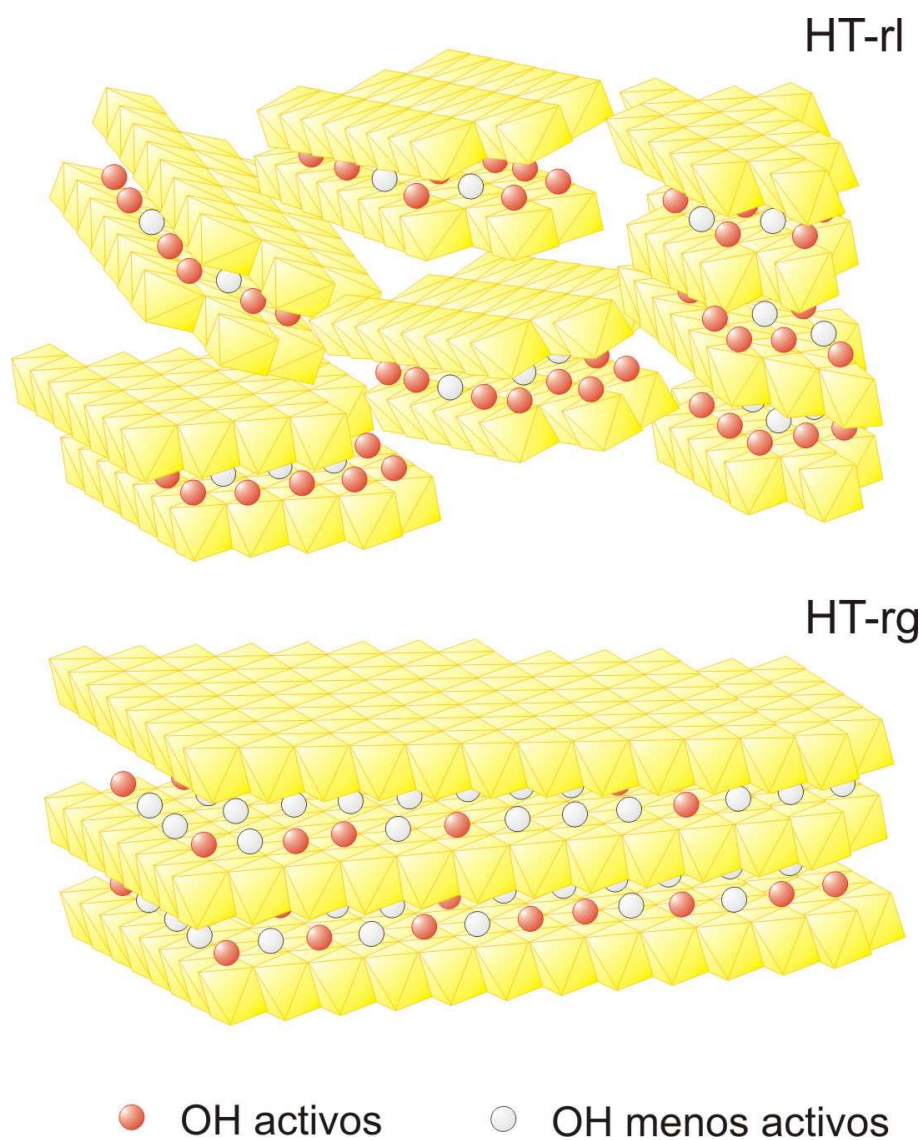
mayor de área BET de HT-rl supondría una de las evidencias elementales, en las que solamente los bordes de las láminas son operativos, y por tanto, serían los centros activos en reacciones de condensación. Parece ser que el pequeño tamaño de cristal es el factor director en la actividad de estas reacciones. De acuerdo con estos resultados, la figura 5.38 muestra la estructura representativa destacando las principales diferencias entre HT-rg y HT-rl (180).

En este trabajo se ha profundizado en mayor extensión y se ha optimizado el proceso de rehidratación, primero mediante el envejecimiento a temperatura ambiente (lo cual produce menores tamaños de cristal), y posteriormente, mediante la rehidratación en fase líquida. En consecuencia, se han obtenido mayores áreas BET en HT-rl (e incluso superiores dependiendo de la variación de tiempo y velocidad de agitación), permitiendo un menor tamaño en las láminas, así como la formación de láminas más finas por desagregación de partículas, como se demuestra por microscopía y adsorción de  $N_2$ .

Estos resultados confirman que únicamente los grupos hidroxilo situados en los bordes de las láminas, o concretamente en las entradas de los espacios interlaminares, son los principales responsables de la actividad catalítica detectada. Además, la formación de láminas más pequeñas incrementa el número de  $OH^-$  cerca de estos bordes. Esto lleva a un dramático desuso de los centros activos en el espacio interlaminar. La regeneración en fase líquida conduce a catalizadores con elevadas áreas superficiales y láminas más finas, comparado con el proceso de rehidratación en fase gas. La naturaleza de los centros básicos no parece depender de las condiciones de rehidratación, como se puede evidenciar por TPD con distintas moléculas sonda. La técnica de TPD de  $CO_2$  no consigue explicar las diferencias de actividad ya que la fuerza de los grupos  $OH^-$  es similar, aunque no todos los  $OH^-$  sean detectados por el  $CO_2$ .

Por tanto, se ha establecido un método simple y económico para superar la limitada accesibilidad de los grupos  $OH^-$  en el espacio interlaminar, mediante la reconstrucción de hidrotalcitas calcinadas en fase líquida, usando elevadas velocidades de agitación o ultrasonidos. Estos protocolos llevan

hacia materiales con áreas BET de hasta  $440 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , debido al elevado grado de exfoliación o desagregación de las partículas de hidrotalcita. La correlación lineal entre el área superficial de las hidrotalcitas rehidratadas y la actividad catalítica (§5.2.4.2) es útil para predecir actividades iniciales en este tipo de materiales, conociendo su área BET. Algunos de estos materiales muestran una mayor actividad, cercana a un orden de magnitud superior, que los sistemas catalíticos publicados hasta el momento.



**Figura 5.38.** Representación esquemática de partículas reconstruidas en HT-rg y HT-rl, basado en la caracterización físico-química.

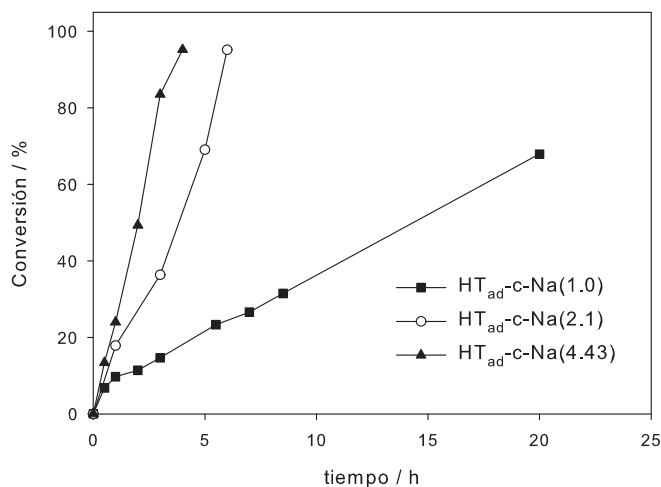
### 5.2.8 Influencia de la presencia de alcalinos

Los materiales que presentan ciertas cantidades de alcalino, ya sea por adición mediante impregnación o como residuo remanente durante el lavado de la hidrotalcita, fueron probados en la reacción de condensación de citral y acetona. La temperatura de reacción fue de 333 K y la relación acetona/citral=4.4. El producto de reacción fue la pseudoionona (*cis,trans* y *trans,trans*) con una selectividad superior al 95 %.

La reacción de condensación se llevó a cabo con las muestras previamente dopadas y calcinadas, así como las dopadas y posteriormente rehidratadas únicamente en fase gas.

#### Hidrotalcitas con Sodio

En la figura 5.39 se muestra la actividad catalítica de las muestras impregnadas con NaOH, y previamente calcinadas, en la reacción de condensación de citral y acetona.

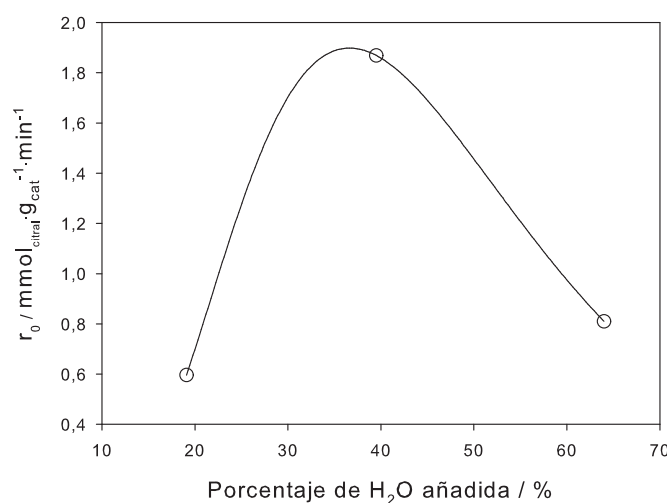


**Figura 5.39.** Influencia de la cantidad de Na en HT calcinadas en la condensación de citral-acetona a 333 K.

Como se puede observar, la presencia de alcalino conlleva un aumento de la actividad catalítica, a medida que aumenta la cantidad de sodio. Así, en la muestra HT<sub>ad</sub>-rg-Na(1.0), la conversión fue del 68 % después de 20 h, mientras que en la muestra HT<sub>ad</sub>-rg-Na(4.43), la conversión fue

prácticamente total, a las 4 h de reacción. Este comportamiento está en acuerdo con otros resultados publicados, en los que la adición de alcalinos en MgO aumenta el número de centros básicos (172; 181), y por tanto, su actividad catalítica.

Las muestras dopadas y calcinadas fueron reconstruidas según el procedimiento de rehidratación en fase gas. Las condiciones óptimas de rehidratación se determinaron en la muestra HT-rg-Na(4.9), al igual que en la muestra HT-rg (ver §5.2.4.1), poniendo en contacto el sólido calcinado, con un flujo de argón saturado con agua, durante 10, 15 y 48 h, al mismo flujo de  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . En este caso, la cantidad de agua añadida en estos tres casos fue de 19, 39.5 y 64 %, respectivamente. En acuerdo con los resultados de Climent *et al.* (131), la velocidad de reacción fue máxima cuando la muestra calcinada se sometió al flujo saturado durante 15 h, lo que corresponde al porcentaje de agua alrededor del 39 %. Este resultado se observa en la figura 5.40 para la condensación de citral y acetona a 333 K.



**Figura 5.40.** Variación de  $r_0$  en función del contenido de agua en HT-rg-Na(4.9).

Por este motivo, todas las muestras dopadas con distintas cantidades de alcalino, se rehidrataron durante 15 h, para obtener en todos los casos una cantidad de agua añadida correspondiente al 39 %, aproximadamente.

La tabla 5.8 muestra la velocidad inicial y los grados de conversión a 1 h de reacción, para los distintos catalizadores. A medida que el contenido de Na aumenta en el sólido, la actividad catalítica mejora. Así, la presencia de alcalino residual después de la etapa de lavado permitió aumentar la actividad de forma considerable. En menos de 1 h se consiguió un nivel de conversión del 20 y del 81 % en las muestras HT-rg-Na(1.1) y HT-rg-Na(4.9), respectivamente.

**Tabla 5.8.** *Velocidades de reacción  $r_0$  y conversión a 1 h para la condensación de citral/acetona a 333 K, en muestras dopadas.*

Muestra	Velocidad inicial <sup>[a]</sup> / mmol·min <sup>-1</sup> ·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	Conversión cital / %
HT-rg	6.8·10 <sup>-3</sup>	1
HT-rg-Na(1.1)	0.15	20
HT-rg-Na(4.9)	1.87	90.7
HT <sub>ad</sub> -rg-Na(0.5)	0.05	6.4
HT <sub>ad</sub> -rg-Na(1.0)	0.10	16.8
HT <sub>ad</sub> -rg-Na(2.1) <sup>[b]</sup>	1.72 (1.88) <sup>[c]</sup>	88.6
HT <sub>ad</sub> -rg-Na(4.4)	1.19	91.8
NaOH <sup>[d]</sup>	(0.72)	79.5

<sup>[a]</sup> Determinada a los 15 minutos de reacción,

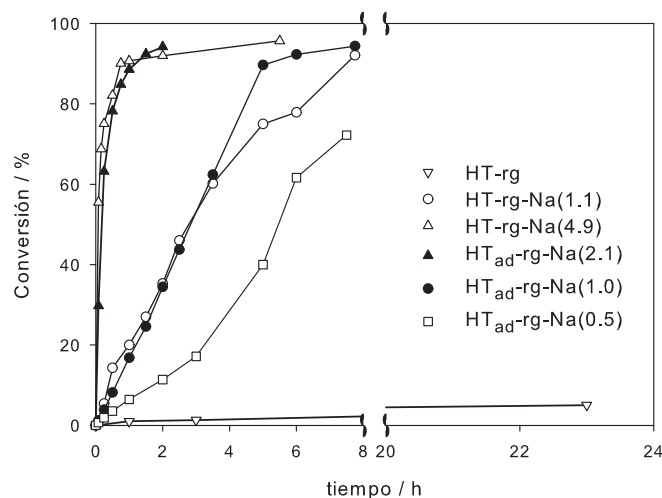
<sup>[b]</sup> 2.1 % de Na corresponde a 0.91 mmol Na, por impregnación con NaOH,

<sup>[c]</sup> Valores entre paréntesis,  $r_0$  expresada como mmol·min<sup>-1</sup>·mmol Na<sup>-1</sup>,

<sup>[d]</sup> Solución acuosa de NaOH, con 1.30 mmol Na.

En los catalizadores obtenidos por impregnación, con diferentes cantidades de Na, la velocidad de reacción también aumentó con el contenido de alcalino. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas entre las muestras obtenidas por impregnación o por retención de alcalino durante el procedimiento de síntesis/lavado (ver figura 5.41).

Estos resultados catalíticos se pueden correlacionar con los experimentos de TPD de CO<sub>2</sub> (§5.1.2.2), donde el pico que aparecía a elevadas temperaturas en la figura 5.3(a) aumentaba a medida que la cantidad de Na era mayor. Esto podría explicarse por una mayor cantidad de centros básicos



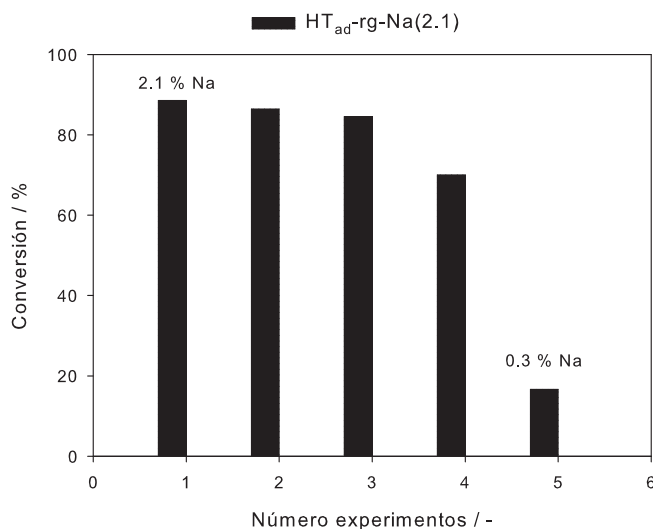
**Figura 5.41.** Influencia de la presencia de alcalino en la actividad catalítica con HT dopadas y rehidratadas.

fuertes, que serían activos en la condensación aldólica.

Para observar la relación entre la adición de alcalino y el carácter básico de la hidrotalcita, se realizó un experimento usando el catalizador homogéneo NaOH (solución acuosa), como se muestra en la tabla 5.8. Así, en la mezcla de reacción se introdujeron 1.30 mmol de NaOH, valor que fue superior a la cantidad de Na en la muestra HT<sub>ad</sub>-rg-Na(2.1) (0.91 mmol Na). La conversión de citral, después de 1 h, fue del 79.5 % usando NaOH, comparado con el 88.6 %, usando la HT dopada. La velocidad inicial de la reacción fue también inferior, usando la solución acuosa de NaOH, en comparación con la hidrotalcita. Aparentemente, la presencia de sodio en la superficie de la hidrotalcita es ligeramente más efectiva en la condensación aldólica, que usando Na como catalizador homogéneo en fase líquida (142).

La figura 5.42 muestra la conversión de citral a 1 h de reacción, en presencia de HT<sub>ad</sub>-rg-Na(2.1), llevando a cabo distintos experimentos consecutivos. La selectividad en todos los experimentos, hacia pseudoionona fue superior al 95 %. Sin embargo, después de los 5 experimentos, se observa una caída importante de actividad, desde un 89 al 16 % de conversión de citral. La pérdida de actividad se debe a la lixiviación de Na del sólido

hacia la mezcla de reacción, a partir de los experimentos sucesivos. En efecto, el sólido pierde aproximadamente un 85 % de la cantidad inicial de Na (desde 2.1 a 0.3 % de Na), después de las cinco pruebas, según los análisis por ICP realizados en el catalizador después de la reacción.



**Figura 5.42.** *Conversión de citral en experimentos sucesivos mediante  $HT_{ad-rg-Na(2.1)}$*

Por tanto, la actividad observada podría atribuirse parcialmente a la catálisis homogénea, producida por la lixiviación de NaOH de la hidrotalcita. Sin embargo, la comparación de  $HT_{ad-rg-Na(2.1)}$ , y el experimento llevado a cabo con la solución acuosa de NaOH (con cantidades similares en Na), demuestra que el material dopado heterogéneo es más activo que el catalizador homogéneo. Expresando la velocidad inicial, en ambos casos, según la cantidad de Na presente, da como resultado el valor de 1.88 y 0.72  $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mmol Na}^{-1}$ , usando  $HT_{ad-rg-Na(2.1)}$  y NaOH, respectivamente.

#### *Hidrotalcitas con Litio y Potasio*

Las muestras que contenían aproximadamente un 2 % en peso de alcalino ( $HT_{ad-rg-Li(2.1)}$ ,  $HT_{ad-rg-Na(2.1)}$  y  $HT_{ad-rg-K(2.3)}$ ) mostraron diferente actividad en función del alcalino presente. Así, se consiguieron distintos valores de velocidad inicial, en función del tipo de alcalino presente en el

catalizador (tabla 5.9). Los perfiles de conversión frente al tiempo para los 3 catalizadores, con una cantidad similar de alcalino, se muestran en la figura 5.43.

Los resultados demuestran que  $HT_{ad-rg-Na(2.1)}$  presenta una relativa mayor cantidad de centros básicos fuertes, confiriéndole una mayor actividad. La basicidad se relaciona con la capacidad dadora de electrones y la adición de alcalinos aumenta la concentración en superficie de centros básicos. Esto es así ya que el alcalino aumenta la carga parcial negativa de los aniones oxígeno. El aumento específico del número de centros básicos estaría relacionado con la habilidad electro-dadora del promotor: cuanto mayor es la capacidad como electro-dador, mayor es la generación de centros básicos (172). Aunque se esperaría una mayor actividad en el orden  $K > Na > Li$ , los resultados parecen estar relacionados sobretodo con las superficies específicas de los sólidos (5.5, 9.6 y 4  $m^2 \cdot g^{-1}$ , respectivamente).

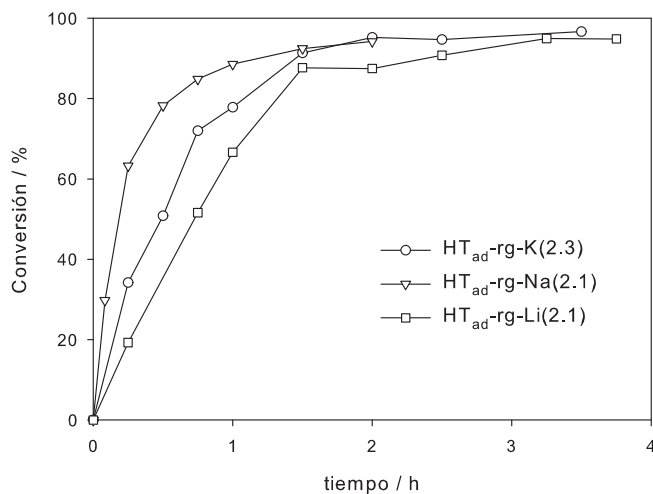
**Tabla 5.9.** *Actividad catalítica mediante Li, Na y K-HT, en la condensación de citral/acetona a 333 K.*

Muestra	Velocidad inicial <sup>[a]</sup> /mmol·min <sup>-1</sup> ·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>
$HT_{ad-rg-Li(2.1)}$	0.52
$HT_{ad-rg-Na(2.1)}$	1.72
$HT_{ad-rg-K(2.3)}$	0.93

<sup>[a]</sup> Determinada a los 15 minutos de reacción

### 5.2.9 Influencia de la adición de inhibidores

Con los resultados previos obtenidos, se concluyó una mayor accesibilidad en las muestras rehidratadas en fase líquida, dado que los  $OH^-$  situados en los bordes de las láminas son más operativos. Además, la naturaleza y fuerza de los centros básicos no depende de las condiciones de rehidratación empleadas (fase gas o fase líquida), usando distintas moléculas sonda ( $CO_2$ ,  $CH_3CN$  o  $CH_3NO_2$ ), ya que no terminan de explicar las diferencias en la actividad detectada. Mediante la molécula sonda  $CO_2$ , se consiguen

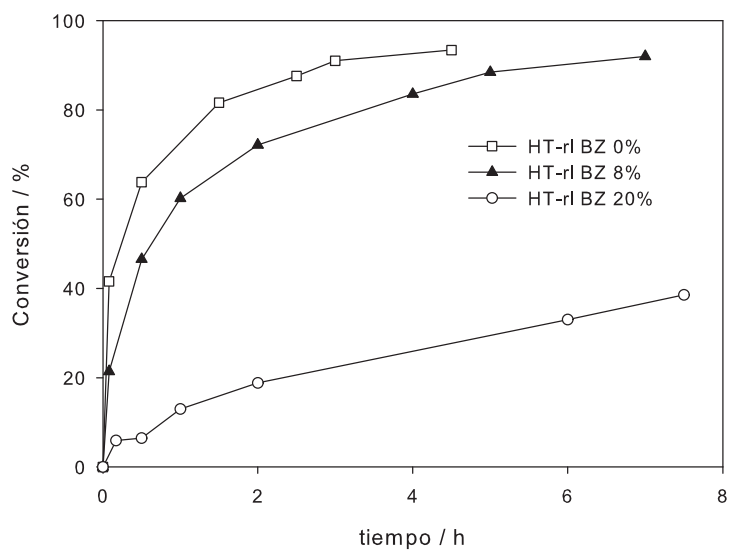


**Figura 5.43.** Influencia del agente dopante en HT rehidratadas.

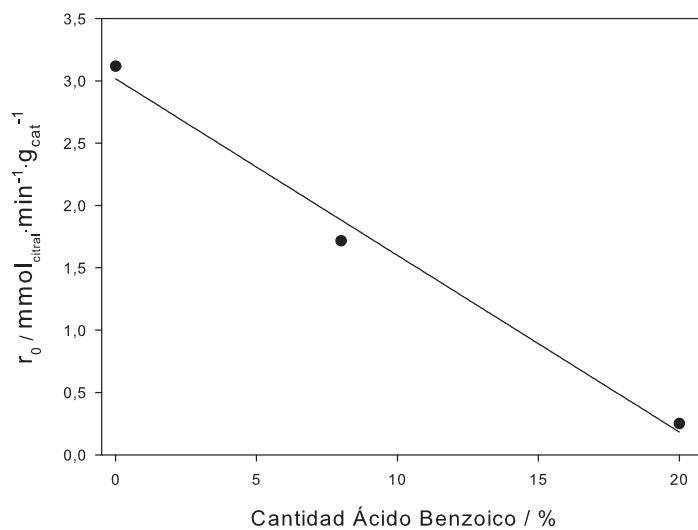
detectar el 28.5 % de los  $\text{OH}^-$  de la hidrotalcita rehidratada en fase líquida.

Con la idea de verificar el posible envenenamiento de estos centros activos, se realizaron experimentos adicionales de rehidratación en fase líquida (de forma similar que en HT-rl). En estos experimentos, se añadieron durante la rehidratación, pequeñas cantidades de ácido benzoico, disuelto en etanol. De este modo, se pretendía enmascarar el efecto de los  $\text{OH}^-$  más activos, que en definitiva són los más accesibles. Las cantidades adicionadas de ácido benzoico, el cual reacciona con los grupos  $\text{OH}^-$ , fueron del orden de 0 (correspondiente a HT-rl), 8 y 20 %, respecto a la cantidad teórica de  $\text{OH}^-$  en HT-rl.

En la figura 5.44, se muestran las curvas de conversión frente al tiempo, para la condensación aldólica de citral y acetona a 303 K, usando los catalizadores que contienen diferentes cantidades de ácido benzoico. Como se puede observar, la presencia de cantidades pequeñas de ácido benzoico inhibe en distinto grado la actividad catalítica de la reacción de condensación. Así, cuando la cantidad adicionada del ácido es del orden del 20 % respecto a la cantidad total de  $\text{OH}^-$ , la actividad se ve reducida de forma significativa, generando una conversión de citral del 39 % a las 8 h de reacción.



**Figura 5.44.** Influencia de la presencia de ácido benzoico en HT-rl (acetona/citral=4.4, 303 K).



**Figura 5.45.** Velocidad inicial vs. % inhibidor.

Representando la actividad inicial frente a las cantidades señaladas, se observa el comportamiento de la figura 5.45, donde la actividad presenta una disminución lineal en función de la cantidad de benzoico adicionada. Por tanto, la actividad se reduce drásticamente cuando la cantidad de ácido benzoico es próxima a la cantidad de  $\text{OH}^-$  accesibles (28.5 %), previamente determinados por TPD de  $\text{CO}_2$ . (ver §5.1.2.1).

### 5.3 Conclusiones

Durante el transcurso de este capítulo se ha demostrado la inactividad de la hidrotalcita de Mg-Al sintetizada, así como del producto derivado por descomposición térmica, en las reacciones modelo de condensación aldólica, en las condiciones de reacción empleadas. Este hecho realza la naturaleza de los centros básicos de Brønsted, como centros activos en la generación de actividad catalítica. Los dos protocolos de rehidratación empleados conducen a diferencias muy significativas en cuanto a morfología, y actividad catalítica. En el capítulo anterior se observaba que la mayoría de técnicas de caracterización (TGA, DRX,  $^{27}\text{Al}$  RMN o FT-IR) demuestran que la rehidratación de HT-rg es más eficiente que la de HT-rl, con el consiguiente mayor grado de reconstrucción de la primera muestra. Por este motivo, se podría pensar en una mayor actividad catalítica de HT-rg en reacciones de condensación aldólica. Sin embargo, HT-rl ha demostrado una mayor actividad que HT-rg. Esto indica que el método de rehidratación es un paso crucial en la activación de la hidrotalcita calcinada.

La rehidratación en fase gas conduce a materiales finales con una baja área superficial, reduciendo extremadamente, el número de centros activos expuestos, y por tanto, la accesibilidad de los mismos. El área superficial de la muestra HT-rl depende del tiempo de rehidratación o la velocidad de agitación, generando así materiales con áreas de aproximadamente 13 y 26 veces mayor superficie que en HT-rg. Nuestros resultados confirman que sólo los grupos hidroxilo en los bordes de las láminas son los principales responsables de la actividad observada. Por tanto, se ha establecido un método económico y simple para superar la limitada accesibilidad de los grupos  $\text{OH}^-$ , usando elevadas velocidades de agitación o ultrasonidos durante la rehidratación, lo cual da lugar a un elevado grado de desagregación

de los cristalitas.

Estos métodos conllevan una mayor cantidad de centros básicos expuestos a las moléculas de reactivo, y por tanto, una mayor actividad, debido a las elevadas áreas superficiales de hasta  $440 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Los experimentos de TPD de  $\text{CO}_2$  muestran que existe el doble de centros accesibles (detectados mediante  $\text{CO}_2$ ) en HT-rl respecto a HT-rg. Sin embargo, la naturaleza de los centros básicos no depende de las condiciones de rehidratación, como se ha podido evidenciar por experimentos de TPD, usando diferentes moléculas sonda.

La correlación lineal entre el área superficial y la actividad catalítica de la reacción de condensación de citral-acetona o citral-MEK, es bien útil para predecir la actividad inicial de hidrotalcitas rehidratadas, conociendo su área BET. Algunos de los materiales estudiados muestran actividades de un orden de magnitud superior que los sistemas catalíticos empleados en la literatura, en el mismo tipo de reacción.

Se puede concluir que la fuerte diferencia en áreas superficiales de las muestras rehidratadas, el número de centros básicos, y su accesibilidad, son los factores principales para mejorar la actividad catalítica de este tipo de reacciones. Esto proporciona una aproximación para la preparación de catalizadores activos en reacciones de condensación aldólica, y en general, para mejorar la actividad catalítica de las hidrotalcitas, controlando el proceso de rehidratación.

La actividad catalítica de óxidos mixtos derivados de hidrotalcita, reconstruidos en fase gas, puede modificarse por la presencia de metales alcalinos. La muestra libre de alcalino no presenta prácticamente actividad. En presencia de alcalino, dependiendo de la naturaleza del mismo o de su cantidad, la actividad catalítica mejora de forma significativa. El alcalino se ha incorporado en el material por impregnación, o como residuo durante la etapa de lavado del material sintetizado. Desde un punto de vista práctico, este tipo de materiales se ven sometidos a lixiviación del alcalino hacia el medio de reacción, después de varios experimentos de actividad consecutivos.



## *Capítulo 6*

# *Condensación aldólica: canfolenal-MEK*

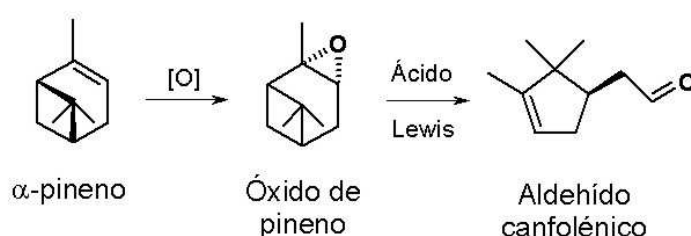
El continuo interés en el desarrollo de productos adecuados para su uso en el ámbito de la perfumería y de fragancias, es indispensable para los requerimientos desarrollados en la conocida química verde. El aceite de madera de sándalo es uno de los aceites más utilizados en perfumería y por su limitada producción, es muy valioso. Este aceite consiste en el 3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)-2-pentanol, obtenido por reducción de la cetona correspondiente. A su vez, esta cetona se obtiene por condensación aldólica entre aldehído canfolénico (canfolenal) y MEK.

En este capítulo, se han aplicado los materiales de tipo hidrotalcita en la reacción de condensación de canfolenal y metiletilcetona (MEK), como alternativa a las soluciones acuosas de NaOH. En capítulos previos se ha mostrado que las hidrotalcitas rehidratadas son materiales particularmente activos para las reacciones de condensación aldólica. La utilización de los mismos en reacciones modelo permite comparar la actividad catalítica y obtener información de los requerimientos relacionados con la basicidad adecuada a cada reacción. Para ilustrar un ejemplo de aplicación industrial, se han escogido por tanto las hidrotalcitas rehidratadas. Distintos factores pueden afectar a la actividad catalítica y la selectividad hacia los productos, tales como la temperatura de reacción, la relación molar de reactivos, y el grado de rehidratación de los catalizadores. La influencia de la hidrotalcita calcinada/rehidratada en esta reacción no ha sido exami-

nada anteriormente, por lo que se ha correlacionado su actividad con las propiedades determinadas en capítulos previos.

### 6.1 Consideraciones previas

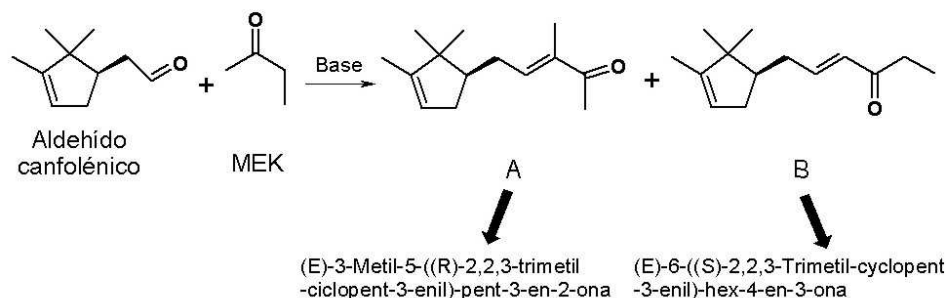
Entre la numerosa cantidad de terpenos, el  $\alpha$ -pineno es uno de los compuestos más importantes para la síntesis de una gran variedad de aromas químicos. El epóxido derivado del mismo, el óxido de  $\alpha$ -pineno puede isomerizar hacia canfolenal (182) (ver figura 6.1).



**Figura 6.1.** Isomerización del óxido de  $\alpha$ -pineno a canfolenal.

Las fragancias de sándalo son productos sintetizados a gran escala en perfumería. El principal intermedio para obtener estas fragancias es el canfolenal. La reacción de condensación aldólica entre canfolenal y MEK produce los precursores orgánicos 3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)pent-3-en-2-ona (**A**) y 6-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hex-4-en-3-ona (**B**), aplicados en la síntesis de aromas comerciales de sándalo como el Polisantol<sup>®</sup>, y sus derivados 6.2. La producción de **A** es deseada respecto a **B**, dado que el alcohol obtenido por deconjugación y reducción de **A**, presenta un aroma más fuerte que el alcohol derivado de **B**. Sin embargo, la presencia de **B** no afecta de forma significativa a las propiedades del producto final.

En diversas patentes se describe la obtención de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, por reacción entre aldehídos y cetonas, usando como catalizador acetato de zinc y temperaturas de entre 373 y 523 K (183). Yoshida *et al.* (184–186) describieron la producción de cicloalcanonas en las mismas condiciones que (183). En concreto, la condensación entre canfolenal y MEK a 453 K generó



**Figura 6.2.** Condensación entre canfolenal y MEK.

un 68 % de producto de condensación. Naipawer *et al.* (187; 188) llevaron a cabo la condensación entre canfolenal y MEK a temperaturas entre 263 y 308 K, con tiempos de reacción entre 24 y 60 h, y usando una disolución acuosa de KOH y metanol. Con ello se obtiene un 85 % teórico del producto **A**, junto con pequeñas cantidades de su isómero **B**.

En general, en la industria se utilizan soluciones acuosas o alcohólicas de hidróxidos alcalinos o alcóxidos. Esta práctica presenta los inconvenientes habituales de corrosión, generación de residuos, y no reutilización del catalizador. Además, la utilización de estas bases implica la existencia de un paso de neutralización con ácido, y lavado de los productos de reacción. Por otro lado, se generan productos de auto-condensación, dando lugar a mezclas de productos, que deben someterse a purificación mediante destilación, lo cual además, puede generar isomerizaciones múltiples. En consecuencia, la sustitución de estas bases por catalizadores heterogéneos es el objetivo para una ruta más ecoeficiente y sostenible, en la producción de productos químicos. En este sentido, en la misma reacción se han utilizado catalizadores del tipo  $\text{TiCl}_3(\text{O}^i\text{Pr})$ , a 343 K, con rendimientos del 72 % a las 3 h de reacción. Los hidróxidos dobles laminares o hidrotalcitas de Mg-Al se han utilizado únicamente en una patente, en la reacción de condensación aldólica entre canfolenal y MEK. Corma *et al.* consiguió obtener una conversión del 100 % después de 1 h de reacción, a 357 K, usando una hidrotalcita (Mg/Al = 3) calcinada (144). Con una relación de reactivos MEK/canfolenal = 10, y una cantidad de catalizador de un 15 %

en peso respecto al total de reactivos (85 % respecto a canfolenal), obtuvo una selectividad hacia la mezcla de isómeros **A** y **B**, del orden del 97 %.

Sin embargo, los parámetros de reacción que influyen en la selectividad entre los isómeros **A** y **B**, y su relación con la naturaleza del catalizador no se han identificado con anterioridad.

## 6.2 *Actividad catalítica*

En esta sección se detallan las condiciones de reacción empleadas durante los experimentos de condensación aldólica entre canfolenal y MEK, así como los resultados preliminares obtenidos. La optimización del proceso puede ser de gran interés para guiar la obtención de los alcoholes derivados del isómero **A**.

### 6.2.1 *Condiciones de operación*

Este trabajo examina la reacción de condensación aldólica entre aldehído canfolénico (canfolenal) y MEK, mediante el uso de materiales de tipo hidrotalcita calcinados y reconstruidos, como catalizadores.

El protocolo experimental en las reacciones de condensación aldólica es el siguiente: en un matraz de 100 ml, equipado con un refrigerante de reflujo y una entrada de argón, se añaden las cantidades deseadas de reactivos de forma simultánea, y el baño se mantiene a la temperatura de reacción deseada. Para la reacción típica entre canfolenal (6 mmol) y MEK, se usaron distintas relaciones MEK/canfolenal (15:1 y 5:1). La mezcla se agitó a la temperatura deseada y se añadieron rápidamente 0.3 g del catalizador (30 % respecto a la cantidad de canfolenal). La reacción se llevó a cabo a distintas temperaturas, en el rango entre 278 y 333 K.

Los catalizadores empleados en esta reacción son los derivados de la hidrotalcita inicial sintetizada HT-as, desarrollados y caracterizados en capítulos previos:

- HT-c
- HT-rl
- HT-rl<sub>US</sub>

Durante la evolución de la reacción, se extrajeron distintas muestras a distintos tiempos, y se analizaron *off-line*, mediante cromatografía de gases (CG).

Además, se han estudiado distintos parámetros que pudieran afectar a la actividad catalítica y selectividad hacia los productos: la temperatura de reacción, el peso de catalizador, la relación de reactivos MEK/canfolenal, y las propiedades de los materiales calcinados/rehidratados.

### 6.2.2 Caracterización de productos de reacción

La reacción de condensación entre canfolenal y MEK se llevó a cabo usando distintas condiciones de reacción, y durante su transcurso, se extrajeron varias muestras y se analizaron mediante cromatografía de gases. El detector utilizado fue de tipo FID, y una columna capilar ULTRA2 (15m\*0.32 mm\*0.25  $\mu$ m). Como patrón interno se usó tetradecano.

El canfolenal fue sintetizado en el laboratorio a partir de óxido de  $\alpha$ -pineno (Aldrich, 97 %), via catálisis homogénea, usando  $ZnI_2$  (182). La MEK (2-butanona) (99 %) se adquirió en Aldrich y se usó sin ningún proceso de purificación previo. Las muestras de reacción obtenidas, conteniendo los productos **A** y **B**, se identificaron paralelamente mediante espectrometría de masas cuadrupolar (HP5989A).

En la figura 6.3 se muestra el cromatograma típico de un análisis por CG de la reacción de condensación entre canfolenal y MEK.

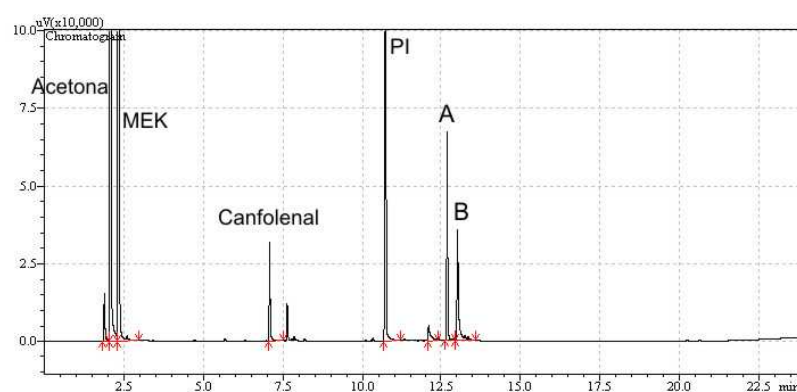
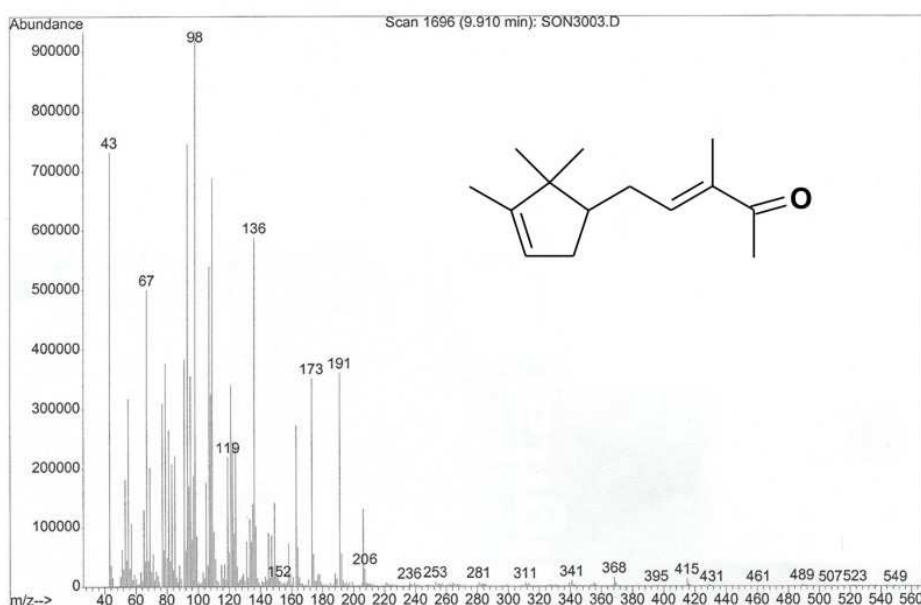


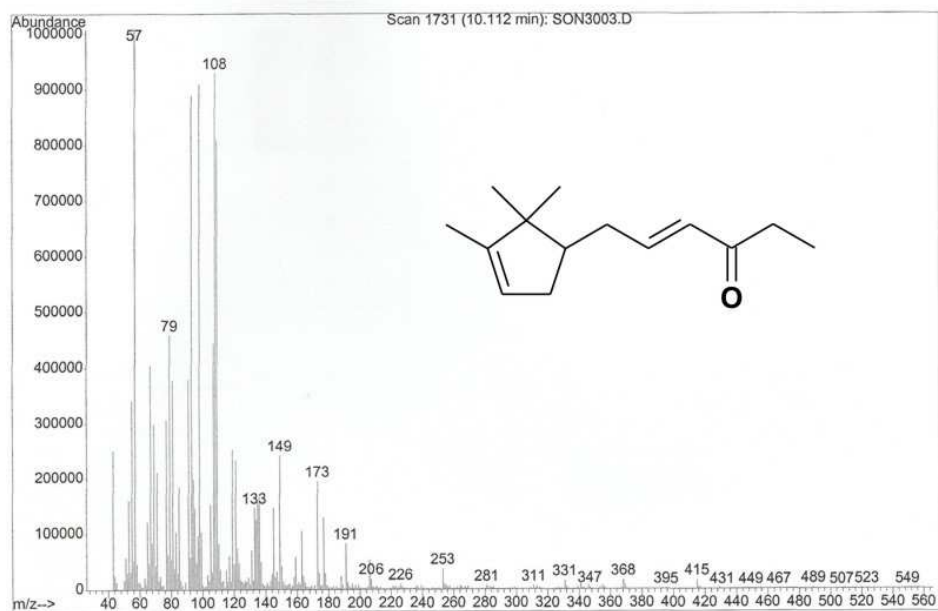
Figura 6.3. Cromatograma de condensación canfolenal-MEK.

En las figuras 6.4 y 6.5 se muestran los espectros de masas de los isómeros **A** y **B** obtenidos, para la identificación de ambos isómeros. Así, los fragmentos principales obtenidos detallan las roturas más probables. La distribución de fragmentaciones de los grupos carbonilo resultan útiles para la identificación de estructuras. La ruta predominante de fragmentación es la rotura en  $\alpha$  del carbonilo, para generar el catión acilio y un radical alquilo (189). Los cationes acilio se forman fácilmente debido a su estabilización por resonancia.

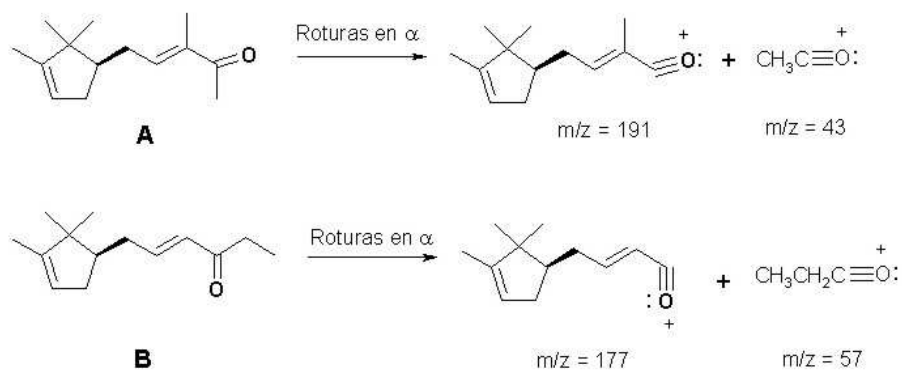


**Figura 6.4.** Espectro de masas de **A**: 3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)pent-3-en-2-ona.

La distinción entre los isómeros **A** y **B** es posible a partir de la rotura en  $\alpha$  al carbonilo, lo cual produce 2 iones acilio para cada uno de ellos. El isómero **A** genera los iones  $m/z=43$  y  $m/z=191$ , mientras que el isómero **B** da lugar al ión  $m/z=57$ . En ambos casos se obtienen otros fragmentos, aunque los decisivos para la identificación son los que se muestran en la figura 6.6.



**Figura 6.5.** Espectro de masas de **B**: 6-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hex-4-en-3-ona.



**Figura 6.6.** Fragmentación de isómeros en **A** y **B**.

### 6.2.3 Resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos con los distintos catalizadores empleados, así como los parámetros que influyen en la selectividad hacia los productos obtenidos.

#### 6.2.3.1 Influencia de la activación de HT

La actividad catalítica de HT-as, HT-c, HT-rl y HT-rl<sub>US</sub> se obtuvo en la reacción de condensación de canfolenal y MEK a 333 K, con una relación molar MEK/canfolenal = 15, usando un 30 % de catalizador respecto a la cantidad de canfolenal. HT-as no mostró conversión después de un periodo de 24 h.

**Tabla 6.1.** Actividad catalítica en la condensación de canfolenal y MEK<sup>[a]</sup>.

Muestra	$r_0^{[c]}$ / $\text{mmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	Tiempo / h	Conversión <sup>[d]</sup> / %	Selectividad <sup>[e]</sup> / %	
				<b>A</b>	<b>B</b>
HT-as	-	24	0	-	-
HT-c	0.065	20	57	39.8	60.1
HT-rl	1.62	1	70.5	56	44
HT-rl <sup>[b]</sup>	1.11	1	91.4	49.8	50.2
HT-rl <sub>US</sub>	2.06	1	79.4	52	48

<sup>[a]</sup> Condiciones de reacción: 6.6 mmol (canfolenal), 99 mmol (MEK), 333 K, 0.3 g catalizador, <sup>[b]</sup> mismas condiciones usando 0.6 g de catalizador, <sup>[c]</sup> determinada a los 5 min de reacción, <sup>[d]</sup> conversión de canfolenal,

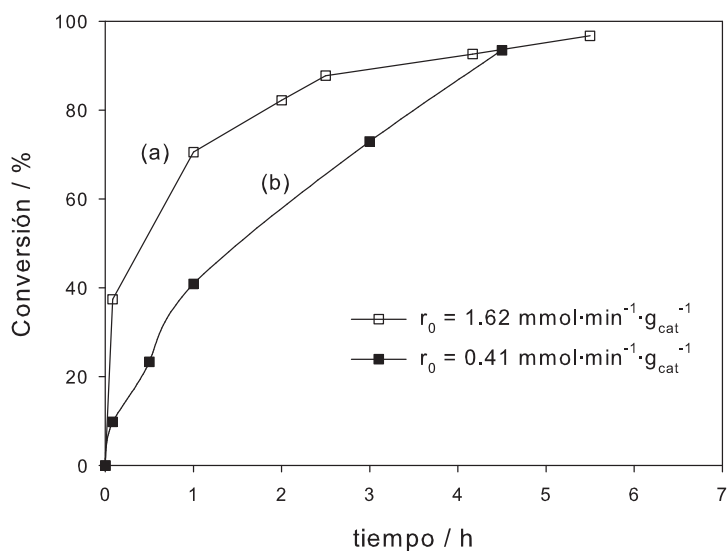
<sup>[e]</sup> (**A**) 3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil) pent-3-en-2-ona, (**B**) 6-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil) hex-4-en-3-ona.

En la tabla 6.1 se muestran los resultados de todas las reacciones. Como se puede observar, la conversión empleando HT-c es considerablemente más baja que para los catalizadores rehidratados y conlleva a una selectividad ligeramente más alta hacia el producto **B** no deseado. Corma *et al.* llevaron a cabo la misma reacción de condensación a 357 K, usando una relación molar MEK/canfolenal = 10, y un 85 % de catalizador respecto al canfolenal (144). En ese caso, el rendimiento hacia la combinación de productos **A** y **B** fue del 97 %, después de 1 h, lo cual es considerablemente distinto respecto a los resultados obtenidos en este trabajo. Esto se explicaría por la mayor cantidad de catalizador utilizado en (144), así como por la mayor temperatura de reacción.

Cuando se utilizaron hidrotalcitas rehidratadas, se consiguieron elevadas actividades a 1 h de reacción. Asimismo, cuando se empleó la hidrotalcita rehidratada mediante ultrasonidos (HT-rl<sub>US</sub>), la velocidad inicial de la reacción fue superior debido a la elevada área superficial ( $440 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y a la presencia de láminas más finas en el catalizador. Este efecto se ha observado también en la condensación aldólica de citral y acetona, atribuido a la mayor cantidad de  $\text{OH}^-$ , localizados en los bordes de las láminas (§5.2.4.2). Como es de esperar, una mayor relación catalizador/canfolenal aumenta la actividad de la reacción, pero la selectividad se mantiene en equilibrio entre ambos productos. Este hecho se debe a la presencia de una mayor cantidad de centros activos, que favorecen la formación tanto del producto de control termodinámico como del producto de control cinético.

### 6.2.3.2 Influencia de la relación molar inicial de reactivos

La figura 6.7 muestra los resultados obtenidos para dos relaciones MEK/canfolenal diferentes, usando HT-rl como catalizador a 333 K.

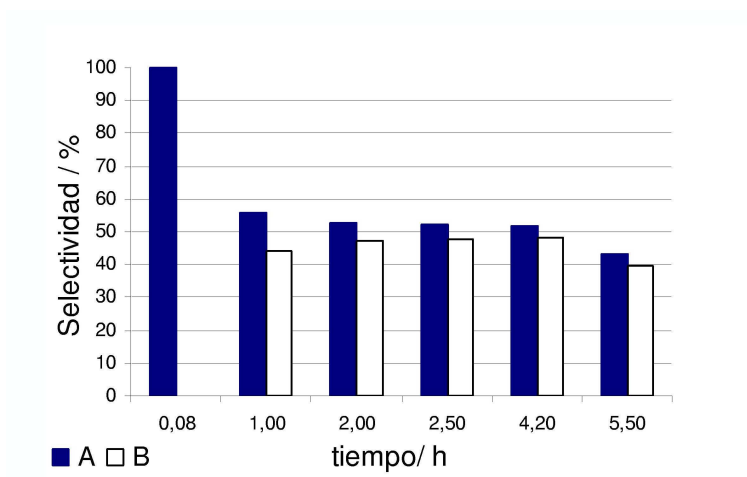


**Figura 6.7.** Influencia relación MEK/canfolenal a 333 K: (a) 15 y (b) 5.

Los dos reactivos se mezclaron simultáneamente antes de la adición del catalizador, en ambos casos. Las dos experiencias realizadas se llevaron

a cabo con las proporciones MEK/canfolenal 15:1 y 5:1. La velocidad de reacción aumenta con la concentración de MEK, como se observa por los valores iniciales de conversión, en la misma figura. Esto nos incitó a trabajar posteriormente, con una relación molar entre reactivos de 15, para obtener una mayor actividad.

Los resultados presentados en las figuras 6.8 y 6.9 concluyen que la presencia de una mayor cantidad de MEK aumenta la producción del isómero ramificado **A**, el cual proviene del ataque del carbanión formado en el grupo etilcetona de la MEK.



**Figura 6.8.** *Selectividad vs. tiempo hacia productos con MEK/canfolenal = 15*

### 6.2.3.3 Influencia de la temperatura de reacción

La reacción de condensación se llevó a cabo a 278, 298 y 333 K, manteniendo los demás parámetros constantes, con una relación molar MEK/canfolenal = 15. Los resultados se presentan en la figura 6.10, donde se muestra un aumento de la velocidad inicial en función de la temperatura.

En la figura 6.11 se muestran los resultados de selectividad de la reacción llevada a cabo a 298 K. En este caso se observó una conversión de canfolenal del 40 % después de 23 h, aunque la selectividad hacia el isómero ramifi-

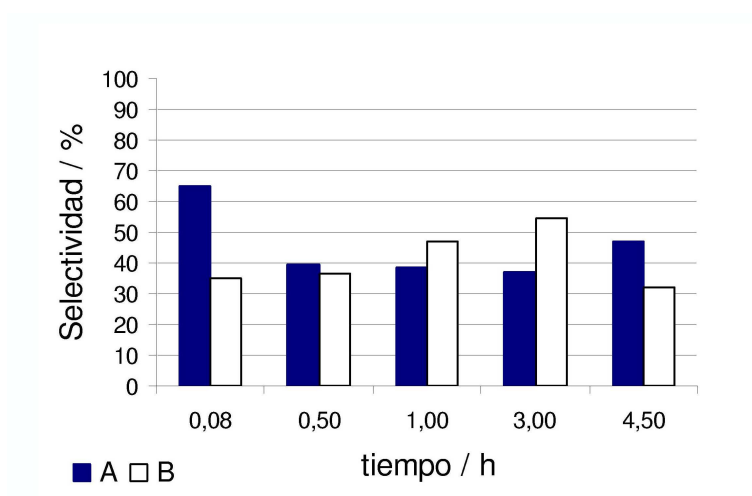


Figura 6.9. Selectividad vs. tiempo hacia productos con MEK/canfolenal = 5

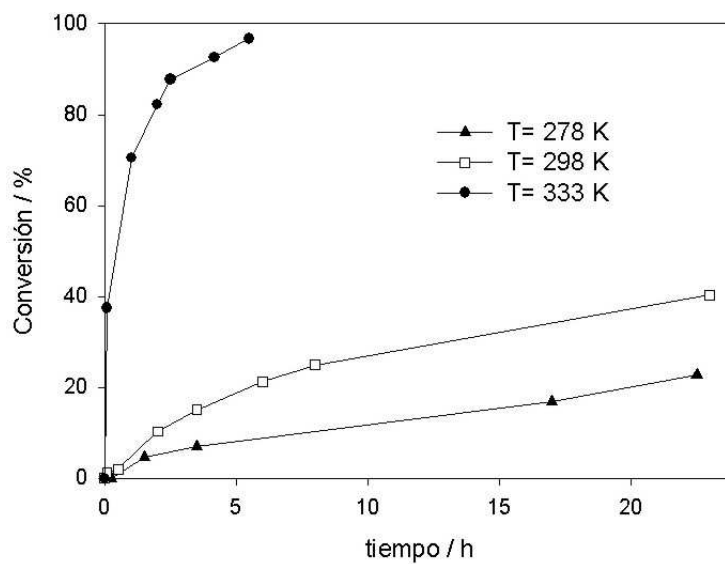
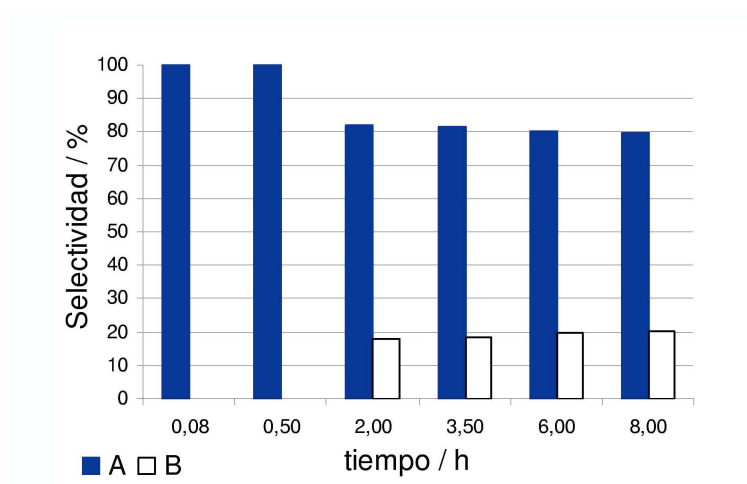


Figura 6.10. Influencia de la temperatura en la condensación MEK-canfolenal

cado **A** fue de un 80 % aproximadamente. Esto significa que el canfolenal reacciona de forma más preferencial con el grupo metileno más reactivo de la MEK que con el metil menos reactivo. Si la reacción se realiza a temperaturas bajas, la producción de **A** está favorecida respecto a **B**.



**Figura 6.11.** Selectividad vs. tiempo hacia productos a  $T = 298 K$

A bajas temperaturas, la formación del carbanión en el grupo metileno, lo cual genera el enolato más sustituido, está termodinámicamente controlada por la regla de Saytzeff, produciendo **A** como principal producto (189). Cuando la temperatura aumenta, la formación del carbanión sobre el grupo metilo está controlada cinéticamente, y en ese caso, favorece también la formación del isómero **B**.

### 6.3 Conclusiones

Las hidrotalcitas de Mg-Al activadas son catalizadores eficientes en la reacción de condensación aldólica entre canfolenal y MEK. La muestra sintetizada es inactiva, contrariamente a lo que ocurre con el sólido obtenido por descomposición térmica, y particularmente, por rehidratación en fase líquida, usando agitación mecánica elevada o ultrasonidos.

Las muestras rehidratadas consisten en nanoláminas muy finas, con una

elevada cantidad de centros básicos accesibles, que son activos en este tipo de reacción. Los resultados obtenidos en esta reacción confirman la elevada actividad de los grupos hidroxilos de Brønsted, presentes en las muestras rehidratadas, comparado con los grupos  $O^{2-}$ , presentes en el material calcinado.

La formación preferencial de un isómero puede obtenerse considerando la competencia entre la cinética y la termodinámica del proceso. La formación del carbanión más reactivo en el grupo metileno, el cual genera el isómero ramificado **A**, está favorecida cuando la reacción se lleva a cabo a bajas temperaturas.

Este capítulo ilustra, por los resultados obtenidos en la reacción de condensación de canfolenal y MEK, la importancia del estudio de optimización de los catalizadores de tipo hidrotalcita, efectuado en capítulos precedentes. En efecto, se ha mostrado que el proceso de rehidratación en fase líquida y bajo ultrasonidos conduce a catalizadores básicos de tipo Brønsted, susceptibles de sustituir a las bases líquidas, en reacciones de condensación. El caso de la reacción entre canfolenal y la MEK muestra que estos catalizadores pueden ser utilizados ciertamente en procesos industriales, satisfaciendo las normativas ambientales requeridas.



*Parte II*

*LÍQUIDOS IÓNICOS BÁSICOS*



## *Capítulo 7*

# *Líquidos iónicos (LI)*

### *7.1 Introducción*

Actualmente es un reto importante encontrar nuevos sólidos con carácter básico, que sean capaces de llevar a cabo distintas reacciones de condensación. En los últimos años, diferentes sólidos básicos se han situado en el foco de mira de una gran variedad de reacciones, debido a las numerosas ventajas que aportan como catalizadores básicos heterogéneos (ver §1).

En este capítulo se describe la aproximación que hemos desarrollado, para obtener un nuevo tipo de catalizador básico, con la finalidad de cubrir una mayor gama de propiedades. Para ello, se han utilizado los líquidos iónicos, más bien conocidos por sus aplicaciones como solventes. Una de las originalidades de este trabajo de tesis consiste en soportar estos compuestos a fin de obtener catalizadores básicos heterogéneos. Esto nos conduce, en un primer momento, a visualizar los antecedentes bibliográficos de los líquidos iónicos.

Recientes estudios sobre los líquidos iónicos han generado un amplio número de trabajos en distintos campos. En general, han surgido como medios de reacción alternativos, aplicados a distintas reacciones orgánicas (12; 190; 191), tales como las reacciones catalizadas por metales de transición (11), hidrogenación, hidroformilación, dimerización y oligomerización de olefinas, alcoxicarbonilación, reacciones de Heck (192), epoxidación (193), Diels-Alder (194) y biocatálisis. A continuación se detalla la definición de

líquido iónico, así como los estudios más relevantes realizados hasta el momento para este tipo de compuestos.

### 7.1.1 *Definición de líquido iónico*

Los líquidos iónicos se definen como sales que funden a temperatura igual o inferior a los 373 K, para generar líquidos formados únicamente por cationes y aniones. En algunos casos, los líquidos iónicos son líquidos a temperatura ambiente. Este tipo de compuestos presentan ventajas respecto a las sales que funden a elevada temperatura, en términos de facilidad de manejo. Por ejemplo, el NaCl fundido (p.f. 1073 K) es un líquido iónico, pero una solución de NaCl en agua, es una solución iónica. Por tanto, el término de líquido iónico implica a un material que es un fluido a temperatura ambiente o cercana a ella, con una baja viscosidad y de fácil manejo. En general, un líquido iónico es un compuesto que presenta propiedades bien atractivas para ser utilizado como solvente. De hecho, cada vez más, los líquidos iónicos se presentan como sustitutos de los solventes orgánicos tradicionales en reacciones químicas (190; 195–198).

Los líquidos iónicos presentan una amplia relación de propiedades químicas y físicas que los hacen útiles para las diversas aplicaciones que presentan, principalmente como solventes en catálisis homogénea (192; 199). Están formados por cationes orgánicos y aniones orgánicos o inorgánicos. Las sales resultantes son no volátiles, estables y su miscibilidad puede alterarse variando la longitud de la cadena alquílica del catión, o la naturaleza del anión. Los cationes orgánicos son los responsables del bajo punto de fusión de las sales finales. Para su posterior aplicación como solventes en reacciones catalíticas, una de las propiedades requeridas es su habilidad en la coordinación, y la reactividad del solvente hacia el catalizador. La coordinación depende esencialmente de la naturaleza de los aniones (tamaño y carga). Las características principales de los líquidos iónicos se detallan a continuación, aunque algunas de ellas se han ido enumerando previamente.

- a) Son buenos solventes de un amplio rango de compuestos orgánicos e inorgánicos.
- b) Están formados por iones de pobre coordinación, y por tanto, suelen ser altamente polares.

- c) Son inmiscibles en una gran cantidad de solventes orgánicos, y proporcionan una alternativa no acuosa y polar en sistemas de dos fases. En general, presentan densidades superiores a 1.
- d) No son volátiles y por tanto, no se evaporan, pudiéndose utilizar en sistemas de alto vacío.
- e) Acidez de Lewis controlable.
- f) Estabilidad hacia distintos compuestos orgánicos.

### 7.1.2 Antecedentes

Los líquidos iónicos no son nuevos; algunos de ellos se conocen desde hace muchos años, como es el caso de la sal de nitrato de etilamonio  $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ , cuyo punto de fusión es de 285 K, y fue descubierta en 1914 (200). En los años 40, las sales de cloroaluminato de n-alquilpiridinio se estudiaron como electrolitos en baterías y en celdas fotoelectroquímicas. En los años 60 y en los años que siguieron, aunque la mayor parte de trabajos sobre sales fundidas incluyeron el uso del nitrato de etilamonio, destacó una gran cantidad de trabajos por el uso de sales fundidas como solventes en reacciones orgánicas (190). Posteriormente, a finales de los 70 fueron reestudiadas por diversos grupos, las mezclas de  $\text{AlCl}_3$  y cloruros de alquilpiridinio, que configuran una gran parte de las sales fundidas a temperatura ambiente. Una característica importante de las mismas sales es su amplio rango de acidez de Lewis (201).

Las sales de cloruro de 1,3-dialquilimidazolio, también denominadas MeEtImCl, se revelaron como candidatas atractivas hacia las propiedades físicas y electroquímicas buscadas, además de su facilidad de preparación. De este tipo de compuestos se han publicado varios trabajos donde se detallan las propiedades físicas: conductividad, viscosidad, densidad, etc., así como su comportamiento como sales fundidas, (202; 203). Hacia 1992 se estudiaron los mismos compuestos, usando  $[\text{BF}_4]^-$  y  $[\text{PF}_6]^-$  como aniones de compensación, en lugar de  $\text{Cl}^-$ , siendo eficaces como solventes de complejos de metales de transición, y con facilidad para ser reciclados. A lo largo de los años, se han usado como solventes y catalizadores ácidos en reacciones de formación de enlaces C-C (204), como es el caso de las adiciones

de Michael (205), condensaciones de Knoevenagel (206) o condensaciones aldólicas (207). En todos estos casos, los líquidos iónicos han resultado ser solventes eficaces para obtener buenos resultados en las reacciones mencionadas, o incluso, como catalizadores ácidos.

El principal inconveniente de usar líquidos iónicos basados en sales de imidazolio consiste en su elevado coste; los líquidos iónicos basados en cloroaluminatos tienen el problema adicional de su poca tolerancia a la humedad, siendo necesario el uso de técnicas Schlenk y de campanas inertes, para su preparación e investigación (190). Esto puede resolverse usando sales de amonio, las cuales resultan más económicas, así como metales menos reactivos, en lugar del aluminio.

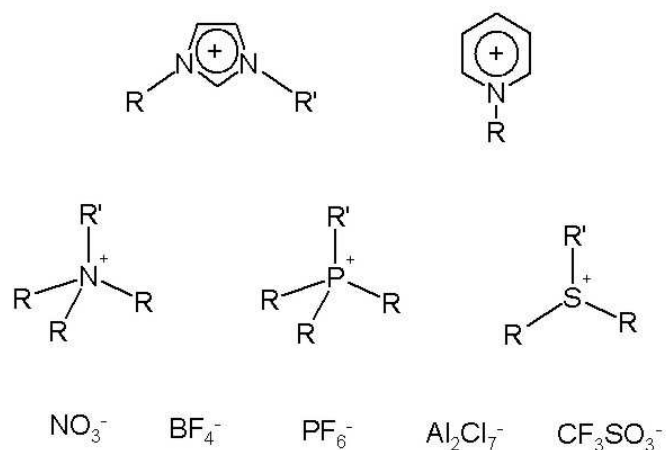
Desde entonces, el número de líquidos iónicos se ha expandido enormemente, aplicándose en distintos campos, a parte de la catálisis bifásica y de la síntesis orgánica.

El progreso en el uso de líquidos iónicos se ha detallado en diversos trabajos en la literatura, que tratan de revisar sus aspectos más importantes, así como las aplicaciones potenciales como solventes en síntesis y en catálisis (11; 12; 190; 191; 199; 208; 209).

Durante mucho tiempo se ha observado que los líquidos iónicos proporcionan un amplio rango de solventes útiles en química sintética. Sin embargo, es en los últimos años en los que han aparecido un gran número de publicaciones en este ámbito. Cabe destacar que el 2005, dado el enorme interés suscitado por este tipo de compuestos, ha sido el primer año en organizarse el Congreso Internacional de Líquidos Iónicos. En los últimos años se ha generalizado el objetivo de soportar catalizadores homogéneos en líquidos iónicos (210; 211), habitualmente metales de transición (212). En otros casos también se ha logrado usar un catalizador soportado, en presencia de un líquido iónico. Es el caso de la N-metilaminopropilamina unida a una sílica amorfa, en presencia del líquido iónico [bmim]PF<sub>6</sub> (hexafluorofosfato de butilmetilimidazolio), en la reacción de auto-condensación de aldehídos (207). Con este sistema, se consigue una elevada actividad, pudiéndose reciclar varias veces.

## 7.1.3 Tipos de líquidos iónicos

Los líquidos iónicos más comunes son los derivados de las sales de imidazolio o piridinio, aunque los compuestos de fosfonio o tetraalquilamonio pueden emplearse con el mismo propósito. Los aniones más comunes son el  $[\text{PF}_6]^-$  o el  $[\text{BF}_4]^-$ . La figura 7.1 muestra los cationes orgánicos y aniones de los líquidos iónicos más empleados.



**Figura 7.1.** Cationes y aniones usuales en líquidos iónicos.

La mayoría de líquidos iónicos presentan densidades de hasta  $1 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$  y son bastante viscosos, lo que permite una eficiente separación. Son poco miscibles en compuestos orgánicos apolares y presentan estabilidad térmica y química. Algunos estudios demuestran que las sales de amonio cuaternarias pueden usarse como líquidos iónicos con acidez de Lewis (213). Así, Abbott *et al.* investigaron los parámetros necesarios para que una sal fuera líquida a temperaturas cercanas a la ambiental, mezclando una gran variedad de sales de amonio con  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M}=\text{Zn}, \text{Sn}$ ), en una relación molar 1:2. Así, pudieron comprobar que los compuestos simétricos, del tipo  $\text{H}_4\text{NCl}$  o  $\text{Me}_4\text{NCl}$  no llegan a formar un líquido por debajo de los 473 K, mientras que con cadenas más largas como en el caso del  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , se consigue rebajar su punto de fusión hacia 363 K. La reducción de simetría en líquidos iónicos basados en cationes imidazolio conduce a menores puntos de fusión. Por ello, los autores del mismo trabajo examinaron cationes con la fórmula

general  $\text{Me}_3\text{NR}^+$ . Además, la incorporación de grupos etilo funcionalizados en el propio catión, del tipo  $\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{Y}^+$ , siendo  $\text{Y} = \text{OH}$  o  $\text{Cl}$ , reduce incluso de forma más considerable el punto de fusión, hacia valores de 296-298 K. Los líquidos iónicos creados mediante estas consideraciones son viscosos e higroscópicos, pero se pueden preparar y almacenar sin necesidad de equipos especiales.

Una de las moléculas empleadas, que presenta un bajo punto de fusión, es el cloruro de colina  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}$  (cloruro de 2-hidroxietil trimetilamonio). Calentar mezclas de cloruro de colina y  $\text{ZnCl}_2$  en proporciones entre 1:1 y 1:3, genera líquidos iónicos incoloros, cuyos puntos de fusión varían entre 338 K (1:1), 298 K (1:2) y 318 K (1:3). Las ventajas de utilizar este tipo de líquidos iónicos es la facilidad de preparación y su acidez modulable, variando el cloruro de metal utilizado (Zn o Sn). Esto permite su utilización como catalizadores ácidos de Lewis en reacciones Diels-Alder (213). Además, el cloruro de colina es una sal de amonio cuaternaria relativamente económica.

La molécula de cloruro de colina ha sido estudiada por sus propiedades de formación de líquidos iónicos, y por su aplicación mayoritaria como solvente, cuando se encuentra en mezclas con  $\text{ZnCl}_2$  (214). Calderón *et al.* utilizaron también la mezcla consistente en el cloruro de colina: $2\text{ZnCl}_2$ , en la reacción de Fischer de alquilmetilcetonas (215).

La mayoría de trabajos en este ámbito se han centrado en las reacciones catalizadas por ácidos de Lewis o bien por metales nobles. En comparación, pocos trabajos inciden en la catálisis básica mediante líquidos iónicos, aunque recientemente están acogiendo un interés creciente. Estas aplicaciones están limitadas a la O-alkilación de fenol (216), a la condensación de benzoína (217), y más recientemente, a la anelación de Robinson y condensación de Knoevenagel (218). En este último caso, se utiliza glicina o etilamonio como base, en presencia de líquidos iónicos del tipo [bmim] (218). Formentín *et al.* (219) llevaron a cabo reacciones Knoevenagel y Claisen-Schmidt utilizando el hidróxido de metal alcalino como base y líquidos iónicos de tipo imidazolio, como solvente. Por lo que se refiere a reacciones de condensación aldólica, se han publicado resultados de la

auto-condensación de propanal, para la producción de 2-metil-2-pentenal. En este caso, también se utiliza como solvente el líquido iónico [bmim], ya sea con anión  $\text{BF}_4^-$  o  $\text{PF}_6^-$ , y una solución al 4 % de NaOH como catalizador (220; 221). Las reacciones estudiadas mostraron conversiones cuantitativas a las 3 h de reacción. Los productos pueden separarse mediante destilación, pero los autores observan una importante caída de la actividad debido a la acumulación de productos más pesados en el líquido iónico.

Hamaya *et al.* realizaron la auto-condensación de aldehídos  $\text{R-CH}_2\text{CHO}$  hacia enales, utilizando el líquido iónico [bmim] $\text{PF}_6$  y una amina secundaria heterogeneizada en sílica como catalizador. El líquido iónico presenta un efecto acelerador de la actividad, superior a la utilización de otros solventes orgánicos ordinarios como el acetonitrilo, y además, permite la reutilización del catalizador (207).

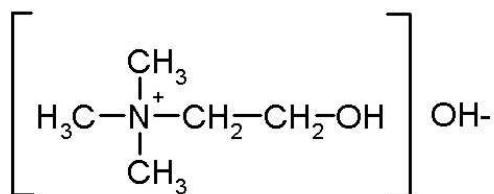
#### 7.1.4 Derivados de colina

Considerando los antecedentes encontrados en la literatura, la idea consistió en intentar aportar un catalizador basado en un líquido iónico, cuya función fuera la de catalizador. Puesto que la mayor parte de líquidos iónicos se han utilizado únicamente como solventes, fue pues particularmente interesante sintetizar un líquido iónico con propiedades básicas. Se escogió como material interesante para este objetivo, la molécula de colina, debido a varias razones. En primer lugar es un compuesto comercial, económicamente asequible. Por otro lado, se conoce por los antecedentes encontrados, que cuando el cloruro de colina se encuentra como mezcla junto a compuestos del tipo  $\text{ZnCl}_2$ , forma líquidos iónicos. Inicialmente se pensó en la molécula utilizada en la literatura (214), el cloruro de 2-hidroxietil trimetilamonio (cloruro de colina), aunque la presencia de centros básicos sólo podía generarse, cuando el anión de compensación del grupo amonio fuera un hidróxido.

Además, para proporcionar un catalizador heterogéneo, hábil para llevar a cabo reacciones de condensación y superar las ventajas que supone trabajar con un catalizador homogéneo, se decidió soportar la molécula de Hidróxido de Colina en distintos sólidos:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , SBA-16, hidrotalcita, MgO o CaO. Esta gama de materiales fue escogida para obtener nuevos

catalizadores básicos heterogéneos, que pudieran ser reciclados fácilmente. Los resultados de actividad catalítica de los mismos fueron comparados con resultados obtenidos por métodos convencionales homogéneos y con otros catalizadores conocidos, como las hidrotalcitas rehidratadas.

En la actualidad, la industria alimentaria y de cosméticos ha aumentado su interés en la molécula de colina, para producir agentes tensioactivos menos nocivos (222). La colina presenta una baja toxicidad. Así por ejemplo, el cloruro de colina presenta un valor de toxicidad LD50 de 3-6 g/Kg, administrando estas dosis oralmente en ratones (223). La molécula de colina, se puede visualizar en la figura 7.2.



**Figura 7.2.** Molécula de hidróxido de colina.

## 7.2 *Objetivos Parte II*

El principal objetivo de la segunda parte de este trabajo, consiste en el estudio sistemático de los materiales sintetizados a partir de la molécula de colina, impregnada en distintos soportes: MgO, hidrotalcita,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SBA-16. A partir de estos sólidos básicos generados, se ha planteado la caracterización de los mismos y su posterior aplicación en reacciones de condensación. Así, se puede comparar de forma bien justificada, la actividad obtenida mediante este tipo de materiales, con los estudiados en la parte I de esta tesis.

En primer lugar, la primera aplicación de estos sólidos básicos ha considerado la bien conocida condensación aldólica entre citral y cetonas, para la obtención de pseudoiononas. Se han aplicado también a la autocondensación de acetona y la condensación de benzaldehído y acetona.

Por otro lado, se ha ejemplificado la condensación entre benzaldehído e hidroxiacetofenona, para producir moléculas más voluminosas denominadas hidroxichalconas, las cuales son precursoras de las flavanonas (compuestos utilizados en la industria farmacéutica o como fotoprotectores). La correlación de los datos de actividad con las propiedades básicas de los catalizadores es otra de las finalidades que se persiguen.

Los resultados preliminares obtenidos empleando estos sólidos básicos permiten aportar nuevas perspectivas en cuanto a la obtención de materiales más activos, y por tanto, ampliar las posibilidades referentes a reacciones de formación de enlaces C-C, en particular, o en general, en reacciones que requieran un medio básico fuerte.



## *Capítulo 8*

# *Síntesis y Caracterización de LI soportados*

El estudio realizado incluye tanto el uso de la molécula de colina en las distintas reacciones de formación de enlaces C-C, como de la colina heterogeneizada en distintos soportes. En este capítulo se detalla la metodología empleada en la síntesis de estos materiales, así como la descripción de su nomenclatura. La caracterización de los materiales mediante distintas técnicas también se incorpora en secciones posteriores.

### *8.1 Síntesis de materiales*

La molécula de hidróxido de colina es de origen comercial, proporcionada por Aldrich, con una composición al 50 % en peso en agua. Debido a su fuerte carácter básico ( $pK_a = 5.06$ ) (224), y para evitar la presencia de  $CO_2$ , el envase se mantuvo cerrado con un séptum en atmósfera inerte. La extracción de las cantidades necesarias de colina se realizó mediante una jeringa.

Por sus propiedades básicas, la colina se utilizó en algunos casos, directamente como catalizador de las reacciones de condensación. Este compuesto es soluble en agua, lo que favorece la separación de fases en reacciones en las que habitualmente se emplean solventes o compuestos no solubles en soluciones acuosas. Esto permite la reutilización del catalizador, ya que la separación puede efectuarse simplemente por decantación.

### 8.1.1 Preparación de LI soportados

Los soportes utilizados en este trabajo son mayoritariamente sólidos comerciales o bien sintetizados en el laboratorio, como es el caso de la hidrotalcita, todos ellos con un distinto rango de basicidad. La idea consistió en intentar correlacionar las propiedades básicas con la actividad catalítica obtenida, en presencia de colina heterogeneizada en los distintos materiales. Los soportes empleados en este trabajo fueron los siguientes:

- MgO
- CaO
- Hidrotalcita Mg/Al=3 (HT)
- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- SBA-16

El objetivo consistió en obtener materiales con un diferente grado de dispersión de la fase activa, en este caso, la molécula de colina, así como diferentes morfologías y propiedades básicas en los sólidos finales. En la tabla 8.1 se encuentran los catalizadores sintetizados y la denominación que reciben.

**Tabla 8.1.** Catalizadores del tipo colina/soporte.

Denominación	Soporte	T calcinación / K	Cantidad colina/ml	Cantidad colina / mmol OH <sup>-</sup>
CHCaO4.4	CaO	573	0.5	4.43
CHMgO4.4	MgO	573	0.5	4.43
CHMgO2.2	MgO	573	0.25	2.21
CHMgO1.1	MgO	573	0.125	1.11
CHHT4.4	HT <sup>[a]</sup>	723	0.5	4.43
CHHT2.2	HT	723	0.25	2.21
CHHT1.1	HT	723	0.125	1.11
CHAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.4	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	573	0.5	4.43
CHSBA4.4	SBA-16 <sup>[b]</sup>	823	0.5	4.43

<sup>[a]</sup> Preparación según §4.1.1. <sup>[b]</sup> Preparación según (225)

Todos los sólidos, previa calcinación a 573 K (723 K en el caso de la hidrotalcita, o 823 K en la SBA-16), fueron impregnados mediante una solución de hidróxido de colina (CH) en metanol, y bajo atmósfera inerte. El método empleado consistió en la introducción de la cantidad de colina deseada en 25 ml de metanol, en un matraz adaptado a una entrada de Ar. Previa adición de 1 g del soporte, la mezcla se agitó durante 0.25 h y se evaporó el solvente (metanol) mediante bomba de vacío, hasta obtener el sólido final seco. Los materiales así sintetizados fueron almacenados en atmósfera inerte de Ar, y utilizados posteriormente en las reacciones de condensación sin ningún pretratamiento previo.

## 8.2 *Caracterización de LI soportados*

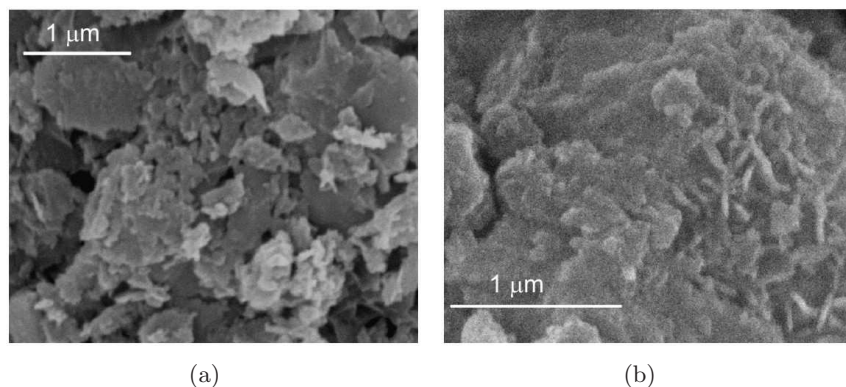
Para obtener información textural de los materiales, así como de las propiedades básicas que puede aportar la molécula de colina en el sólido, se llevaron a cabo distintas caracterizaciones mediante algunas de las técnicas habituales. Se hizo especial inciso en cuanto a las propiedades básicas de los sólidos generados, para obtener una escala de basicidad de los mismos. Por otro lado, como se desarrollará en el capítulo 9, la actividad catalítica es también una medida de la basicidad de los materiales, por comparación de los mismos en distintas reacciones de condensación. En esta sección se detallan los principales resultados obtenidos, referentes a basicidad y morfología. Para ello, se emplearon técnicas de medida de la basicidad, de forma cualitativa, mediante el método de los indicadores coloreados, así como mediante el uso de análisis FT-IR, previa adsorción de moléculas sonda. En cuanto a las propiedades texturales, se realizaron algunas micrografías SEM de los sólidos impregnados.

### 8.2.1 *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

Cada uno de los sólidos impregnados con colina fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido, obteniéndose las micrografías que se muestran a continuación.

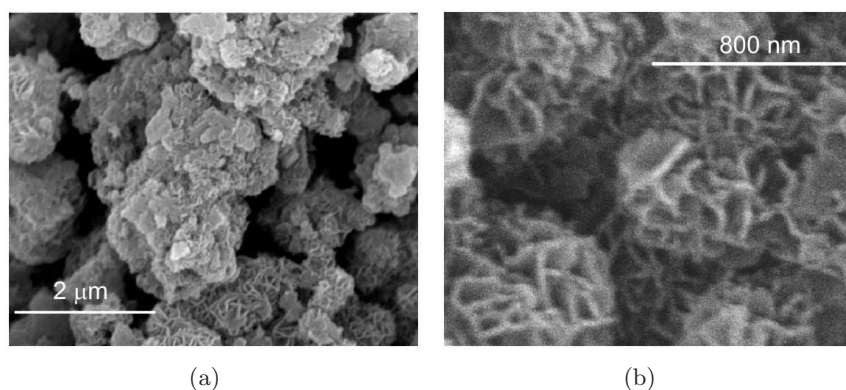
La morfología obtenida en todas las muestras es muy diferente, hecho que se puede observar inicialmente en la figura 8.1 para las muestras CHMgO<sub>4.4</sub> y CHAl<sub>2</sub>O<sub>3.4</sub>. En ambos casos, la morfología no es uniforme.

El recubrimiento de colina generado en la superficie de los sólidos permite observar las irregularidades de la superficie, así como la distinta dispersión en ambos sólidos.



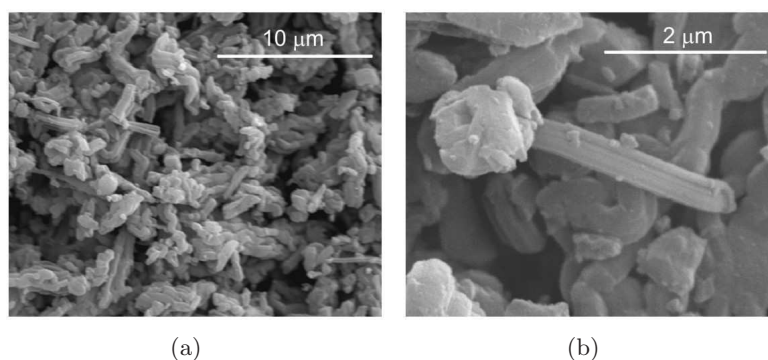
**Figura 8.1.** Imágenes SEM de (a)  $CHMgO_{4.4}$ , (b)  $CHAl_2O_{34.4}$ .

En la figura 8.2 se muestran las micrografías de la HT impregnada con colina, a bajos y altos aumentos, donde se puede observar la estructura típica laminar de este material. Cabe destacar, que después de la adición de colina, el sólido final parece presentar la misma morfología que tenía previamente a la impregnación. Véase para ello, la figura 4.10 de la parte I (§4.2.5).



**Figura 8.2.** Imágenes SEM de  $CHHT_{4.4}$  (a) Bajos aumentos, (b) Altos aumentos.

En el material CHSBA<sub>4.4</sub>, se observa una morfología irregular, con partículas más grandes que en los casos anteriores (ver figura 8.3).



**Figura 8.3.** Imágenes SEM de CHSBA4.4 (a) Bajos aumentos, (b) Altos aumentos.

### 8.2.2 Método de los indicadores coloreados

Para determinar la fuerza básica de los distintos materiales sintetizados, se empleó el método de los indicadores coloreados con distinto  $pK_a$  (80). Los resultados se muestran en la tabla 8.2.

**Tabla 8.2.** Propiedades básicas de colina, soportes y colina heterogeneizada (226).

Catalizador	Función Hammett ( $H_0$ ) <sup>[a]</sup>					
	7.2	9.3	15	17.2	18.4	26.5
Colina	○	○	○	×	×	×
MgO	○	○	○	○	×	×
CaO	○	○	○	○	×	×
HT-c	○	○	○	×	×	×
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	○	×	×	×	×	×
CHSBA4.4	○	○	×	×	×	×
CHAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.4	○	○	×	×	×	×
CHHT4.4	○	○	○	○	×	×
CHMgO4.4	○	○	○	○	○	×
CHMgO1.1	○	○	○	○	○	×
CHCaO4.4	○	○	○	○	○	×

○ cambio color, × no hay cambio.

De forma cualitativa, el procedimiento consistió en la mezcla de 0.1 g del sólido, en un tubo de ensayo con 2 ml de tolueno, que contenía previamente 0.2 mg del indicador (ver §3.1.4.2). La mezcla se agitó vigorosamente y se observaron los cambios de color entre las formas ácidas y básicas del indicador. En todos los casos se han comparado los soportes y los mismos materiales con colina impregnada. Esto ha permitido detectar si el soporte puede influenciar en la basicidad final del material sintetizado. En general, la basicidad es más elevada sea cual sea el soporte, después de la impregnación con colina.

Las propiedades básicas determinadas por este método demuestran que tanto los soportes MgO y CaO, con una misma cantidad de colina, presentan centros básicos en el rango ( $7.2 < \text{pK}_a \leq 26.5$ ). Esto implica la presencia de centros básicos más fuertes en los soportes cuya basicidad es mayor. Di Cosimo *et al.* realizaron experimentos similares en MgO puro o HT, calcinados a 673 K y determinaron la basicidad mediante el mismo método (164). Sus resultados demuestran que el MgO puro, presenta centros básicos en el rango ( $4.5 < \text{pK}_a < 18.4$ ), de forma similar a los resultados obtenidos en nuestro caso, cuando el sólido contiene colina. Además, concluyen que MgO presenta centros básicos más fuertes que los existentes en HT, cuyo rango se centra entre ( $4.5 < \text{pK}_a < 9.3$ ). Este último resultado difiere del obtenido en nuestro caso, para la misma muestra en la tabla 8.2, debido a la distinta temperatura de calcinación. En  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , únicamente existen centros básicos débiles, y la adición de colina aumenta poco significativamente la basicidad ( $7.2 < \text{pK}_a < 15$ ).

### 8.2.3 FT-IR

Los sólidos sintetizados fueron analizados mediante FT-IR para detectar la presencia de colina en los distintos soportes. A modo comparativo, se obtuvo el espectro IR existente en la base de datos <sup>1</sup>, donde se presentan las bandas principales<sup>2</sup> (figura 8.4).

En la figura 8.5 se observa el espectro IR de KBr impregnado con un 5 % de colina. La idea consistió en determinar las bandas propias de la co-

<sup>1</sup><http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>

<sup>2</sup><http://chemeth.chemexper.com>

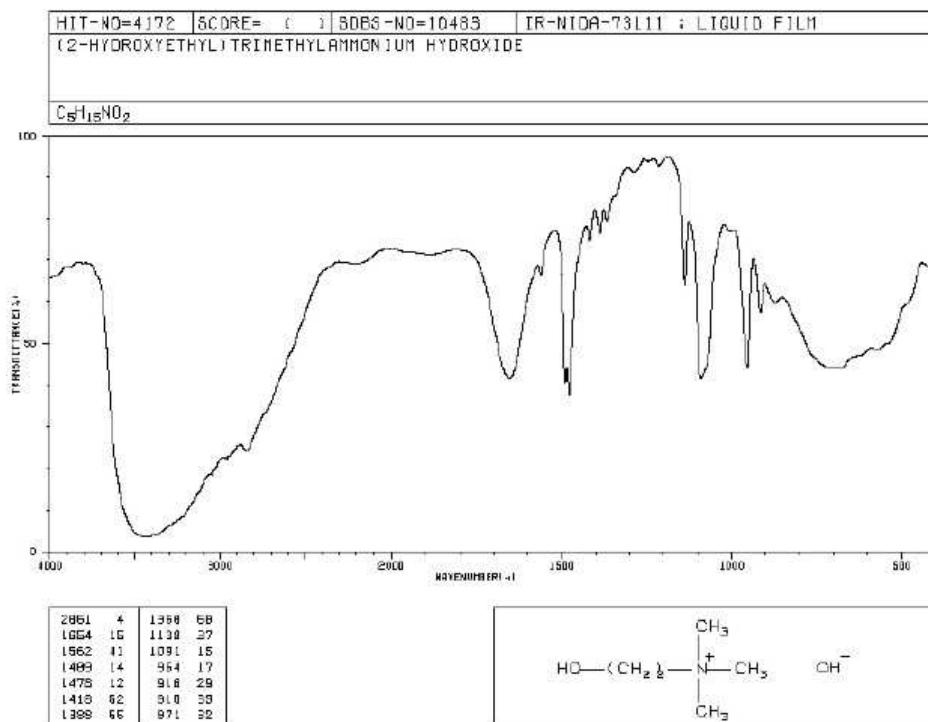


Figura 8.4. IR de Colina.

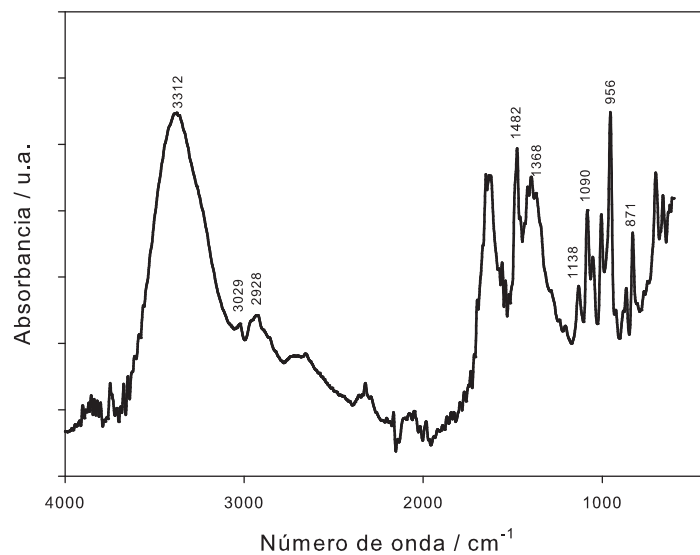


Figura 8.5. Espectro KBr impregnado en colina.

lina, sin utilizar ningún soporte, únicamente con el propio blanco de KBr. A modo de ejemplo, en la figura 8.6 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido en la muestra CHMgO4.4, así como la descomposición de la misma muestra a temperaturas crecientes, desde temperatura ambiente hasta los 573 K.

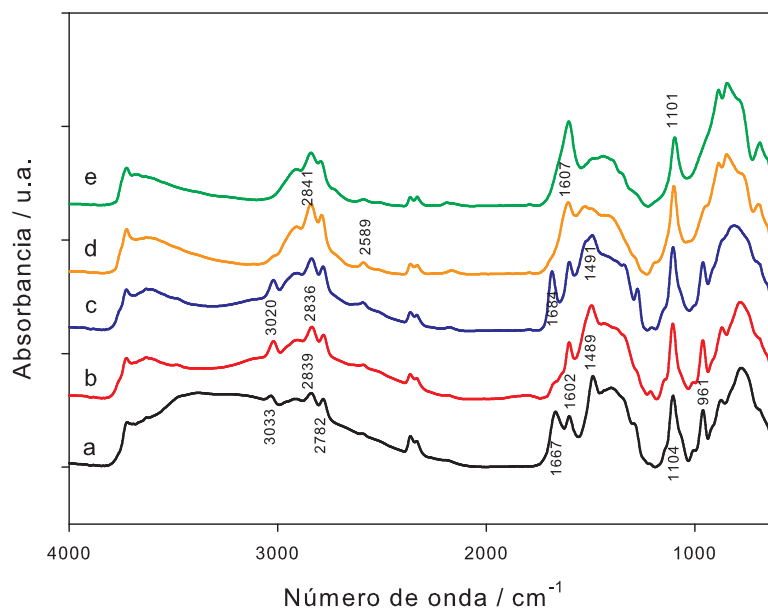
En la tabla 8.3 se muestra la asignación de cada una de las bandas detectadas en la molécula de colina (227), así como la comparación de las bandas obtenidas en el espectro IR de la muestra CHMgO4.4, obtenido a temperatura ambiente (figura 8.6).

**Tabla 8.3.** *Asignación de picos observados en el IR de CH y comparación con CHMgO4.4.*

Bandas CH /cm <sup>-1</sup>	Asignación	CHMgO4.4 / cm <sup>-1</sup>
956	Tensión $\nu_{asim}(\text{N-C}_4)$	961
1041	Tensión $\nu_{asim}(\text{N-CH}_2\text{-CH}_2)$	1063
1090	Alcohol primario (OH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )	1104
1482	Flexión asimétrica-tijereteo CH <sub>2</sub>	1489
2582	C-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2589
2817	Tensión $\nu_{sim}(\text{CH}_2)$	2836
2896	Tensión $\nu_{sim}(\text{CH}_3)$	2908
2928	Tensión $\nu_{asim}(\text{CH}_2)$	
3029	Tensión $\nu_{asim}(\text{CH}_3)$	3033
3312	OH	

Los resultados demuestran que en el material CHMgO4.4 aparecen bandas de colina que presentan las mismas vibraciones que las correspondientes en la molécula no soportada (CH). Sin embargo, todas las bandas están ligeramente desplazadas hacia frecuencias más altas, debido a la interacción de la colina con el soporte.

Para poder realizar medidas de basicidad en todos los sólidos, se consideró la posibilidad de adsorber una molécula sonda, como es el nitrometano (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>), de la misma forma como se realizó en la sección §5.1 para el caso de hidrotalcitas.

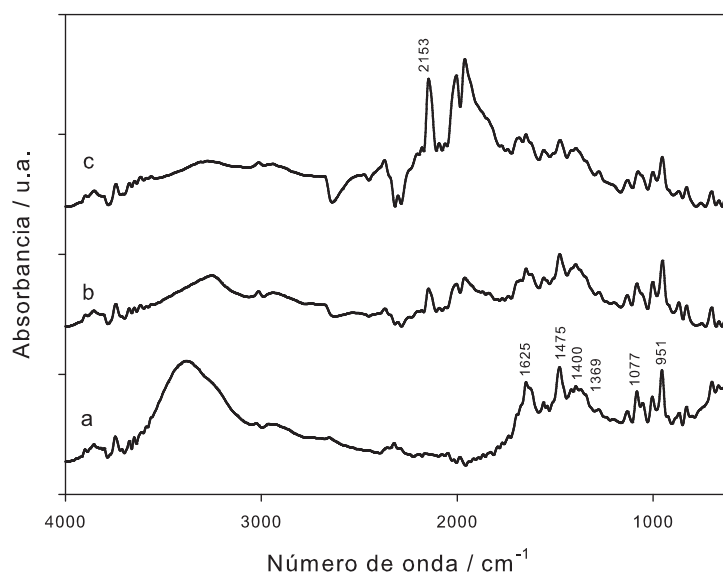


**Figura 8.6.** Espectro de infrarrojo de  $CHMgO_{4.4}$ : (a) 298 K; (b) 323 K; (c) 373 K; (d) 473 K; (e) 573 K.

### 8.2.3.1 Adsorción de $CH_3NO_2$

El nitrometano ( $CH_3NO_2$ ) puede utilizarse como molécula sonda para estudiar las propiedades ácido-básicas de los sólidos. El  $CH_3NO_2$  adsorbido en sólidos básicos muestra la formación de distintas especies fuertemente influenciadas por la naturaleza de la superficie. Para estudiar la basicidad de la colina soportada, en comparación con el óxido mixto HT-c y los óxidos MgO y  $Al_2O_3$ , se llevaron a cabo experimentos de adsorción *in situ* de  $CH_3NO_2$ .

El modo de operación (ver §5.1.4.1) consistió en la introducción de un flujo de Ar de  $5 \text{ cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{min}^{-1}$ , a través de un saturador que contenía nitrometano, hacia la celda DRIFT, donde se encontraban las muestras (utilizando siempre la misma cantidad en todas ellas). Posteriormente, el exceso de nitrometano se eliminó por evacuación a temperatura ambiente durante 1 h. Las muestras de colina soportadas no fueron pretratadas anteriormente a la introducción de  $CH_3NO_2$ , para no alterar la interacción colina-soporte con la temperatura.



**Figura 8.7.** *Descomposición de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en KBr+colina: (a) introducción y evacuación a 298 K; (b) evacuación durante 30 min a 373 K; (c) evacuación a 448 K.*

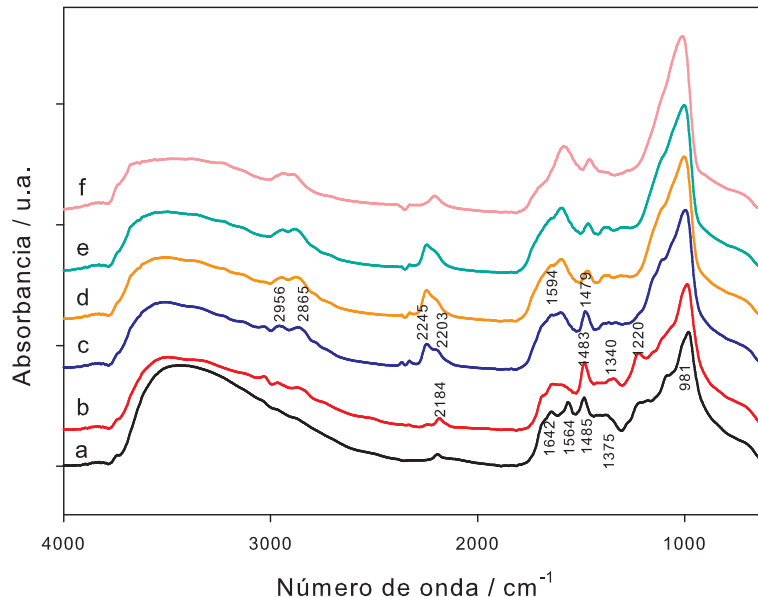
La descomposición de nitrometano adsorbido, a temperaturas entre 473 y 673 K, genera especies de ácido isocianico (81). Estas especies adsorbidas muestran bandas características en el infrarrojo, en el rango  $2200\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ , cuyas frecuencias dependen de la naturaleza del sólido, y de la fuerza de los centros básicos. Considerando este aspecto, se realizó la adsorción de nitrometano en algunas de las muestras con una cantidad determinada de colina, para posteriormente, determinar la posición de las bandas de formación de isocianato, por descomposición de nitrometano.

A modo comparativo respecto a los materiales impregnados con colina, se realizó un experimento individual, consistente en la impregnación de KBr con colina, para posteriormente, llevar a cabo la adsorción de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Con ello se pretendía determinar la basicidad de la propia colina, observando las bandas características de la formación de especies isocianato. En la figura 8.7 se presenta el espectro IR de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  de esta muestra y su descomposición térmica a temperaturas crecientes.

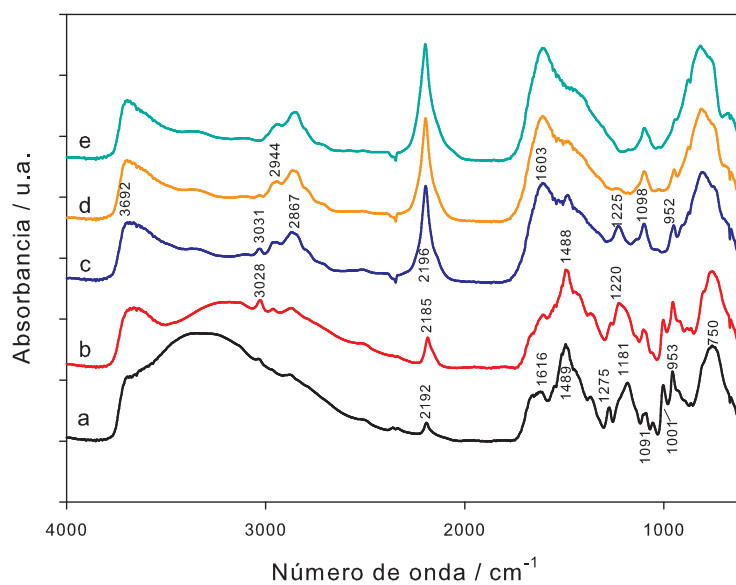
Si comparamos los datos mostrados en §5.1.4.1 con la banda obtenida

en  $2153\text{ cm}^{-1}$  (figura 8.7), en este último caso, se podría atribuir a vibraciones CN de los productos de descomposición del sólido impregnado (81; 104; 228). Los grupos CN se encuentran desplazados a menor número de onda respecto al isocianato NCO, y es probable su formación, como otros autores también observaron.

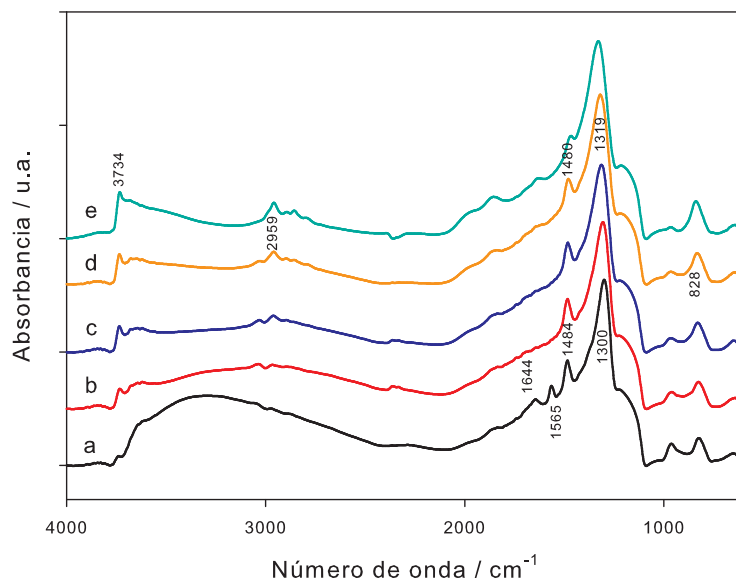
Las figuras 8.8, 8.9 y 8.10 muestran los espectros FT-IR de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  adsorbido en  $\text{CHA}_2\text{O}_3$ 4.4,  $\text{CHMgO}$ 4.4 y  $\text{CHSBA}$ 4.4, respectivamente. El nitrometano adsorbido a temperatura ambiente, lleva a la formación de distintas bandas, correspondientes a la presencia del propio  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  y del aci-anión  $\text{CH}_2\text{NO}_2^-$ . Se observa también la presencia de bandas de colina soportada en MgO, por comparación con las bandas de la molécula de colina (ver figura 8.4). Después de la evacuación a temperaturas crecientes, aparece una nueva señal hacia  $2200\text{ cm}^{-1}$ , consistente en dos picos correspondientes a la tensión asimétrica de especies aniónicas o covalentes de isocianato, respectivamente (102).



**Figura 8.8.** Espectro de infrarrojo de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en  $\text{CHA}_2\text{O}_3$ 4.4: (a) introducción y evacuación a 298 K; (b) evacuación durante 30 min a 373 K; (c) 473 K; (d) 523 K; (e) 573 K; (f) 673 K.

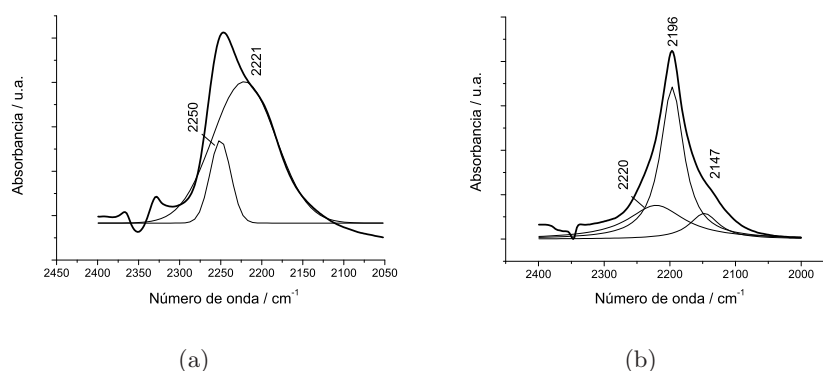


**Figura 8.9.** Espectro de infrarrojo de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en  $\text{CHMgO}_4.4$ : (a) introducción y evacuación a 298 K; (b) evacuación durante 30 min a 373 K; (c) 473 K; (d) 523 K; (e) 573 K.



**Figura 8.10.** Espectro de infrarrojo de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en  $\text{CHSBA}_4.4$ : (a) introducción y evacuación a 298 K; (b) evacuación durante 30 min a 373 K; (c) 423 K; (d) 473 K; (e) 523 K.

En la figura 8.11 se observa la ampliación de estas bandas, en las muestras  $\text{CHAl}_2\text{O}_34.4$  y  $\text{CHMgO}4.4$ , en el rango  $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ . Se observa la formación de especies isocianato paralelamente en ambas muestras, exceptuando a la muestra  $\text{CHSBA}4.4$ , en la cual no se observa ninguna de las especies previamente enumeradas. Este hecho coincide con el trabajo de (81), para muestras de tipo zeolita USY, que no muestran la formación de especies isocianato aniónicas. En la muestra  $\text{CHSBA}4.4$  no aparecen ni las bandas correspondientes a especies isocianato aniónicas ni covalentes. Por tanto, la adición de colina en SBA-16 no genera basicidad apreciable ni detectable mediante adsorción de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .



**Figura 8.11.** Rango  $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$  en (a)  $\text{CHAl}_2\text{O}_34.4$  y (b)  $\text{CHMgO}4.4$ .

La estabilidad de las especies isocianato adsorbidas y su posición en el espectro infrarrojo dependen de la naturaleza de la superficie del sólido (81). Como se puede observar en la figura 8.11, la posición de las especies isocianato aniónica y covalente, se detectan a  $2196$  y  $2220\text{ cm}^{-1}$  en  $\text{CHMgO}4.4$ , y  $2221$  y  $2250\text{ cm}^{-1}$  en  $\text{CHAl}_2\text{O}_34.4$ , respectivamente. La tabla 8.4 muestra la asignación de las bandas en ambos soportes (ver §5.1.4.1) y en las muestras que contienen colina.

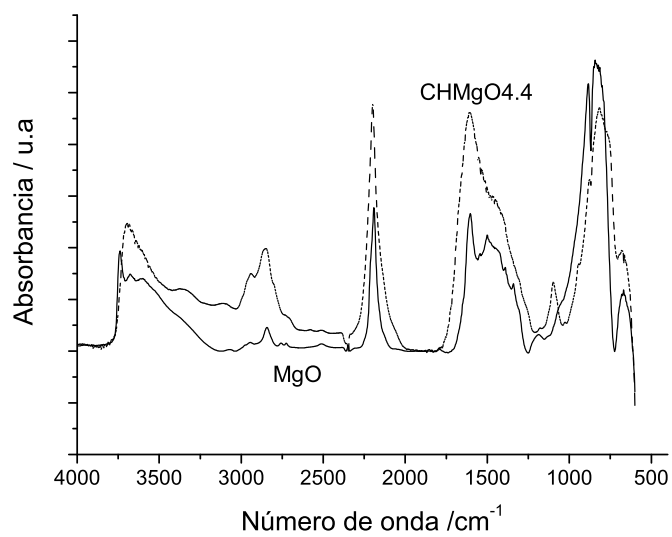
**Tabla 8.4.** Frecuencias de vibración de  $\text{NCO}^-$  y  $\text{NCO}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$\text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{CHAl}_2\text{O}_34.4$		$\text{MgO}$		$\text{CHMgO}4.4$	
$\text{NCO}^-$	$\text{NCO}$	$\text{NCO}^-$	$\text{NCO}$	$\text{NCO}^-$	$\text{NCO}$	$\text{NCO}^-$	$\text{NCO}$
2227	2270	2221	2250	2192	2213	2196	2220

La adsorción de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  pone en evidencia de nuevo, que la descomposición del mismo sobre sólidos de distinto carácter básico, conduce a la

formación de especies isocianato, con frecuencias de vibración variables. Comparando los sólidos MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observa el desplazamiento de ambas bandas a menores frecuencias cuando la basicidad del soporte aumenta. Además, en la muestra CHMgO4.4 se observa una banda a 2147 cm<sup>-1</sup> asignada provisionalmente a vibraciones CN de los productos de descomposición del sólido (81). Cuando los materiales contienen una cierta cantidad de colina, el sólido final, previa adsorción y descomposición de CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> genera el mismo tipo de especies isocianato. Sin embargo, las diferencias en las frecuencias detectadas respecto al soporte no muestran cambios significativos, contrariamente al método de los indicadores coloreados (§8.2.2). El método de los indicadores mostraba un aumento de basicidad para todos los soportes, después de la adición de colina. Únicamente la banda correspondiente a la tensión de isocianato covalente (NCO) muestra un ligero descenso en la frecuencia de la muestra CHAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>4.4 (2250 cm<sup>-1</sup>) respecto al soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual es indicativo de un aumento ligero de basicidad.

En la figura 8.12 se muestran los espectros IR de los sólidos MgO y CHMgO4.4, a la temperatura de descomposición de 573 K. Los resultados corresponden a la misma cantidad en peso de catalizador. En ella se puede apreciar que las especies formadas de isocianato son cualitativamente iguales, pero la cantidad de las mismas es mayor en la muestra CHMgO4.4. Esto implica una mayor cantidad de centros básicos debidos a la presencia de OH<sup>-</sup> de la colina en el soporte. Este hecho se pone en evidencia por la banda relativa a los grupos hidroxilo en la zona entre 3200 y 3000 cm<sup>-1</sup>. También se puede apreciar la desaparición de las bandas de OH con interacción débil y fuertemente básicos ( $\approx 3750$  cm<sup>-1</sup>) cuando se pasa de MgO a CHMgO4.4, y un desplazamiento del máximo hacia 3650 cm<sup>-1</sup>. Esto parece indicar que en la muestra CHMgO4.4 existe un mayor número de grupos hidroxilo, aunque de fuerza básica media más débil que en MgO.



**Figura 8.12.** Comparación de especies isocianato en MgO y CHMgO<sub>4.4</sub>.



## *Capítulo 9*

# *Actividad catalítica de LI soportados*

La importancia de las reacciones de condensación aldólica en la industria de aromas o fragancias se debe al continuo interés en el desarrollo de este tipo de sustancias. En este capítulo se presentan una gran variedad de reacciones entre distintos sustratos, todas ellas consistentes en la formación de enlaces C-C: condensación aldólica y condensación de Claisen-Schmidt. La mayoría de los productos obtenidos son interesantes por sus aplicaciones en farmacia o en aromas. Los sólidos preparados, así como la propia molécula de colina, fueron empleados como catalizadores de estas reacciones de condensación. Con la finalidad de comparar los requerimientos de cada una de estas reacciones, en algunos casos se compararon los resultados con soluciones acuosas de NaOH. Además, las condiciones empleadas en muchas de estas reacciones fueron similares a las llevadas a cabo usando hidrotalcitas, de manera que eso permitió comparar mejor los resultados, con los obtenidos en la Parte I de esta tesis.

### *9.1 Condiciones de operación*

Todas las reacciones de condensación se llevaron a cabo en un matraz de 100 ml, equipado con un refrigerante de reflujo y una entrada de argón, para mantener el sistema en condiciones libres de CO<sub>2</sub>. Para una reacción típica se añaden las cantidades deseadas de reactivos, y el baño se mantiene a la temperatura de reacción deseada. En general, se empleó una relación

cetona(aldehído)/sustrato = 4.4. La solución se agita a una cierta temperatura y se añade el catalizador, ya sea 0.5 ml de colina (CH) o bien colina soportada (1 g de soporte con distintas cantidades de colina) (ver §8.1.1). Para controlar el progreso de las reacciones, se realizaron extracciones a distintos tiempos y se analizaron *off-line*, mediante cromatografía de gases (CG). El detector utilizado fue de tipo FID, y la columna capilar ULTRA2 (15m\*0.32 mm\*0.25  $\mu$ m). Como patrón interno se usó tetradecano. La identificación de los productos de reacción se llevó a cabo mediante espectrometría de masas cuadrupolar (HP5989A).

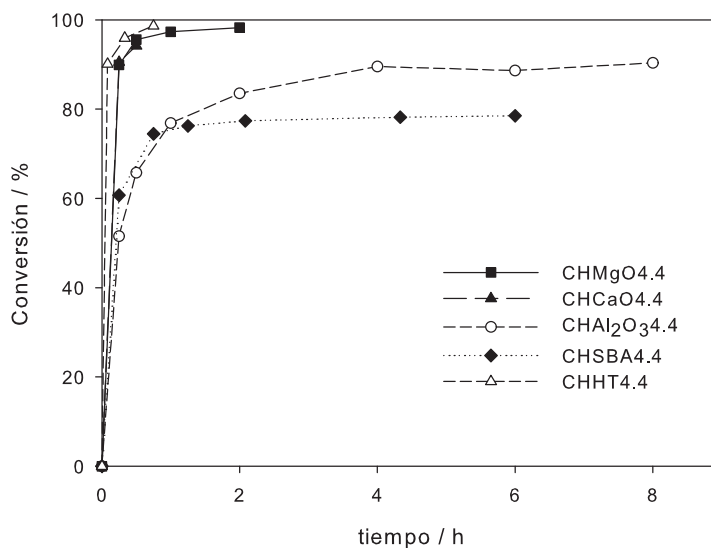
## 9.2 Resultados

En las siguientes secciones se muestran los resultados de actividad obtenidos en las distintas reacciones, usando los distintos catalizadores sintetizados. En paralelo, se muestran también los resultados empleando la molécula de colina sin soportar.

### 9.2.1 Comparación de la actividad catalítica de colina soportada.

Como se ha detallado en la parte experimental, la molécula de colina fue impregnada en soportes con distinto grado de basicidad. Para establecer una escala de actividad, adecuada para llevar a cabo reacciones de condensación aldólica, se utilizó en todos los casos, la misma cantidad de soporte, con la misma cantidad de colina. En la figura 9.1 se muestran los resultados obtenidos en la reacción de condensación de citral-acetona a 333 K, para los distintos materiales estudiados en esta sección: CHMgO4.4, CHCaO4.4, CHHT4.4, CHAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>4.4 y CHSBA4.4.

Como se puede evidenciar en el gráfico, los mejores resultados hacia la producción de pseudoionona (PS), se obtuvieron con los catalizadores cuyo soporte presenta una basicidad mayor. En todos los casos, la selectividad a PS fue superior al 95 %, observándose como sub-producto, la formación de óxido de mesitilo (MO), a partir de la auto-condensación de acetona y posterior deshidratación. Los sólidos del tipo MgO, CaO e hidrotalcita, fueron los más activos, generando conversiones del 90 % hacia los 15 minutos de reacción. A medida que la basicidad del soporte disminuye, esto



**Figura 9.1.** Actividad catalítica de CH-soportada en la condensación citral-acetona a 333 K.

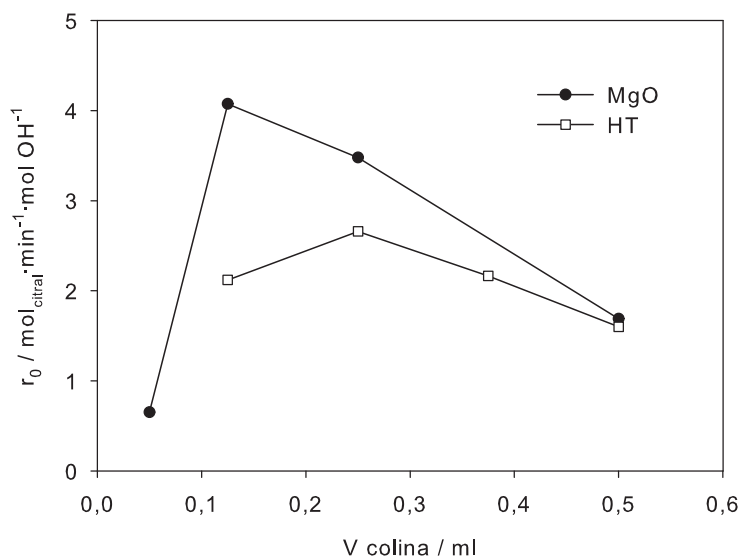
es, en el caso de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SBA-16, la actividad decrece, necesitando casi 8 horas, para generar una conversión del orden del 90 %, para CHAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>4.4.

En la tabla 9.1 se muestran los resultados obtenidos en la reacción de condensación aldólica de citral-acetona a 333 K, así como los valores de  $r_0$ , expresados como velocidad de desaparición de citral en  $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}_{OH}^{-1}$ , siendo  $\text{mol}_{OH}^{-1}$ , la cantidad de colina en moles. Expresando la velocidad en función de la cantidad de OH en la colina, se puede observar el efecto que genera una menor o mayor cantidad de colina en el soporte.

Se puede evidenciar un claro comportamiento favorable hacia la reacción de condensación, cuando el soporte presenta propiedades básicas, siendo CHMgO4.4, CHCaO4.4 y CHHT4.4, los materiales más activos. Cabe destacar que cada soporte presenta una distinta área superficial, y la dispersión de colina en él varía de un material a otro. Sin embargo, la influencia de la colina en el carácter ácido-básico del soporte provoca un efecto beneficioso en la actividad catalítica. Además, la actividad de estos tres catalizadores es superior a la de la propia molécula de colina (CH).

**Tabla 9.1.** Velocidades de reacción  $r_0$  y conversión a 5 min en la condensación de citral/acetona con CH-soportada a 333 K.

Muestra	Conversión / citral / %	Velocidad inicial <sup>[a]</sup> $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}_{OH}^{-1}$
CH (4.4)	50.7	0.739
CHMgO4.4	76.6	1.69
CHHT4.4	90.1	1.6
CHCaO4.4	84.4	1.68
CHAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.4	21.5	0.49
CHSBA4.4	41.8	0.85
CHMgO2.2	89.8	3.48
CHMgO1.1	54.0	4.07
CHHT3.3	87.1	2.16
CHHT2.2	70.3	2.66
CHHT1.1	27.1	2.12
HT <sup>[b]</sup>	81	1.94

<sup>[a]</sup> Determinada a los 5 minutos de reacción.<sup>[b]</sup> Hidrotalcita rehidratada según §5.2.**Figura 9.2.** Efecto de la cantidad de colina en MgO y HT.

Comparando las velocidades iniciales en MgO y HT, impregnados con distintas cantidades de colina, se puede observar un comportamiento, cuyos resultados se presentan en la figura 9.2. La mayor actividad se muestra para CHMgO, consiguiendo un valor máximo hacia 0.125 ml de colina (equivalente a 1.1 mmol OH<sup>-</sup>), mientras que el máximo en la muestra CHHT se consigue con 0.25 ml de colina (2.2 mmol OH<sup>-</sup>). La diferencia en área superficial, y la basicidad de ambos soportes puede explicar estos distintos resultados. El valor máximo puede considerarse como el valor a recubrimiento total del soporte, o formación de una monocapa de colina. En este punto, el valor de actividad consigue su máximo.

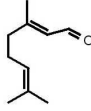

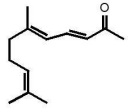


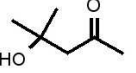
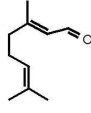

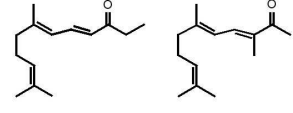


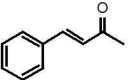

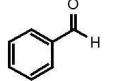
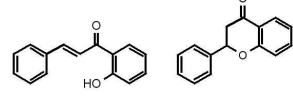

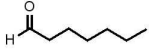
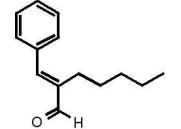
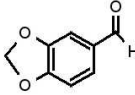

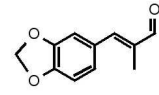
Por todo ello, y dado que los resultados fueron mejores empleando MgO como soporte, se llevaron a cabo distintas reacciones de condensación, con el catalizador CHMgO1.1, y comparado con otros conocidos catalizadores como la HT rehidratada o las soluciones acuosas de NaOH.

#### 9.2.1.1 *Actividad de la Colina soportada en MgO en distintas reacciones de condensación.*

En la tabla 9.2 se resumen los resultados obtenidos en las distintas reacciones de condensación. En ella destaca tanto el tipo de catalizador empleado, como la conversión de sustratos y selectividad hacia los distintos productos. En el pie de tabla se expresan también las cantidades de colina del sólido heterogeneizado, expresadas como mmol OH<sup>-</sup> (mmol colina). Véase nomenclatura de los catalizadores en §8.1.1. Por otro lado, y a modo comparativo, se presenta cada una de las reacciones estudiadas con los catalizadores empleados.

Los dos isómeros del citral (neral y geranial) (entrada 1) pueden condensar con acetona para formar los dos isómeros de pseudoionona con una conversión del 93 % a 1 h de reacción, usando CH (4.43 mmol OH<sup>-</sup>) como catalizador. La selectividad hacia pseudoionona es excelente. Los resultados de la misma reacción mejoran cuando se utiliza CHMgO1.1 (1.1 mmol OH<sup>-</sup>), siendo incluso más activo que en presencia de una solución acuosa de NaOH (2.2 mmol OH<sup>-</sup>). Se puede observar una ligera disminución de la selectividad con relación a CH. Por el contrario, el valor de TOF aumenta considerablemente de CH a CHMgO1.1

Tabla 9.2. Reacciones de condensación<sup>[a]</sup>

Entrada	Sustrato	Cetona	Productos	Catalizador	Tiempo/h	Conversión/% <sup>[b]</sup> (TOF <sup>[c]</sup> )	Selectividad/%
1				CH	1	93.3(15.7)	98.2
				CHMgO1.1	1	94.2(66.8)	95.5
				NaOH <sup>[d]</sup>	1	80.1(29.2)	87
2 <sup>[e]</sup>				CHMgO1.1	0.4	23(14.25)	90
3				CH	2.5	90.2(17.8)	94.3
				CHMgO1.1	2.5	90.6(82.3)	94.2
				HT <sup>reh</sup> <sup>[f]</sup>	2.5	57.0(12.3)	94.0
4				CH	0.03	28.2(14.57)	89.7
				CHMgO1.1	0.03	39.1(80.7)	90.2
				MgO	4	30.3	88.2
5				CH	2.5	99.4(2.5)	58.2
6 <sup>[g]</sup>				CH	1.9	95.8(19.7) <sup>[h]</sup>	83.7
				CHMgO1.1	1	87.2(72.6) <sup>[h]</sup>	84
7 <sup>[i]</sup>				CH	5	78.8(1.2)	85.2

<sup>[a]</sup> Condiciones reacción: relación cetona/sustrato 4.4, T=333 K, CH = 0.5 ml colina (4.43 mmol OH<sup>-</sup>), CHMgO1.1 = 0.125 ml (1.11 mmol OH<sup>-</sup>) en 1g MgO; <sup>[b]</sup> Conversión de sustrato; <sup>[c]</sup> TOF inicial (mmol sustrato·mmol<sub>OH<sup>-</sup></sub><sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>)·10<sup>3</sup>; <sup>[d]</sup> Solución de NaOH (2.21 mmol OH<sup>-</sup>); <sup>[e]</sup> Realizado a 274 K; <sup>[f]</sup> HT rehidratada(3.4 mmol OH<sup>-</sup> en 1g); <sup>[g]</sup> Relación aldehído/sustrato (Heptanal/benzaldehído)= 0.23; <sup>[h]</sup> Conversión de heptanal;

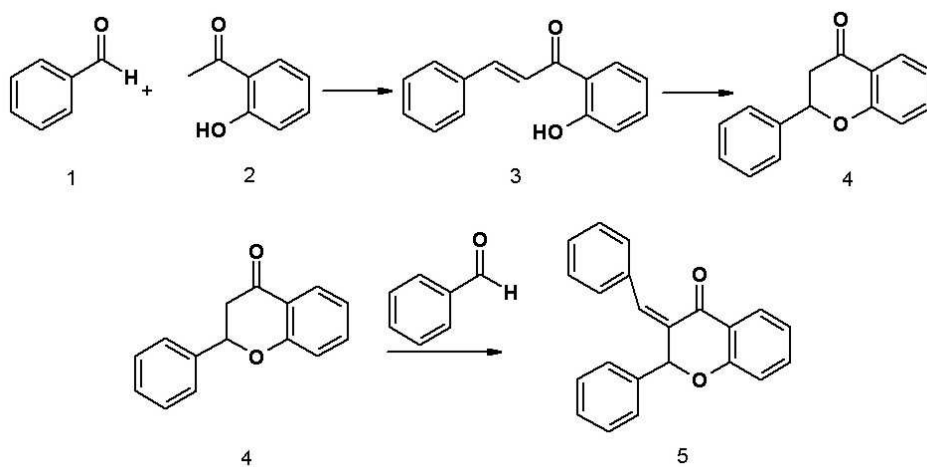
<sup>[i]</sup> Relación Aldehído/sustrato (propanal/piperonal)=2, T=303 K.

La auto-condensación de acetona (entrada 2) se realizó a 274 K, para evitar la formación del producto deshidratado (óxido de mesitilo). El equilibrio termodinámico hacia alcohol diacetona (DAA) se obtuvo a las 0.4 h de reacción, con CHMgO1.1 como catalizador. Los resultados son comparables a los obtenidos mediante hidrotalcitas rehidratadas HT $reh$ , en numerosos trabajos existentes en la literatura (67; 79; 180).

En la síntesis de metil-pseudoionona, a 2.5 h de reacción (entrada 3), el citral generó una elevada conversión cercana al 90 % en la condensación con 2-butanona (MEK), con una selectividad del 94 %, usando tanto CH como CHMgO1.1 como catalizadores. En este caso, la selectividad se expresa para los 4 isómeros (iso- y n-metil pseudoionona, a partir de neral y geranial), generados por la formación de los dos posibles carbaniones en la 2-butanona. Si se compara con los resultados obtenidos con una hidrotalcita rehidratada (§5.2.4.2), que contiene una cantidad teórica de 3.4 mmol OH<sup>-</sup>, únicamente se obtiene una conversión del 57 % al mismo tiempo de reacción. Por tanto, se obtiene un valor de TOF alrededor de 7 veces más elevado en CHMgO1.1 que en HT $reh$ .

De forma similar, se obtiene una mejor actividad en la reacción de condensación de acetona y benzaldehído (entrada 4), en la producción de 4-fenil-3-buten-2-ona, usando CH o CHMgO1.1, respecto a MgO. Además, en este caso, CHMgO1.1 presenta una mayor actividad, con un valor de TOF 5 veces superior al de CH. La selectividad inicial hacia el producto es cercano al 90 %. Sin embargo, en las condiciones de reacción, la conversión total de benzaldehído se consigue rápidamente, a 0.10 h de reacción, pero la selectividad se ve reducida a un 77 %. Esto se debe al doble ataque de la molécula de acetona a dos moléculas de benzaldehído.

A partir de la condensación de benzaldehído (**1**) y 2'-hidroxiacetofenona (**2**) (entrada 5), se produce 2'-hidroxichalcona (**3**), el cual isomeriza directamente hacia flavanona (**4**) (ver también figura 9.3). Después de 2.5 h de reacción, la conversión de 2'-hidroxiacetofenona es prácticamente del 99 %, usando CH como catalizador. La selectividad se expresa como 2'-hidroxichalcona junto con su isómero flavanona.

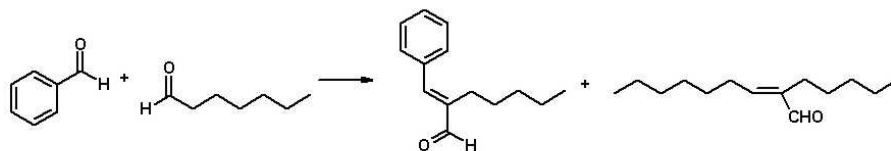


**Figura 9.3.** Condensación de 2'-hidroxiacetofenona y benzaldehído.

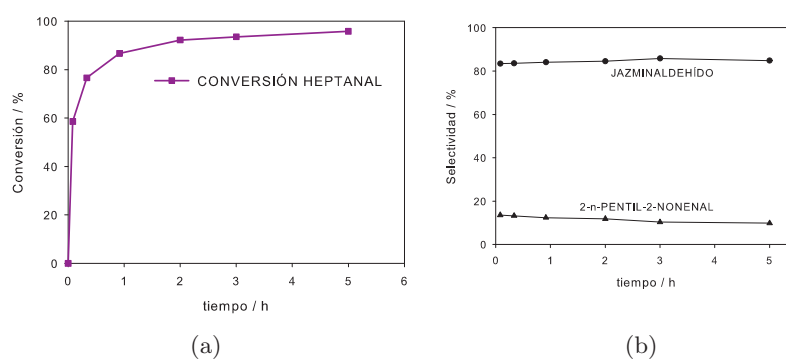
Al iniciar la reacción, se obtienen rendimientos elevados de ambos productos, llegando a un 90 % de selectividad a una conversión del 56 %. Cuando la conversión de 2'-hidroxiacetofenona es total, a tiempos de reacción más largos, la selectividad se ve drásticamente reducida por la formación del sub-producto (5) de la figura 9.3. Este sub-producto se obtiene debido a la condensación de flavanona y el benzaldehído restante.

El jazminaldehído (entrada 6) está considerado como un producto relacionado con la química fina, de elevado interés comercial, debido a su esencia a violetas (229). Una de las limitaciones de esta reacción, y, en general de muchas reacciones de condensación, es la formación de sub-productos que reducen el rendimiento del producto deseado, en este caso, hacia valores del 70 %. El sub-producto no deseado proviene de la reacción de auto-condensación de heptanal, para formar 2-n-pentil-2-n-nonenal (ver figura 9.4). Por tanto, el procedimiento general en la producción selectiva de jazminaldehído, requiere bajas concentraciones de heptanal respecto al benzaldehído en la mezcla de reacción, o bien la adición lenta de heptanal en el medio. En este caso, se empleó una relación heptanal/benzaldehído = 0.23. Ambos catalizadores, CH y CHMgO generaron excelentes conversiones en un relativo corto espacio de tiempo (< 2h), y con selectividades alrededor del 84 % (ver figura 9.5). Este valor de selectividad podría incluso

mejorar adicionando lentamente el heptanal al medio de reacción.



**Figura 9.4.** Condensación de benzaldehído y heptanal.



**Figura 9.5.** Evolución de la condensación heptanal-benzaldehído con CHMgO1.1: (a) Conversión de heptanal y (b) selectividad a jazminaldehído.

Los resultados en la condensación de piperonal (también conocido como heliotropina) con propanal (entrada 7) muestran una conversión del 79 % a las 5 h de reacción, y una selectividad del 85 % hacia el producto principal (metilendioxfenilmetaacroleína). La conversión total de piperonal se consigue a las 7 h de reacción, usando CH como catalizador, pero la selectividad hacia el producto deseado queda reducida al 76 %; en este caso se genera 2-metil-2-pentenal como sub-producto por la auto-condensación de propanal. Del mismo modo que en la reacción anterior, la formación de éste puede evitarse por la adición lenta de propanal. La ventaja más importante en esta reacción es la baja solubilidad del producto en el solvente empleado en la reacción (metanol), respecto a su precursor piperonal, lo que permite la separación del producto respecto a los sub-productos obtenidos.

### 9.3 Conclusiones

Para finalizar, se ha introducido la posibilidad de generar nuevos catalizadores básicos heterogéneos, a partir de la molécula de hidróxido de colina, cuyo comportamiento se rige como el de un líquido iónico. Además, la inmovilización de colina en un soporte básico, como el MgO, genera valores de TOF más elevados en distintas reacciones de condensación aldólica entre cetonas y aldehídos.

La basicidad de estos materiales, determinada mediante descomposición de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , y analizando los espectros FT-IR, pone en evidencia la formación de especies isocianato, con frecuencias de vibración variables. Esta variación queda reflejada en función de las propiedades básicas del material, generando bandas a menores frecuencias cuando la basicidad aumenta. Esta idea queda visualizada para los materiales estudiados. En un soporte básico como MgO, se observa un aumento del número de centros básicos. Ello permite obtener una mayor actividad catalítica.

Este hecho abre nuevas expectativas de gran interés para las reacciones catalizadas en medio básico, aportando materiales muy activos.

*Parte III*

## ***CONCLUSIONES GENERALES***



## Capítulo 10

### Conclusiones generales

El objetivo de esta tesis consistía en la utilización de catalizadores básicos heterogéneos, adecuados para la sustitución de las bases alcalinas habituales en reacciones homogéneas en fase líquida. Se ha dedicado una especial atención a importantes procesos industriales tales como la condensación entre citral y cetonas, como reacciones modelo. Aunque éstas son reacciones estudiadas previamente por otros autores, conseguir catalizadores muy activos solamente puede realizarse por comparación con los ya existentes, además de su aplicación en el mismo tipo de reacción. Las alternativas propuestas a estudio fueron los hidróxidos dobles laminares o hidrotalcitas, y los líquidos iónicos soportados.

En un primer momento, se ha estudiado la gama de materiales derivados de estructuras de tipo hidrotalcita (HT), con propiedades básicas bien reconocidas. Se han explorado las propiedades texturales y propiedades básicas, con el objetivo de entender el comportamiento de estos materiales frente a reacciones conocidas. Como las hidrotalcitas recién sintetizadas no presentan actividad catalítica en este tipo de reacción, se requiere cierta activación. Esta activación consiste en dos pasos, empezando por una descomposición térmica, lo cual conlleva la formación de un óxido mixto  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ . El siguiente paso se basa en una de las peculiaridades de las HT, a recuperar su estructura laminar durante la exposición del óxido mixto con agua (*efecto memoria*). En ausencia de  $\text{CO}_2$  o carbonatos, esto resulta en la recuperación de la estructura laminar conteniendo  $\text{OH}^-$  en el espacio interlaminar. Aunque estos efectos son bien conocidos, existen

diferencias importantes en la literatura, por lo que concierne a los resultados catalíticos. Esto hace que en algunos casos, los resultados obtenidos sean incluso contradictorios, por lo que indica que el estudio de activación no sea del todo entendido. Nuestro estudio se ha centrado en el método de rehidratación de los óxidos mixtos de Mg/Al, derivados de hidrotalcita, bien en fase gas o en fase líquida y se ha correlacionado con la actividad catalítica de la reacción de condensación modelo entre citral y cetonas.

Se han empleado distintas técnicas de caracterización, que han permitido detectar diferencias importantes entre ambos tipos de materiales rehidratados. Por un lado, la rehidratación en fase líquida, genera materiales con elevadas áreas superficiales, aumentando el número de centros básicos activos accesibles. De este modo, se confirma la elevada actividad de los grupos hidroxilo situados en los bordes de las láminas de hidrotalcita. El aumento de grupos  $\text{OH}^-$  en los bordes, por ruptura de partículas, mediante elevada agitación o ultrasonidos, conduce a una mayor desagregación de los aglomerados de cristalitos de HT, y en último término, a una mayor actividad catalítica.

La naturaleza de los centros básicos no depende de las condiciones de rehidratación empleadas, como se ha demostrado por experimentos de TPD, usando diferentes moléculas sonda. La diferencia en la área superficial de los sólidos rehidratados, el número de centros básicos y su accesibilidad son los factores determinantes de la actividad. En este sentido, nuestros resultados muestran que es esencial llevar a cabo los experimentos en atmósfera inerte, ya que los compuestos rehidratados son especialmente sensibles.

Las hidrotalcitas rehidratadas en fase líquida se pueden aplicar de forma sencilla en todo tipo de reacciones de condensación, como se ilustra en la reacción de condensación de canfolenal y MEK.

La actividad catalítica de los óxidos mixtos, reconstruidos en fase gas, se ha modificado mediante la presencia de metales alcalinos. En presencia de alcalino, en función de la naturaleza del mismo o de su cantidad, la actividad catalítica en reacciones de condensación, mejora notablemente. El alcalino, incorporado en el sólido por impregnación, o como residuo durante

el lavado del material sintetizado, ha demostrado introducir centros básicos de basicidad media a fuerte en las hidrotalcitas, después de la calcinación y rehidratación.

Por otro lado, se han obtenido resultados prometedores mediante la utilización de líquidos iónicos soportados, del tipo colina, como materiales muy activos en las reacciones de formación de enlaces C-C. La presencia de colina en un soporte como el MgO genera un aumento del número de centros básicos, y por tanto, un aumento de la actividad catalítica. Es por tanto de gran interés la utilización de este tipo de catalizadores, abriéndose nuevas vías y generando alternativas a los sólidos ya existentes.

En este trabajo se ha podido aumentar notablemente la actividad catalítica, comparando con los resultados existentes en la literatura. Esta mejora en la actividad se ha podido establecer gracias a los aspectos anteriormente comentados. Además, la reutilización de los catalizadores puede ser fácilmente llevada a cabo mediante decantación o filtración, y por la posibilidad de reactivación mediante calcinación/rehidratación en hidrotalcitas. Las ventajas de trabajar con los catalizadores heterogéneos empleados en esta tesis, ponen de manifiesto las futuras aplicaciones a considerar, relacionadas con una amplia gama de reacciones que requieran distintos grados de basicidad.



## *Bibliografía*

- [1] K. Tanabe, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A* 181 (1999) 399–434.
- [2] H. Hattori, *Chem. Rev.* 95 (1995) 537–558.
- [3] Y. Ono, T. Baba, *Catal. Today* 38 (1997) 321–337.
- [4] H. Hattori, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 247–259.
- [5] W. F. Hölderich, *Catal. Today* 62 (2000) 115–130.
- [6] H. Pines, J. A. Veseley, V. N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 6314–6321.
- [7] H. Gorzawski, W. F. Hölderich, *J. Mol. Catal. A* 144 (1999) 181–187.
- [8] Y. Ono, *J. Catal.* 216 (2003) 406–415.
- [9] L. P. Somogyi, *Chem. Ind.* 5 (1996) 170–173.
- [10] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (2) (1991) 173–301.
- [11] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3772–3789.
- [12] R. Sheldon, *Chem. Commun.* (2001) 2399–2407.
- [13] S. Brunauer, P. H. Hemmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [14] B. C. Lippens, J. H. de Boer, *J. Catal.* 4 (1965) 319–323.
- [15] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.

- [16] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, in: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 2, VCH, Weinheim, 1997.
- [17] D. A. Skoog, J. J. Leary, in: I. Capella (Ed.), Análisis Instrumental, 4th Edition, McGraw-Hill, Madrid, 1994.
- [18] A. H. Padmasri, A. Venugopal, V. Durga Kumari, K. S. Rama Rao, P. Kanta Rao, *J. Mol. Catal. A* 188 (2002) 255–265.
- [19] C. Hochstetter, *J. Prakt. Chem.* 27 (1842) 375.
- [20] W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta* 25 (1942) 131–137.
- [21] R. Allmann, *Acta Crystallogr.* 24 (1968) 972–977.
- [22] R. Allmann, *Amer. Min.* 53 (1968) 1057–1060.
- [23] F. J. Bröcker, L. Kainer, (BASF AG), US Patent 1,342,020 (1971).
- [24] S. Miyata, *Clays Clay Miner.* 23 (1975) 369–375.
- [25] S. Miyata, *Clays Clay Miner.* 31 (1983) 305–311.
- [26] P. K. Dutta, M. Puri, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 376–381.
- [27] A. M. Fogg, J. S. Dunn, S. G. Shyu, D. R. Cary, D. O'Hare, *Chem. Mater.* 10 (1998) 351–355.
- [28] M. A. Ulibarri, M. J. Hernández, J. Cornejo, C. J. Serna, *Mat. Chem. Phys.* 14 (1986) 569–579.
- [29] I. C. Chisem, W. Jones, I. Martín, C. Martín, V. Rives, *J. Mater. Chem.* 8 (8) (1998) 1917–1925.
- [30] I. Rousselot, C. Taviot-Guého, F. Leroux, P. Léone, P. Palvadeu, J.-P. Besse, *J. Solid State Chem.* 167 (2002) 137–144.
- [31] D. Tichit, S. Ribet, B. Coq, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001 (2) (2001) 539–546.
- [32] M. J. Holgado, V. Rives, M. S. San Román, *Appl. Catal. A* 214 (2001) 219–228.
- [33] S. Casenave, H. Martínez, C. Guimon, A. Auroux, V. Hulea, E. Dumitriu, *J. Therm. Anal. Calorim.* 72 (2003) 191–198.

- [34] R. Allmann, *Chimia* 24 (1970) 99–108.
- [35] A. Vaccari, *Catal. Today* 41 (1998) 53–71.
- [36] R. Allmann, *N. Jhb. Miner. Mh* 3 (1977) 136–144.
- [37] R. Segni, C. Taviot-Guého, S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, in: *GFECI2004*, Lacanau, 2004.
- [38] J. J. Bravo-Suárez, E. A. Páez-Mozo, S. T. Oyama, *Quim. Nova* 27 (4) (2004) 601–614.
- [39] W. T. Reichle, *J. Catal.* 94 (1985) 547–557.
- [40] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Luque, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *Appl. Catal. A* 216 (2001) 257–265.
- [41] A. Corma, V. Fornés, F. Rey, *J. Catal.* 148 (1994) 205–212.
- [42] L. Lopez, P. Bosch, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras, A. Tuel, *Langmuir* 12 (1996) 189–192.
- [43] F. Prinetto, G. Ghiotti, R. Durand, D. Tichit, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11117–11126.
- [44] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, M. Saba, *Microporous Mesoporous Mater.* 66 (2003) 77–89.
- [45] V. Rives, M. A. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.* 181 (1999) 61–120.
- [46] M. del Arco, S. Gutiérrez, C. Martín, V. Rives, J. Rocha, *J. Solid State Chem.* 151 (2000) 272–280.
- [47] F. Leroux, P. Aranda, J.-P. Besse, E. Ruiz-Hitzky, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 1242–1251.
- [48] H. Nakayama, N. Wada, M. Tsuhako, *Int. J. Pharm.* 269 (2004) 469–478.
- [49] F. Millange, R. I. Walton, L. Lei, D. O'Hare, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1990–1994.
- [50] V. Prévot, C. Forano, J. P. Besse, *J. Solid State Chem.* 153 (2000) 301–309.

- [51] F. Kooli, V. Rives, M. A. Ulibarri, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 5114–5121.
- [52] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499–510.
- [53] W. Kagunya, Z. Hassan, W. Jones, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 5970–5974.
- [54] R. Bastiani, I. V. Zonno, I. A. V. Santos, C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro, *Braz. J. Chem. Eng* 21 (2) (2004) 193–202.
- [55] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, M. Saba, *Catal. Today* 75 (2002) 103–111.
- [56] G. Carja, R. Nakamura, T. Aida, H. Niiyama, *J. Catal.* 218 (2003) 104–110.
- [57] J. A. van Bokhoven, J. C. A. A. Roelofs, K. P. de Jong, D. C. Koningsberger, *Chem. Eur. J.* 7 (6) (2001) 1258–1265.
- [58] K. K. Rao, M. Gravelle, J. Sanchez Valente, F. Figueras, *J. Catal.* 173 (1998) 115–121.
- [59] A. Béres, I. Pálinkó, J.-C. Bertrand, J. B. Nagy, I. Kiricsi, *J. Molec. Struct.* 410-411 (1997) 13–16.
- [60] T. Stanimirova, G. Kirov, *Ann. Univ. Sofia* 92 (2000) 121–130.
- [61] J. Rocha, M. del Arco, V. Rives, M. A. Ulibarri, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2499–2503.
- [62] K. L. Erickson, T. E. Bostroma, R. L. Frost, *Mater. Letters* 59 (2005) 226–229.
- [63] M. Rajamathi, G. D. Nataraja, S. Ananthamurthy, P. V. Kamath, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2754–2757.
- [64] F. Prinetto, D. Tichit, R. Teissier, B. Coq, *Catal. Today* 55 (2000) 103–116.
- [65] J. C. A. A. Roelofs, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Catal. Lett.* 74 (1-2) (2001) 91–94.

- [66] T. Hibino, A. Tsunashima, *J. Mater. Sci. Lett* 19 (2000) 1403–1405.
- [67] D. Tichit, M. N. Bennani, F. Figueras, R. Tessier, J. Kervennal, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 401–415.
- [68] B. M. Choudary, M. L. Kantam, C. R. V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A* 146 (1999) 279–284.
- [69] V. Rives, *Mat. Chem. Phys.* 75 (2002) 19–25.
- [70] E. Lima, *Caractérisation de la basicité de solides par spectroscopie RMN et IRTF au moyen du nitrométhane comme molécule sonde. Corrélation avec l'activité catalytique dans la réaction de Michael.*, Ph.D. thesis, Université de Montpellier II (2001).
- [71] J. C. A. A. Roelofs, *Activated Hydrotalcites as Solid Base Catalysts in Aldol Condensations*, Ph.D. thesis, Utrecht University (2002).
- [72] J. T. Kloprogge, R. L. Frost, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 1641–1647.
- [73] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, J. A. Moulijn, *Vib. Spectroscop.* 27 (2001) 75–88.
- [74] E. Kanazaki, *Solid State Ionics* 106 (1998) 279–284.
- [75] N. S. Puttaswamy, P. V. Kamath, *J. Mater. Chem.* 7 (9) (1997) 1941–1945.
- [76] J. C. A. A. Roelofs, J. A. van Bokhoven, A. J. van Dillen, J. W. Geus, K. P. de Jong, *Chem. Eur. J.* 8 (24) (2002) 5571–5579.
- [77] J. T. Kloprogge, R. L. Frost, *Appl. Catal. A* 184 (1) (1999) 61–71.
- [78] F. Millange, R. I. Walton, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1713–1720.
- [79] J. C. A. A. Roelofs, D. J. Lensveld, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *J. Catal.* 203 (2001) 184–191.
- [80] K. Tanabe, *New Solid Acids and Bases. Their Catalytic Properties*, in: J. R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis-Science and Technology*, Vol. 2, Springer, New York, 1981, p. 231.

- [81] N. Nesterenko, E. Lima, P. Graffin, L. C. de Ménorval, M. Laspéras, D. Tichit, F. Fajula, *New J. Chem.* 23 (1999) 665–666.
- [82] E. Lima, L. C. de Ménorval, D. Tichit, M. Laspéras, P. Graffin, F. Fajula, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4070–4073.
- [83] P. Kustrowski, L. Chmielarz, E. Bozek, M. Sawalha, F. Roessner, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 263–281.
- [84] F. Figueras, J. Lopez, J. Sanchez-Valente, T. T. H. Vu, J.-M. Clacens, J. Palomeque, *J. Catal.* 211 (2002) 144–149.
- [85] F. Prinetto, M. Manzoli, G. Ghiotti, M. D. M. Ortiz, D. Tichit, B. Coq, *J. Catal.* 222 (1) (2004) 238–249.
- [86] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *J. Mol. Catal. A* 182–183 (2002) 327–342.
- [87] 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.
- [88] H.-C. Wu, L.-C. Liu, S.-M. Yang, *Appl. Catal. A* 211 (2001) 159–165.
- [89] H. Handa, Y. Fu, T. Baba, Y. Ono, *Catal. Lett.* 59 (1999) 195–200.
- [90] E. Dumitriu, V. Hulea, C. Chelaru, C. Catrinescu, D. Tichit, R. Durand, *Appl. Catal. A* 178 (1999) 145–157.
- [91] J. C. Lavalley, *Catal. Today* 27 (1996) 377–401.
- [92] E. Lima, M. Laspéras, L. C. de Ménorval, D. Tichit, F. Fajula, *J. Catal.* 223 (2004) 28–35.
- [93] Y. Wang, X. W. Han, A. Ji, L. Y. Shi, S. Hayashi, *Microporous and Mesoporous Mater.* 77 (2005) 139–145.
- [94] D. Tichit, M. H. Lhouty, A. Guida, B. H. Chiche, F. Figueras, A. Auroux, D. Bartalini, E. Garrone, *J. Catal.* 151 (1995) 50–59.
- [95] V. Solinas, I. Ferino, *Catal. Today* 41 (1998) 179–189.
- [96] B. Coq, D. Tichit, R. Solange, *J. Catal.* 189 (2000) 117–128.

- [97] P. Davit, G. Martra, S. Coluccia, V. Augugliario, E. G. López, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Mol. Catal. A* 204-205 (2003) 693–701.
- [98] N. T. Dung, D. Tichit, B. H. Chiche, B. Coq, *Appl. Catal. A* 169 (1998) 179–187.
- [99] O. Lorret, Synthèses par voie sol-gel et caractérisations approfondies par spectroscopie infra-rouge de matériaux multifonctionnels obtenus à partir de précurseurs hydroxydes doubles lamellaires (Mg/Al, Pt/Mg/Al, Zn/Al, Pt/Zn/Al)., Ph.D. thesis, Université de Montpellier II (2004).
- [100] H. Knözinger, H. Krietenbrink, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 71 (1975) 2421.
- [101] A. A. Kheir, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 817–818.
- [102] Y. Ukisu, S. Sato, G. Muramatsu, K. Yoshida, *Catal. Lett.* 11 (1991) 177–182.
- [103] Y. Ukisu, S. Sato, G. Muramatsu, K. Yoshida, *Catal. Lett.* 16 (1992) 11–16.
- [104] M. Yamaguchi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (19) (1997) 3581–3586.
- [105] S. Kameoka, T. Chafik, Y. Ukisu, T. Miyadera, *Catal. Lett.* 51 (1998) 11–14.
- [106] N. W. Cant, D. C. Chambers, A. D. Cowan, I. O. Y. Liu, A. Satsuma, *Top. Catal.* 10 (2000) 13–20.
- [107] A. Obuchi, C. Wögerbauer, R. Köppel, A. Baiker, *Appl. Catal. B* 19 (1998) 9–22.
- [108] S. Velu, C. S. Swamy, *Appl. Catal. A* 119 (1994) 241–252.
- [109] B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kavita, C. V. Reddy, K. K. Rao, *Tetrahedron Lett.* 39 (21) (1998) 3555–3558.
- [110] M. J. Climent, A. Corma, R. Guil-Lopez, S. Iborra, J. Primo, *Catal. Lett.* 59 (1999) 33–38.

- [111] I. Rousselot, C. Taviot-Guého, J. P. Besse, *Int. J. Inorg. Mater.* 1 (2) (1999) 165–174.
- [112] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* 151 (1995) 60–66.
- [113] A. Guida, M. H. Lhouty, D. Tichit, F. Figueras, P. Geneste, *Appl. Catal. A* 164 (1997) 251–264.
- [114] B. M. Choudary, M. L. Kantam, C. V. Reddy, S. Aranganathan, P. L. Santhi, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A* 159 (2000) 411–416.
- [115] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *Appl. Catal. A* 206 (2001) 95–101.
- [116] A. Maltha, H. F. Kist, B. Brunet, J. Ziolkowski, H. Onishi, Y. Iwasawa, V. Ponec, *J. Catal.* 149 (1994) 356–363.
- [117] S. Meijers, T. P. P. v. d. Hoeven, V. Ponec, J. P. Jacobs, H. H. Brongersma, *J. Catal.* 161 (1996) 459–464.
- [118] D. Tichit, R. Durand, A. Rolland, B. Coq, J. Lopez, P. Marion, *J. Catal.* 211 (2002) 511–520.
- [119] F. Medina, D. Tichit, B. Coq, A. Vaccari, N. T. Dung, *J. Catal.* 167 (1997) 142–152.
- [120] S. Velu, N. Shah, T. M. Jyothi, S. Sivasanker, *Microporous and Mesoporous Mater.* 33 (1999) 61–75.
- [121] F. Malherbe, J. P. Besse, S. R. Wade, W. J. Smith, *Catal. Lett.* 67 (2000) 197–202.
- [122] D. Tichit, B. Coq, *CATTECH* 7 (3) (2003) 206–217.
- [123] F. Figueras, *Top. Catal.* 29 (3-4) (2004) 189–196.
- [124] V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 883–892.
- [125] J. Sanchez Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, J. P. Besse, *J. Catal.* 189 (2000) 370–381.

- [126] W. T. Reichle, (Union Carbide Corporation), US Patent 4,476,324 (1984).
- [127] A. Corma, R. M. Martín-Aranda, *Appl. Catal. A* 105 (1993) 271–279.
- [128] S. Ueno, K. Yamaguchi, K. Yoshida, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.* (1988) 295–296.
- [129] J. Palomeque, J. Lopez, F. Figueras, *J. Catal.* 211 (2002) 150–156.
- [130] J. C. A. A. Roelofs, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Catal. Today* 60 (2000) 297–303.
- [131] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Catal. Lett.* 79 (1-4) (2002) 157–163.
- [132] M. L. Kantam, B. M. Choudary, C. V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, *Chem. Commun.* 9 (1998) 1033–1034.
- [133] M. J. Climent, A. Corma, V. Fornés, R. Guil-Lopez, S. Iborra, *Adv. Synth. Catal.* 344 (10) (2002) 1090–1096.
- [134] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *J. Catal.* 221 (2) (2004) 474–482.
- [135] B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kavita, *Green Chem.* (1999) 289–292.
- [136] P. S. Kumbhar, J. Sanchez-Valente, F. Figueras, *Chem. Commun.*, 10 (1998) 1091–1092.
- [137] B. M. Choudary, M. L. Kantam, C. R. V. Reddy, B. Bharatti, F. Figueras, *J. Catal.* 218 (2003) 191–200.
- [138] P. Kumbhar, J. Sanchez Valente, J. Lopez, F. Figueras, *Chem. Commun.* (1998) 535–536.
- [139] D. Tichit, D. Lutic, B. Coq, R. Durand, R. Teissier, *J. Catal.* 219 (1) (2003) 167–175.
- [140] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, *J. Catal.* 225 (2) (2004) 316–326.

- [141] C. Noda, G. P. Alt, R. M. Werneck, C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro, *Braz. J. Chem. Eng* 15 (2) (1998) 120–125.
- [142] P. W. D. Mitchell, (Union Camp Corporation), US Patent 4,874,900 (1989).
- [143] P. S. Gradeff, (Rhodia Inc.), US Patent 3,840,601 (1974).
- [144] A. Corma, M. J. Climent, A. Velty, S. Iborra, M. Susarte, (UPV-CSIC), WO 01/38278A1 (2001).
- [145] R. T  ssier, D. Tichit, F. Figueras, J. Kervennal, (Elf Atochem S.A), US Patent 5,672,764 (1997).
- [146] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Green Chem.* 4 (2002) 474–480.
- [147] C. Noda, C. A. Pérez, C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro, *Appl. Catal. A* 272 (2004) 229–240.
- [148] S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, X. Rodríguez, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, *Appl. Catal. A* 281 (2005) 191–198.
- [149] W. T. Reichle, S. Y. Kang, D. S. Everhardt, *J. Catal.* 101 (1986) 352–359.
- [150] F. Cataldo, *Ultrason. Sonochem.* 7 (2000) 35–43.
- [151] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, *Microporous Mesoporous Mater.* 39 (2000) 229–247.
- [152] A. Morato, C. Alonso, F. Medina, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, D. Tichit, B. Coq, *Appl. Catal. B* 32 (2001) 167–179.
- [153] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 821–830.
- [154] W. Yang, Y. Kim, P. K. Liu, M. Sahimi, T. Tsotsis, *Chem. Eng. Sci.* 57 (15) (2002) 2945–2953.
- [155] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1767–1775.

- [156] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, in: *Chemistry of the elements*, Pergamon Press, New York, 1984, p. 329.
- [157] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, *J. Phys. Chem. B* 100 (1996) 8535–8542.
- [158] D. Tichit, M. Naciri Bennani, F. Figueras, J. R. Ruiz, *Langmuir* 14 (1998) 2086–2091.
- [159] M. L. Occelli, J. P. Olivier, A. Auroux, M. Kalwei, H. Eckert, *Chem. Mater.* 15 (22) (2003) 4231–4238.
- [160] J. M. Hur, B. Y. Coh, H. I. Lee, *Catal. Today* 63 (2000) 189–195.
- [161] V. K. Díez, C. R. Apesteguía, J. I. Di Cosimo, *Catal. Today* 63 (2000) 53–62.
- [162] S. Kus, M. Taniewski, *Fuel Process. Technol.* 76 (2002) 41–49.
- [163] L. Hickey, J. T. Klopogge, R. Frost, *J. Mater. Sci.* 35 (17) (2000) 4347–4355.
- [164] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, C. R. Apesteguía, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 433–449.
- [165] R. Prihod'ko, M. Sychev, I. Kolomitsyn, P. J. Stobbelaar, E. J. M. Hensen, R. A. Santen, *Microporous and Mesoporous Mater.* 56 (2002) 241–255.
- [166] J. Shen, M. Tu, C. Hu, *J. Solid State Chem.* 137 (1998) 295–301.
- [167] J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguía, M. J. L. Ginés, E. Iglesia, *J. Catal.* 190 (2000) 261–275.
- [168] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *Appl. Catal. A* 255 (2003) 301–308.
- [169] V. K. Díez, C. R. Apesteguía, J. I. Di Cosimo, *Lat. Amer. Appl. Res.* 33 (2003) 79–86.
- [170] P. Kustrowski, D. Sulkowska, L. Chmielarz, A. Rafalska-Lasocha, B. Dudek, R. Dziembaj, *Microporous and Mesoporous Mater.* 78 (2005) 11–22.

- [171] C. J. Serna, J. L. Rendon, J. E. Iglesia, *Clays Clay Miner.* 30 (3) (1982) 180–184.
- [172] J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguía, V. K. Díez, *Appl. Catal. A* 137 (1996) 149–166.
- [173] V. Hoffman, V. Klemen, *Z. Anorg. Allgem. Chem* 262 (1950) 95–99.
- [174] F. Medina, P. Salagre, J. E. Sueiras, J. L. G. Fierro, *J. Mol. Catal. A* 61 (1990) 197–205.
- [175] E. A. Lombardo, G. A. Sill, J. L. d'Itri, W. K. Hall, *J. Catal.* 173 (1998) 440–449.
- [176] D. Jacoby, (Firmenich SA), US Patent 6,838,575 B2 (2005).
- [177] M. J. Climent, A. Corma, R. Guil-López, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* 175 (1998) 70–79.
- [178] E. C. Craven, *J. Appl. Chem.* 13 (1963) 71–77.
- [179] S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, *Chem. Commun.* (2005) 1453–1455.
- [180] S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, J. C. Groen, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, *Chem. Eur. J.* 11 (2) (2005) 728–739.
- [181] J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguía, *J. Mol. Catal. A* 130 (1998) 177–185.
- [182] W. F. Hölderich, J. Röseler, G. Heitmann, A. T. Liebens, *Catal. Today* 37 (1997) 353–366.
- [183] T. Yoshida, J. B. Hall, (International Flavors and Fragrances Inc.), US Patent 4,169,109 (1979).
- [184] T. Yoshida, B. D. Mookherjee, V. Kamath, J. B. Hall, W. I. Taylor, F. L. Schmitt, (International Flavors and Fragrances Inc.), US Patent 4,219,451 (1980).
- [185] T. Yoshida, B. D. Mookherjee, V. Kamath, J. B. Hall, W. I. Taylor, F. L. Schmitt, (International Flavors and Fragrances Inc.), US Patent 4,241,228 (1980).

- [186] T. Yoshida, B. D. Mookherjee, V. Kamath, J. B. Hall, W. I. Taylor, F. L. Schmitt, (International Flavors and Fragrances Inc.), US Patent 4,210,767 (1980).
- [187] R. E. Naipawer, W. M. Easter, (Givaudan Corp.), US Patent 4,052,341 (1977).
- [188] R. E. Naipawer, (Givaudan Corp.), US Patent 4,696,766 (1987).
- [189] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, in: Organic Chemistry, 1st Edition, Omega, New York, 1994.
- [190] T. Welton, Chem. Rev. 99 (1999) 2071–2083.
- [191] C. M. Gordon, Appl. Catal A 222 (2001) 101–117.
- [192] H. Hagiwara, Y. Shimizu, T. Hoshi, T. Suzuki, M. Ando, K. Ohkubo, C. Yokoyama, Tetrahedron Lett. 42 (2001) 4349–4351.
- [193] B. Wang, Y.-R. Kang, L.-M. Yang, J.-S. Suo, J. Mol. Catal. A 203 (2003) 29–36.
- [194] F. Zulfiqar, T. Kitazume, Green Chem. 2 (2000) 137–139.
- [195] J. Peng, Y. Deng, Tetrahedron Lett. 42 (2001) 5917–5919.
- [196] M. Picquet, D. Poinso, S. Stutzmann, I. Tkatchenko, I. Tommasi, P. Wasserscheid, J. Zimmermann, Top. Catal. 29 (3-4) (2004) 139–143.
- [197] J. S. Wilkes, J. Mol. Catal. A 214 (2004) 11–17.
- [198] G. W. V. Cave, C. L. Raston, J. L. Scott, Chem. Commun. (2001) 2159–2169.
- [199] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, Chem. Rev. 102 (2002) 3667–3692.
- [200] P. Walden, Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg) (1914) 1800.
- [201] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, Inorg. Chem. 21 (1263-1264).

- [202] A. A. Fannin, L. A. King, J. A. Levisky, J. S. Wilkes, *J. Phys. Chem* 88 (1984) 2609–2614.
- [203] A. A. Fannin, L. A. King, J. A. Levisky, J. S. Wilkes, *J. Phys. Chem* 88 (1984) 2614–2621.
- [204] V. Calò, A. Nacci, A. Monopoli, *J. Mol. Catal. A* 214 (2004) 45–56.
- [205] R. T. Dere, R. R. Pal, P. S. Patil, M. M. Salunkhe, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 5351–5353.
- [206] J. R. Harjani, S. J. Nara, M. M. Salunkhe, *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 1127–1130.
- [207] J. Hamaya, T. Suzuki, T. Hoshi, K.-i. Shimizu, Y. Kitayama, H. Hagiwara, *Synlett* 6 (2003) 873–875.
- [208] T. Welton, *Coordin. Chem. Rev.* 248 (2004) 2459–2477.
- [209] H. Olivier, *J. Mol. Catal. A* 146 (1999) 285–289.
- [210] C. P. Mehnert, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 50–56.
- [211] C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12932–12933.
- [212] S. Breitenlechner, M. Fleck, T. E. Muller, A. Suppan, *J. Mol. Catal. A* 214 (2004) 175–179.
- [213] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Chem. Commun.* (2001) 2010–2011.
- [214] A. P. Abbott, D. L. Davies, (Scionix Limited), US Patent 6,573,405 (2003).
- [215] R. Calderon Morales, V. Tambyrajah, P. R. Jenkins, D. L. Davies, A. P. Abbott, *Chem. Commun.* (2004) 158–159.
- [216] M. J. Earle, P. B. McCorma, K. R. Seddon, *Chem. Commun.* (1998) 2245–2246.
- [217] J. H. J. Davis, K. J. Forrester, *Tetrahedron Lett.* (1999) 1621–1622.

- [218] D. W. Morrison, D. C. Forbesa, J. H. J. Davis, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 6053–6055.
- [219] P. Formentín, H. García, A. Leyva, *J. Mol. Catal. A* 214 (2004) 137–142.
- [220] C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski, R. A. Cook, *Chem. Commun.* (2002) 3010–3011.
- [221] C. P. Mehnert, N. C. Dispenziere, R. H. Schlosberg, (ExxonMobil), US Patent 6552232B2 (2003).
- [222] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Edition, WILEY-VCH, USA, 1998.
- [223] M. W. Neuman, H. C. Hodge, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 58 (1945) 87.
- [224] C. W. Price, W. C. M. Lewis, *Trans. Faraday Soc.* 29 (1933) 775.
- [225] C. Herdes, M. A. Santos, S. Abelló, F. Medina, L. Vega, *Appl. Surf. Sci.* (2005) in press.
- [226] S. Abelló, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, D. Tichit, B. Coq, in: *13th International Congress on Catalysis*, Paris, 2004.
- [227] G. Socrates, in: *Infrared characteristic group frequencies*, John Wiley, Great Britain, 1980.
- [228] V. Zuzaniuk, F. C. Meunier, J. R. H. Ross, *J. Catal.* 202 (2001) 340–353.
- [229] M. J. Climent, A. Corma, H. Garcia, R. Guil-Lopez, S. Iborra, V. Fornés, *J. Catal.* 193 (2001) 385–393.



## Publicaciones

- S. Abelló, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, D. Tichit, B. Coq. *Supported Choline Hydroxide (ionic liquid) as Heterogeneous Catalyst for Aldol Condensation Reactions*. Chem. Commun. (2004) 1096-1097.
- S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, J. C. Groen, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros. *Aldol condensations over reconstructed Mg-Al hydrotalcites. Structure-activity relationships related to the rehydration method*. Chem. Eur. J., 11 (2005) 728-739.
- S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, X. Rodríguez, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros. *Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed Mg-Al hydrotalcites in aldol condensations*. Appl. Catal. A., 281 (2005) 191-198.
- S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras. *Nanoplatelet-based reconstructed hydrotalcites: towards more efficient solid base catalysts in aldol condensations*. Chem. Commun. (2005) 1453-1455.
- C. Herdes, M. A. Santos, S. Abelló, F. Medina, L. F. Vega. *Search for a reliable methodology for PSD determination based on a combined molecular simulation-regularization-experimental approach. The case of PHTS materials*. Appl. Surf. Sci. (in press).
- S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros. *Aldol condensation of campholenic aldehyde over activated hydrotalcites*. Appl. Catal. B (2005) (submitted).



## *Publicaciones a congresos*

- S. Abelló, F. Medina, X. Rodríguez, A. Alejandre, J. E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre. *Utilización de hidrotalcitas de cobre y níquel en oxidación catalítica en medio acuoso (CWAO) para el tratamiento de aguas residuales industriales*. Congreso de la Sociedad Española de Catálisis SECAT'01, 25-27 Junio 2001 (Alicante).
- S. Abelló, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, D. Tichit, B. Coq. *Hidrotalcitas modificadas para reacciones de condensación aldólica*. Congreso de la Sociedad Española de Catálisis SECAT'03, 22-25 Junio 2003 (Torremolinos).
- S. Abelló, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, D. Tichit, B. Coq. *Solid base catalysts for aldol condensation of fine chemicals*. 6th. EuropaCat congress, September 2003 (Innsbruck, Àustria).
- S. Abelló, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, D. Tichit, B. Coq. *Hydrotalcite-like catalysts for aldol condensation of citral-ketones*. 4th. European Congress of Chemical Engineering (ECCE-4), September 2003 (Granada).
- S. Abelló, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, D. Tichit, B. Coq. *Choline Hydroxide: A powerful ionic liquid for aldol condensation reactions*. 13th. International Congress on Catalysis, July 2004 (Paris, France).
- R. Segni, C. Taviot-Guého, S. Abelló, F. Medina, D. Tichit. *Caractérisation de la basicité et de l'activité dans une réaction de con-*

*densation aldolique de catalyseurs obtenus à partir de composés de type hydrocalumite et hydrotalcite.* GFECI 2004: Reunión annuelle du Groupe Français d'Étude des composés d'insertion, Mars 2004 (Lacanau, France).

- S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros. *Novel rehydration approaches to maximize the catalytic performance of hydrotalcites in aldol condensations.* 4th. International Conference on Environmental Catalysis, 5-8 June 2005, (Heidelberg, Germany).
- S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras. *Catalizadores básicos tipo hidrotalcita en la síntesis de derivados de aldehído canfolénico mediante aldolización.* Congreso de la Sociedad Española de Catálisis SECAT'05, 27-29 Junio 2005 (Móstoles).