

UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
(UPV - CISC)



Acidos Silícicos como Catalizadores y Fuente de Silicio/Metal para Zeolitas.

TESIS DOCTORAL

PRESENTADA POR:

EVA MARÍA BAREA BERZOSA

DIRIGIDA POR:

PROF. DR. VICENTE FORNÉS SEGUÍ

VALENCIA 2005



Acidos Silícicos como Catalizadores y fuentes de Silicio/Metal para Zeolitas.

MEMORIA

Presentada por:

EVA MARÍA BAREA BERZOSA

Dirigida por:

PROF. DR. VICENTE FORNÉS SEGUÍ

Para optar al título de

DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS

**UNIVERSIDAD POLITECNICA DE
VALENCIA**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA

(UPV - CISC)

Agradecimientos

Al Profesor Avelino Corma por ofrecerme la posibilidad de realizar mi Tesis en un centro tan prestigioso como el Instituto de Tecnología Química, y darme la oportunidad de continuar aprendiendo sobre el apasionante mundo de la Química.

Al Profesor Vicente Fornés, mi director de Tesis, por todo lo que me ha enseñado durante estos cuatro años día a día, por sus consejos, apoyo, confianza y dedicación para la realización de este trabajo. Y sobre todo por su trato familiar, cordial y amable.

A la Gerente del Instituto, Amparo Mifsud, por su trato cercano, así como por su disponibilidad y ayuda para realizar todo tipo de trámite burocrático, y a las "secres".

Al Institute Français du Petrole por la financiación de mi beca, a mi tutor Patrick Bourges y Emmanuelle Guillon por su apoyo y colaboración.

A todos mis compañeros del Instituto. Empezando por la planta baja, continuando por la primera planta, y por supuesto a todos los del segundo piso, mi piso, a ambos lados, los de síntesis donde trabajaba y los de reacción, donde me sentaba. A mis "compis" de Reacción 1, a los del principio y los actuales, Aroa, Jonhy, Mariam, Ernesto, Juan Pablo, A. Chica por todo lo que nos hemos apoyado los unos a los otros en los momentos malos y lo mucho que nos hemos reído juntos en los buenos momentos.

Al "club de atletismo ITQ", los veteranos, por tiempo corriendo que no por otra cosa... Ángel, Mónica, Paco y Manolo. Y las nuevas incorporaciones Cristina, Carlos, Javi y Gonzalín el Asturianín.

En especial a mis amigos del ITQ, con los que he compartido, comparto y compartiré muy buenos momentos. Eva, "Eva Briz me pones la mufla", te debo un beso muy muy grande por todo, eres estupenda guapísima. A María, "Maria de la Ó" que desgraciaita mi niña sería *no* teniéndote a ti... A Natalia, mi Natalí-Anakín...y muchas más cosas que te he llamado durante estos cuatro años, gracias por aguantarme, eres la mejor compi de mesa-confidente que podía tener, "te quiero nena". A Benja, "Benjamin" algún día me tienes que contar tu pasado oscuro y algún día debemos ir a alguna etapa de la Vuelta a España juntos. A Fran, "Francisco" ¿algún día bajaras a almorzar cuando toca? es broma, continua tan agradable como siempre. Y a los que

cambiaron de aires, pero continuamos unidos, Ananda,"Anandis" te admiro y te quiero, tengo ganas de darte un beso ... de los míos, por cierto cada día estas mas guapa ¿qué haces?. A Salva y Cecilia,"Salvita y Chechi" por separado erais estupendos y ahora juntitos... estupendos al cuadrado, un beso para los dos.

A mis "Químicas": Cari, Carmina, Cristina, Rosario, Maise y Mónica, un besazo para todas, sois estupendas.

A Javi, por compartir conmigo el breve instante que es la vida.

Por último, a toda mi familia, los Valencianos y los Zaragozanos. Y muy especialmente, a Mis Padres, sois lo más bonito que tengo, gracias a vosotros hoy estoy aquí. Sois la fuerza que me lleva, que me empuja y que me llena, sois la fuerza de mi corazón.

ÍNDICE

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN.	1
1. Materiales Laminares.	2
Arcillas.	2
Hidróxidos dobles laminares.	5
Fosfatos y Fosfonatos laminares.	7
Titanatos laminares.	9
Aluminofosfatos y silicoaluminofosfatos laminares.	9
Otros materiales laminares.	10
2. Zeolitas Laminares.	11
2.1. Zeolitas tipo MWW.	12
MCM - 22.	13
MCM - 49.	16
MCM - 56.	17
2.2. Zeolitas tipo Ferrierita.	18
Ferrierita.	18
PREFER y Otros Precursores Laminares tipo FER.	21
2.3. Zeolita Nu - 6.	24
2.4. Zeolitas con intermedios laminares inestables en su proceso de síntesis.	25
3. Modificación de Zeolitas Laminares.	26
3.1. Zeolitas Pilareadas.	27
MCM - 36	28
ITQ - 36	29
3.2. Zeolitas Deslaminadas.	32
ITQ - 2.	33
ITQ - 6.	39
ITQ - 18.	44
4. Ácidos Silícicos Laminares.	48

Referencias Bibliográficas	
Capítulo 2. OBJETIVOS.	66
Capítulo 3. EXPERIMENTAL.	67
1. Reactivos.	67
Gases.	67
Líquidos.	67
Sólidos.	67
2. Técnicas de Caracterización.	68
Difracción de Rayos X.	68
Espectroscopía Infrarroja. Adsorción/Desorción de Py.	69
Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).	72
Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).	76
Espectroscopía Ultravioleta – Visible (UV - VIS).	77
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	79
Reducción a Temperatura Programada (TPR).	80
Análisis Textural.	81
Análisis Termogravimétrico (ATG).	82
Análisis Químico.	83
3. Síntesis y preparación de materiales.	83
3.1. Síntesis de Ácidos Silícicos.	83
3.2. Preparación de materiales Pilareados.	84
3.3. Preparación de materiales Deslaminados.	85
3.4. Síntesis de Zeolitas.	86
Zeolita Y.	86
Zeolita Beta.	87
ZSM - 5.	87
Referencias Bibliográficas.	

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	90
1. Síntesis y Caracterización de Ácidos Silícicos.	90
Incorporación de Aluminio.	95
Incorporación de otros metales.	102
2. Tratamientos post - síntesis. Modificación de las propiedades de superficie.	123
Pilarización de Ácidos Silícicos.	129
Deslaminación de Ácidos Silícicos.	142
3. Actividad Catalítica.	148
3.1. Hidroisomerización - Hidrocraqueo de n - hexadecano.	149
Parte Experimental.	150
Actividad Catalítica.	151
4. Síntesis de Zeolitas con metales incorporados.	159
4.1. Síntesis y caracterización de las Zeolitas Y, Beta y ZSM-5.	160
Referencias Bibliográficas.	
Capítulo 5. CONCLUSIONES.	181
Anexos:	182
Anexo I: Índice de Figuras.	182
Anexo II: Índice de Tablas.	190
Artículos y Patentes	193

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1. Materiales Laminares.

Arcillas

Hidróxidos dobles laminares.

Fosfatos y Fosfonatos laminares.

Titanatos laminares.

Aluminofosfatos y silicoaluminofosfatos laminares.

Otros materiales laminares.

2. Zeolitas Laminares.

2.1. Zeolitas tipo MWW.

MCM - 22.

MCM - 49.

MCM - 56.

2.2. Zeolitas tipo Ferrierita.

Ferrierita.

PREFER y Otros Precursores Laminares tipo FER.

2.3. Zeolita Nu - 6.

2.4. Zeolitas con intermedios laminares inestables en su proceso de síntesis.

3. Modificación de Zeolitas Laminares.

3.1. Zeolitas Pilareadas.

MCM - 36

ITQ - 36

3.2. Zeolitas Deslaminadas.

ITQ - 2.

ITQ - 6.

ITQ - 18.

4. Ácidos Silícicos Laminares.

Referencias Bibliográficas

La catálisis heterogénea es de una gran importancia en la industria farmacéutica, química fina y en la industria petroquímica¹. Prácticamente todos los procesos que se desarrollan actualmente en dichas industrias necesitan de la acción de un catalizador, es decir, un material que combina una elevada estabilidad térmica además de elevada superficie específica y unas propiedades de acidez y selectividad de forma adecuadas para activar y / o acelerar una reacción química, minimizando los tiempos y costos de los procesos. En las últimas décadas los catalizadores convencionales han sido reemplazados por aluminosilicatos, materiales catalíticos que combinan una excelente actividad en reacciones catalizadas por centros ácidos con una elevada estabilidad térmica e hidrotérmica². Dentro de la familia de los aluminosilicatos los que poseen estructuras microporosas tridimensionales (las zeolitas), son significativamente más activos que los bidimensionales o laminares (por ejemplo las arcillas³), o los amorfos (sílice alúmina o MCM - 41^{4,5}). Una de las características más importantes de las zeolitas como catalizadores es su control de la selectividad, debido a las dimensiones moleculares de sus poros y cavidades, que introducen los conocidos efectos de selectividad de forma tanto a los reactivos y a los productos como a los estados de transición. Sin embargo, cuando la molécula del reactivo es muy voluminosa, como es el caso del hidrocrackeo de gasoil de vacío o de ceras, éste entramado tridimensional de poros que poseen las zeolitas introduce un efecto de selectividad no deseado. Por ello, actualmente se están desarrollando una serie de catalizadores basados en aluminosilicatos laminares que pueden ser exfoliados ^{6,7} o deslaminados. Este procedimiento permite obtener láminas cristalinas individuales de naturaleza zeolítica, en las cuales, la totalidad de los potenciales centros activos son accesibles a través de su superficie externa, eliminando el problema de accesibilidad y selectividad de forma tanto de reactivos como de productos.

El estudio de a la síntesis, caracterización y posterior transformación de nuevos materiales laminares es un tema de actualidad y con un gran interés aplicado.

1. MATERIALES LAMINARES.

Arcillas

Químicamente las arcillas⁸ se definen como silicatos de aluminio / magnesio hidratados, pudiendo contener otros elementos, tales como hierro, calcio, sodio, potasio y otros, presentando una estructura cristalina laminar o fibrosa.

La estructura laminar que presentan las arcillas esta basada en láminas individuales unidas entre sí, estando cada lámina constituida por la asociación de capas continuas formadas por unidades estructurales de tetraedros SiO_4 (capas tetraédricas) u octaedros AlO_6 / MgO_6 (capas octaédricas) (Figura 1.1).

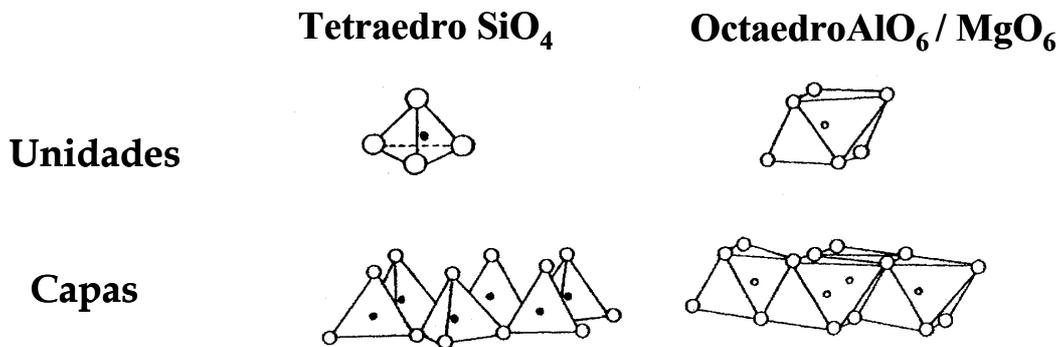


Figura 1.1. Unidades estructurales de las arcillas.

En función de las diferentes asociaciones de las capas tetraédricas y capas octaédricas, los minerales arcillosos se pueden clasificar en diferentes grupos o familias tales como, por ejemplo, el grupo de las esmectitas (montmorillonita, nontronita, beidellita, saponita, etc.) que presentan una lámina tipo 2:1, formada por dos capas tetraédricas con una central octaédrica, unidas entre sí por los átomos de oxígeno comunes (Figura 1.2).

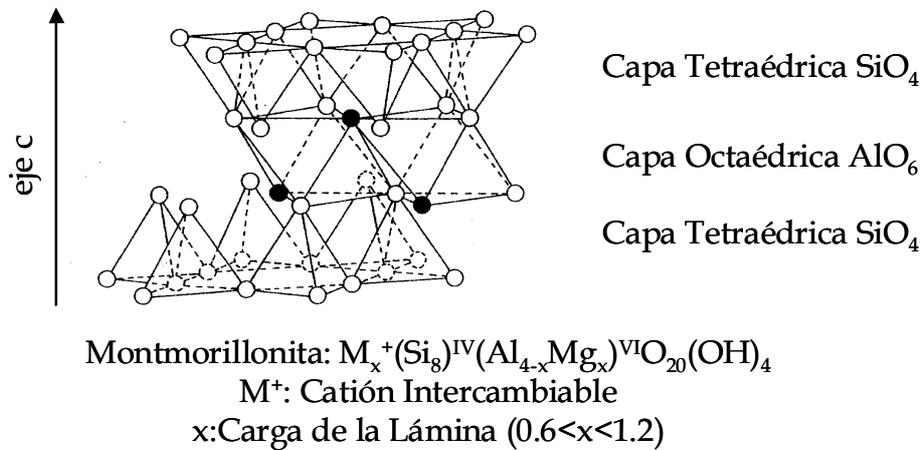


Figura 1.2. Estructura tipo 2:1, perteneciente al grupo de las Esmectitas.

Las láminas crecen en la dirección de los ejes a y b, y se apilan de manera ordenada siguiendo el eje c. En la región interlaminares se sitúan los cationes intercambiables compensando la deficiencia de carga positiva⁹ de las láminas. Los cationes en posiciones interlaminares son fácilmente hidratados en ambientes húmedos pudiendo aumentar la distancia interlaminares o el espaciado basal entre las láminas respecto a una arcilla anhidra. Esta propiedad se denomina hinchamiento interlaminares, y es una propiedad general para todas las arcillas¹⁰. Estas dos características pueden ser aprovechadas para obtener arcillas con diferente espaciado interlaminares según la propia naturaleza del cation intercambiado¹¹, la cantidad de agua presente y la presencia de otras moléculas polares¹². Debido a su facilidad de hinchamiento interlaminares se pueden transformar en materiales pilareados aumentando la distancia interlaminares entre las láminas así como la accesibilidad a los centros activos. El proceso de pilarización de los materiales arcillosos, consiste en un intercambio iónico de los cationes interlaminares por otros cationes de gran tamaño, que mantienen separadas las láminas (Figura 1.3). Además, usando pilares que posean grupos funcionales se puede dotar a las arcillas de ciertas propiedades catalíticas adicionales.

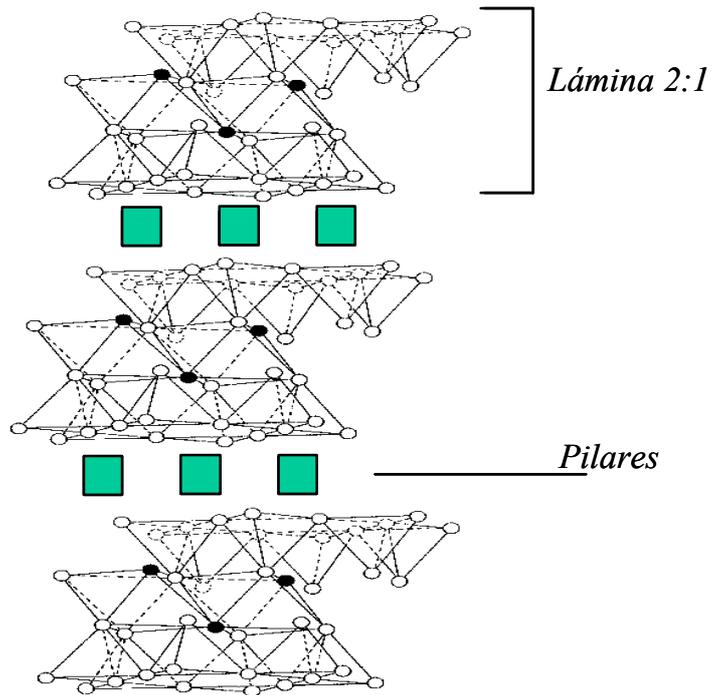


Figura 1.3. Estructura Pilareada de una Arcilla Tipo 2:1.

Los agentes pilareantes más empleados son cationes organometálicos complejos y polihidroxidaciones ya que son de fácil obtención, y permiten un control adecuado sobre sus condiciones de preparación. Entre los más empleados se encuentran diferentes óxidos de Zirconio¹³, Cromo¹⁴, Hierro¹⁵, Titanio¹⁶, Silicio^{17,18} y de Aluminio (Ion de Keggin, Al₁₃)¹⁹(Figura 1.4).

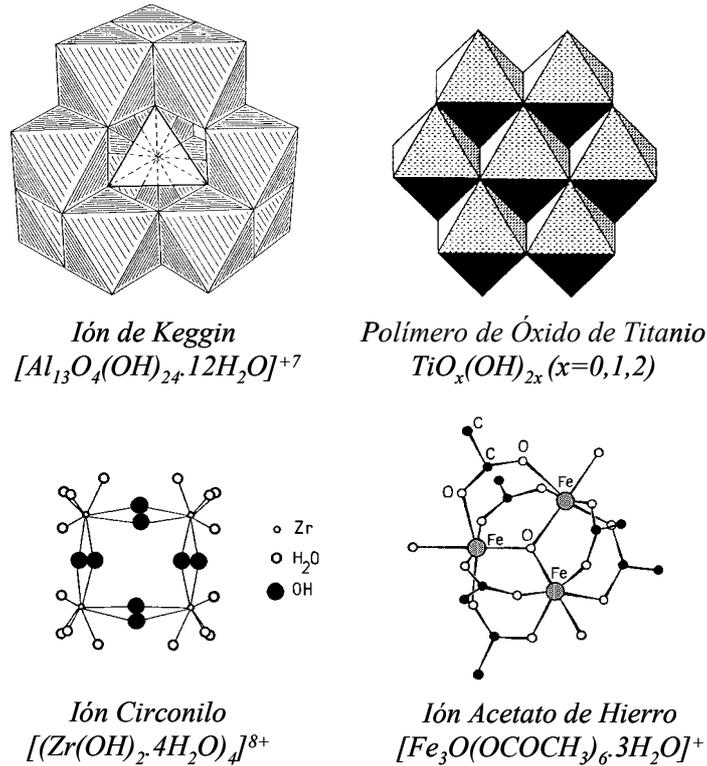


Figura1.4. Diferentes agentes pilareantes.

Tras el proceso de pilarización, los materiales arcillosos presentan una distancia interlamina que oscila entre 1.6 y 2.8 nm, y su superficie BET esta comprendida entre 200 y 500 m²/g, presentando elevada estabilidad térmica ²⁰ y una mayor acidez Brönsted y Lewis que una arcilla sin pilarear.

Hidróxidos Dobles Laminares

Los hidróxidos dobles laminares (Layered Double Hydroxydes, LDH) ²¹ presentan una estructura en la que las láminas individuales están formadas por polihidroxidaciones bidimensionales con exceso de carga positiva compensada con aniones hidratados que se sitúan en el espacio interlamina. Debido a su similitud estructural con las arcillas, las hidrotalcitas (LDHs) son conocidas como arcillas aniónicas.

La estructura ²² de estos compuestos esta formada por láminas tipo Brucita. La estructura de la Brucita consta de unidades básicas de octaedros de Mg⁺², coordinado a 6 grupos de OH⁻, tres de los cuales comparten sus vértices con hidroxilos

pertenecientes a los octaedros vecinos, generando láminas bidimensionales que se extienden a lo largo de los ejes a y b, y se mantienen unidas mediante enlaces de hidrógeno en el eje c.

Cuando el ion Mg^{+2} es sustituido parcialmente por cationes trivalentes tales como Fe^{+3} o Al^{+3} se genera una carga positiva que es compensada con aniones, tales como CO_3^{-2} , OH^- , Cl^- , NO_3^- , ... que se sitúan entre las láminas (Figura 1.5)

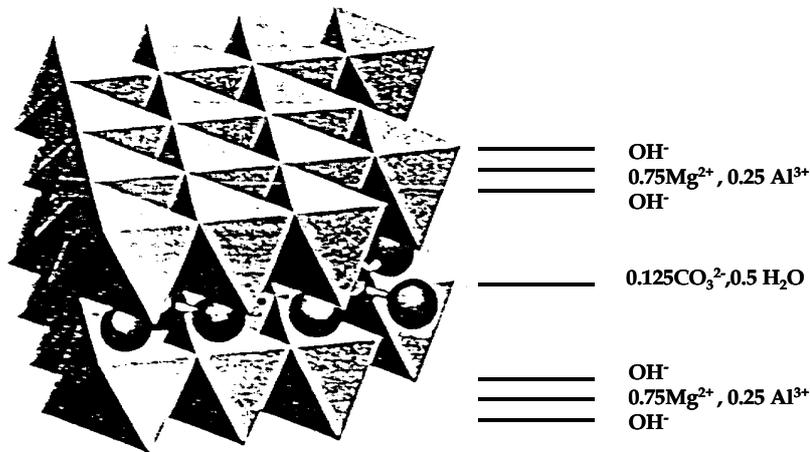


Figura 1.5. Estructura de un Hidróxido Doble Laminar (Hidrotalcita).

La formula general que representa a los hidróxidos dobles laminares es:



Siendo M(II) y M(III) los metales di y trivalentes, y A^{n-} es el anión que compensa la carga + entre las láminas.

En función de la naturaleza de M(II), M(III) y A^{n-} las propiedades del material son diferentes²³ aunque se mantiene una estructura similar.

A pesar de su similitud estructural con las arcillas, los LDHs no son fácilmente pilareables, únicamente los aniones polioxometalatos (POMs) con alta carga pueden pilarear de forma satisfactoria a estos laminares. El proceso de pilarización de estos materiales con POMs necesita de una etapa previa de hinchamiento que se realiza por intercambio o solvatación con grandes aniones orgánicos, como p - toluensulfonato, ter - ftalato, glicerol, sulfatos o carboxilatos^{24,25}, estos últimos de menor tamaño. De esta

forma obtenemos el material pre - expandido y que es fácilmente pilareado con los POMs.

En los LDHs el proceso de pilarización no se puede llevar a cabo en una sola etapa ya que los hidróxidos dobles laminares son básicos y los agentes pilareantes (POMs) son ácidos, produciéndose reacciones de hidrólisis que generan materiales con varias fases cristalinas. Algunos de los POMs más comunes son, ion de Keggin del tipo α - $(XM_{12}O_{40})^{n-(20)}$, complejos de ftalocianina como el tetrasulfonato de Co(II), $([CoPcTs]^{4-})$, decavanadato $([V_{10}O_{28}]^{6-})$, etc.

Los hidróxidos dobles laminares pilareados poseen espaciados basales que varían entre 1.2 y 2.3 nm con áreas superficiales entre 30 y 160 m²/g. El mayor inconveniente que presentan estos materiales tanto pilareados como sin pilarear, es su baja estabilidad térmica²⁶: descomponen a temperaturas inferiores a 250°C generando óxidos mixtos amorfos de baja área²⁷.

Estos materiales son empleados²² es general, como intercambiadores aniónicos, en catálisis básica, estabilizadores en producción de polímeros, en medicina (antiácido) y como absorbentes.

Fosfatos y fosfonatos laminares

Los fosfatos de metales de estado de oxidación IV, cuya fórmula general es, $M(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ siendo $M = Zr, Sn, Ti, Ge, Pb$, presentan una estructura laminar²⁸.

La estructura se basa en láminas de grupos fosfato en coordinación tetraédrica, donde tres de los oxígenos interaccionan con un metal M y el cuarto esta orientado hacia la región interlaminar en forma de OH, generando una ligera acidez (un grupo ácido por cada átomo de fósforo). Esta característica confiere a estos materiales capacidad de intercambio cationico. Los metales M (Zr, Sn, Ti, Ge, Pb) se sitúan entre las capas tetraédricas de fósforo, en coordinación octaédrica, estando las láminas unidas entre sí mediante fuerzas de Van der Waals. (Figura 1.6).

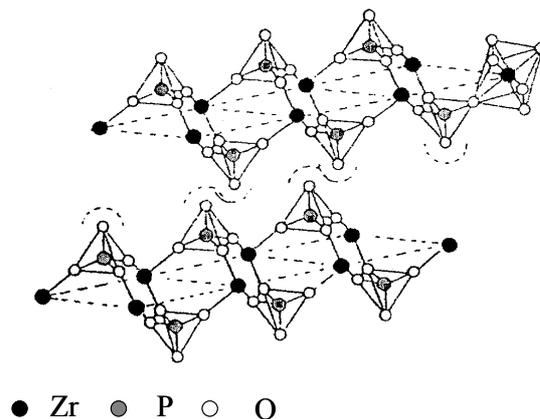


Figura 1.6. Esquema de la estructura del α - ZrP.

Tal y como ya se ha explicado anteriormente en el caso de las arcillas y los hidróxidos dobles laminares, para aumentar la superficie específica de los materiales laminares es necesaria la aplicación de un tratamiento post - síntesis como puede ser el proceso de pilarización. En el caso de los fosfatos de metales el proceso de pilarización es complicado ya que al poseer los grupos P - OH entre las láminas la interacción entre ellas es elevada, impidiendo la intercalación directa²⁹ de un polication como agente pilareante. Por tanto, estos materiales deben ser sometidos a un proceso de hinchamiento o pre - expansión que consiste en un intercambio catiónico entre los protones de los grupos P - OH y aminos o alquilamonios de cadena corta³⁰, por ejemplo n - propilamina y tetrametilamonio. Una vez hinchado el material se intercalan los policationes mediante intercambio directo, el material resultante se calcina, convirtiendo el polication en óxido obteniéndose el material pilareado²⁹. Existen otros métodos de pilarización que consisten en intercalar un ligando L que se coordina a un metal M^{+n} que se intercambia previamente y que se sitúa entre las láminas^{31,32} o mediante intercalación de compuestos orgánicos, usualmente grupos arilos suficientemente grandes para mantener las láminas separadas³³.

En general, la pilarización de este tipo de compuestos no es muy satisfactoria porque se crean un número de pilares tan elevado en la región interlamina que llega a colapsarla, debido a la alta densidad de carga³² (diez veces mayor que en una arcilla).

Los agentes pilareantes que se usan en las arcillas, también son validos para los fosfatos laminares^{34, 35}, aunque existen otros agentes pilareantes exclusivos para éstos, como son el siloxano octamerico y fosfonatos bifuncionales.

Pese a que las propiedades de los fosfatos laminares son muy similares a las de las arcillas, son más estables térmicamente, sobre todo en el caso de los fosfatos de zirconio. Además de su estabilidad térmica, el proceso de pilarización crea una elevada accesibilidad del material y el propio pilar hace aumentar la acidez Brönsted respecto al material sin pilarear³⁶, por lo que los fosfatos pilareados son empleados como catalizadores de reacciones ácidas y, en función de la naturaleza del pilar, pueden ser también catalizadores de reacciones específicas como oxidaciones.

Titanatos laminares

Se conocen multitud de titanatos laminares que, según sus características, pueden ser titanatos alcalinos^{37,38} ($K_2Ti_4O_9$, $Na_2Ti_3O_7$ o $Na_4Ti_2Si_8O_{22} \cdot 4 H_2O$ (JDF - L1)) o de metal sustituido ³⁹ ($K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$).

La elevada densidad de carga interlaminar presente en estos materiales hace muy complicado que se puede llevar a cabo con éxito el proceso de pilarización directo. Es necesaria, una etapa previa de expansión por intercalación de aminas o alquilaminas de cadena larga, obteniendo espaciados basales de hasta 2.9 nm. Tras la etapa previa de hinchamiento se lleva a cabo el proceso de pilarización con éxito. Los agentes pilareantes que han dado resultados satisfactorios, obteniendo titanatos laminares pilareados con áreas que alcanzan 470 m²/g han sido TEOS⁴⁰, policationes del tipo Al₁₃ (ion de Keggin)⁴¹ o, incluso, el propio óxido de titanio⁴².

Aluminofosfatos y Silicoaluminofosfatos laminares

Se trata de materiales de estructura zeolítica con características laminares. Su estructura consiste en una red tridimensional en la que se alternan tetraedros de Aluminio (AlO₄) con tetraedros de fósforo (PO₄) conectados entre si mediante los átomos de oxígeno comunes de los tetraedros vecinos. La fórmula empírica de estos compuestos (sin tener en cuenta el ADE neutro que se encuentra en la región interlaminar y determina la distancia basal entre las láminas) es AlPO₄, que es isoelectrónica con SiO₂. La estructura de estos compuestos es neutra, por lo que no presentan capacidad de intercambio⁴³. La sustitución de Al y/o P por Si crea una descompensación de carga en la lámina que introduce capacidad de intercambio y acidez en estos materiales. Por otro lado, durante su síntesis se pueden introducir en la red tridimensional de estos compuestos otros cationes, como por ejemplo Co, Ni, Fe,...

^{45, 46, 47} creando cargas positivas a lo largo de la red y dotando a estos compuestos de un carácter ácido - base. Si los metales introducidos en la red son paramagnéticos, se generan materiales con propiedades magnéticas. Algunos de estos materiales presentan estructuras análogas a conocidos silicatos laminares, como la Kanemita⁴³, perteneciente a la familia de los ácidos silícicos (Figura 1.7).

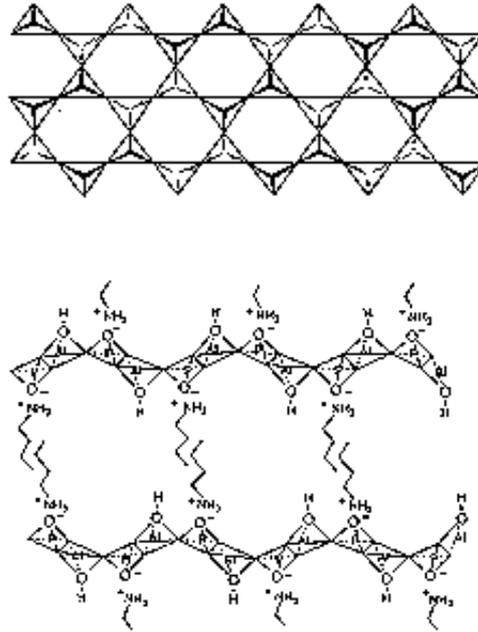


Figura 1.7. Esquema estructural del ALPO laminar con estructura Kanemita⁴³.

En estos últimos años han sido descritas varias estructuras de ALPOs bidimensionales⁵¹⁻⁶², con relaciones atómicas P/Al mayor de la unidad, lo que las diferencia de las estructuras tridimensionales, cuya relación molar P/Al es uno. La variación estructural de los aluminofosfatos laminares es muy amplia, pero presentan del inconveniente de ser muy inestables térmicamente en todos los casos.

Otros Materiales Laminares

En este apartado se pueden citar un amplio grupo de óxidos laminares que presentan Nb, C, Mo, S, Fe, V, W, As, Mn, etc... en su estructura⁶³ y cuyas láminas individuales consisten en capas de Perowskita (óxido mixto) separadas por iones A^+ (K, Rb, Cs, Tl)⁶⁴.

El Niobato de lantano, KLaNb_2O_7 , es el ejemplo más destacado de este tipo de compuestos⁶⁵, que al ser sometidos a un proceso de hinchamiento previo con n-hexilamina se consigue separar lo suficiente las láminas, favoreciendo el proceso de pilarización posterior. Este proceso de pilarización únicamente es satisfactorio cuando el agente pilareante es óxido de silicio (TEOS), obteniendo superficies de $251 \text{ m}^2/\text{g}$ y espaciados interlaminares de 2.5 nm. Sin embargo, cuando la naturaleza del agente pilareante es diferente del silicio, por ejemplo policationes de Al, Ti o Zr, se llega a colapsar completamente la región interlaminares. Los Niobatos pilareados presentan una elevada estabilidad térmica y han sido utilizados como catalizadores ácidos⁶⁶.

Existen otros muchos compuestos que presentan naturaleza laminar, entre los que se puede destacar al grafito, sulfuros (MoS_2 , FeS_2), óxidos (V_2O_5), hidróxidos [$\text{MoO}_3(\text{OH})_2$, $\text{WO}_3(\text{OH}_2)$], arsenatos (KNiAsO_4 , NaNiAsO_4), vanadatos (KV_3O_3), molibdatos ($\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$), manganatos ($\text{Na}_4\text{Mn}_{10}\text{O}_{27} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), cloruros (ReCl_3), oxiclорuros (FeOCl) o cianuros ($\text{Ni}(\text{CN})_2$)⁶⁷. Todos ellos son capaces de sufrir interacciones con alquilaminas, lográndose obtener dispersiones coloidales formadas por láminas o agrupaciones de láminas, dispersas de manera individual⁶⁸.

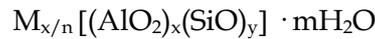
2. ZEOLITAS LAMINARES.

En este apartado se describirán silicoaluminatos de naturaleza zeolítica que poseen características laminares, introduciendo el concepto de precursor laminar de las zeolitas tridimensionales que se generan a partir de estos.

Las zeolitas son una familia de aluminosilicatos que presentan una serie de propiedades particulares como son el intercambio de iones y la desorción reversible de agua. La propiedad de desorber reversiblemente el agua da el nombre de zeolita a estos materiales, el cual deriva de dos palabras griegas, zeo: hervir y lithos: piedra⁶⁹.

La estructura de estos materiales, tanto naturales como sintéticos, se basa en un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 , siendo $\text{T} = \text{Si}$ y Al , unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes, generando un entramado de canales y cavidades de dimensiones moleculares, que conforman la estructura de las zeolitas, confiriéndole porosidad y una elevada superficie específica. Los tetraedros de Al^{+3} (AlO_4) introducen cargas negativas en la estructura, que son compensadas por cationes de intercambio rodeados por moléculas de agua.

La fórmula química por celda unidad puede ser expresada como⁷⁰:



Siendo M un catión de valencia n , donde m es el número de moléculas de agua y la suma de x e y indica el número de tetraedros por celda unidad.

La accesibilidad de moléculas de reactivos al entramado cristalino de las zeolitas, siempre está limitada al diámetro de poro que forman los TO_4 , es decir, únicamente podrán entrar y/o salir del espacio interno las moléculas cuyas dimensiones sean inferiores al diámetro de poro, el cual varía de una zeolita a otra⁷⁰.

Existe una serie de zeolitas que cristalizan en forma de un precursor zeolítico laminar antes de alcanzar su estructura final mediante el proceso de calcinación. Estos precursores son semejantes a los materiales laminares descritos en los apartados anteriores, en los que las láminas se mantienen separadas unas de otras por cationes y moléculas de solvatación, por lo que se comportan de una forma muy parecida y son susceptibles de ser hinchados, pilareados o exfoliados, generando materiales con elevada superficie externa, exhibiendo una mayor accesibilidad y conservando las propiedades características de las zeolitas.

2.1. Zeolitas tipo MWW.

Las zeolitas tipo MWW se obtienen a partir del precursor zeolítico MWW, cuya estructura se basa en láminas de 2.5 nm de espesor con un único canal sinusoidal constituido por anillos de 10 miembros (10MR). En la superficie de cada lámina existe una gran cantidad de grupos silanoles (Si - OH), los cuales durante la calcinación, reaccionan con los grupos - silanoles presentes en las láminas adyacentes, condensando y formando la estructura tridimensional. Al unirse las láminas, se forma un segundo sistema de poros constituido por supercavidades delimitadas por anillos de 12 miembros (12MR), ya que en la superficie de cada lámina se encuentran la mitad de estas supercavidades.

En la Figura 1.8 se observa el esquema de la estructura del precursor zeolítico MWW⁷¹.

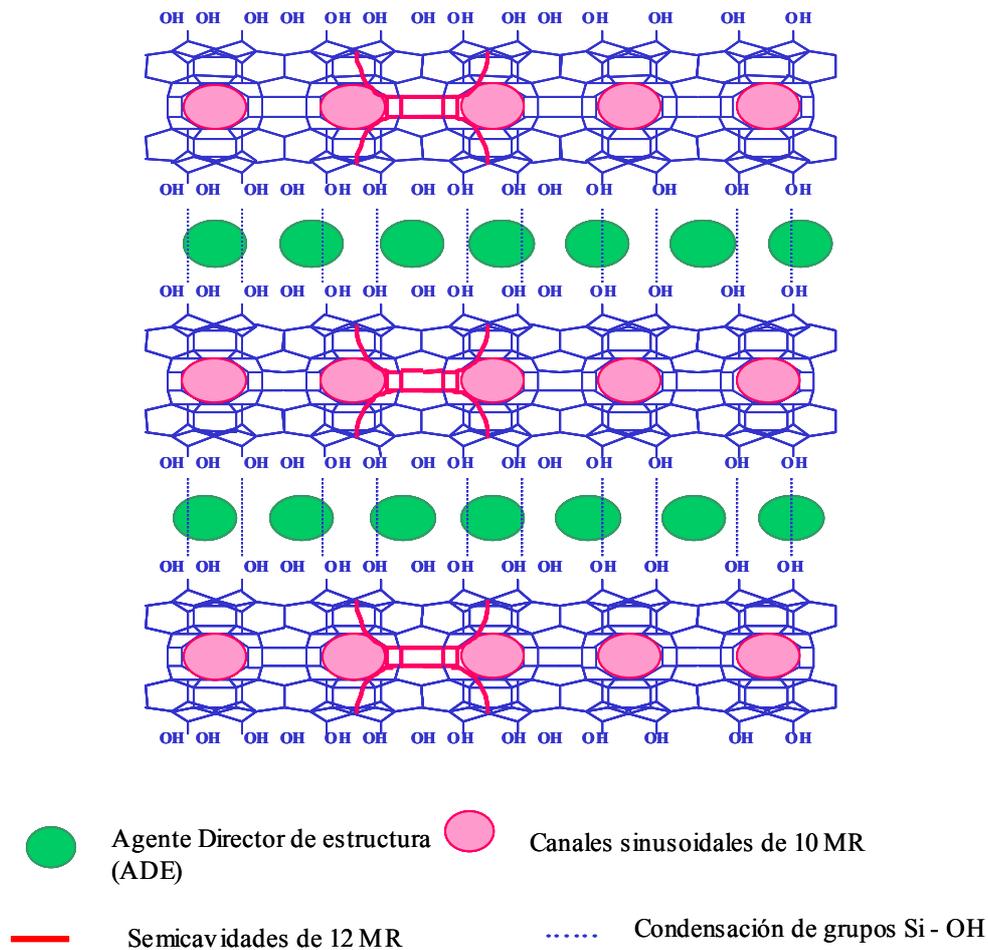


Figura 1.8. Esquema del precursor laminar MWW.

La formación de un intermedio zeolítico laminar y su transformación a una estructura zeolítica tridimensional se puede explicar fácilmente mediante difracción de rayos X. Las reflexiones $00l$, que indican la distancia interlaminar en el eje c , desaparecen al calcinar el precursor, debido a la condensación de las láminas. Por el contrario, los picos asignados a reflexiones $h00$, $0k0$ y $hk0$, intrínsecas a la propia estructura de la lámina, permanecen invariables. Tal y como se observa en la Figura 1.9 para el precursor laminar las reflexiones (001) y (002) correspondientes a una distancia interlaminar de 2.85 nm (espesor la de la lámina mas el espacio interlaminar), desaparecen por completo una vez que la materia orgánica es eliminada por calcinación y las láminas se unen entre si⁷².

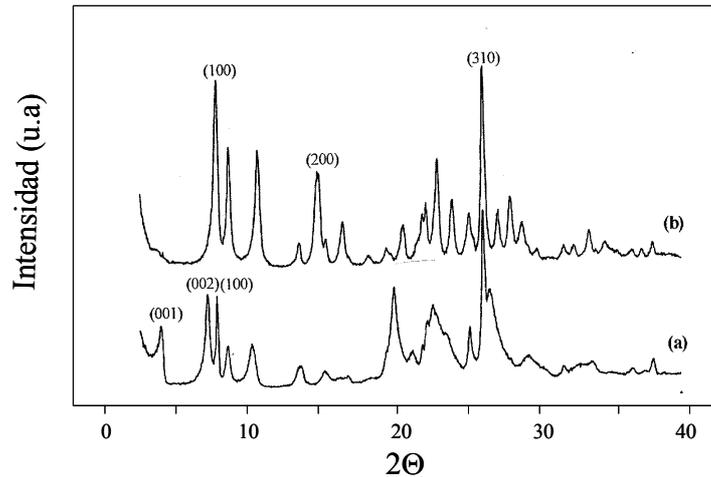


Figura 1.9. Difractogramas de rayos X. (a) Precursor MCM - 22 sin calcinar, (b) Estructura MCM - 22 tras calcinar.

A partir de los correspondientes precursores laminares se obtienen diferentes estructuras zeolíticas tridimensionales tras condensar las láminas, tales como la MCM - 22, ITQ - 1, ERB - 1, PSH - 3 y SSZ - 25. Todas ellas son isoestructurales aunque se han obtenido usando diferentes condiciones de síntesis y, en algunos casos, diferentes cationes. Los materiales MCM - 49 y MCM - 56 también son isoestructurales a la MCM - 22 pero se caracterizan por poseer estructuras tridimensionales de síntesis (MCM - 49), o bien, presentan desplazamientos ordenados en el plano ab (MCM - 56).

MCM - 22

En 1990, Rubin y col. Descubrieron una nueva zeolita denominada MCM - 22⁷³, obtenida empleando como agente director de estructura hexametiliminina (HMI). En estudios posteriores, Leonowicz y col⁷¹ publicaron la estructura de la zeolita MCM - 22 formada por dos sistemas de poros de independientes, siendo ambos accesibles por anillos de 10 miembros (10MR). Uno de los sistemas de poros está definido por canales sinusoidales y bidireccionales de 0.52 nm, mientras que el otro, consiste en grandes supercavidades con un diámetro interno libre de 0.71 nm delimitado por un anillo elipsoidal de 12 miembros (12 MR) y una altura interna de 1.82 nm. En la Figura 1.10. se muestra de forma esquemática la estructura de la zeolita MCM - 22, donde se observan claramente los dos sistemas de canales independientes. El diagrama de rayos X de la zeolita MCM - 22 esta representado en la Figura 1.9.

Tal y como ya se ha explicado anteriormente, existen varias zeolitas isoestructurales con la MCM - 22. Así es por ejemplo, en 1984, Puppe y col⁷⁴, habían sintetizado un aluminosilicato cristalino denominado PSH - 3 que resultó tener la misma estructura que la zeolita MCM - 22

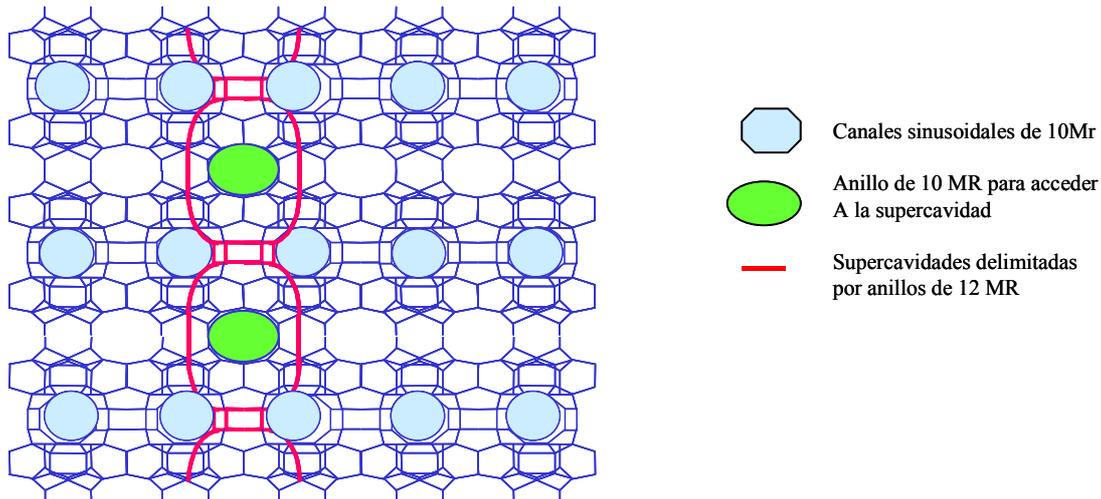


Figura 1.10. Esquema de la estructura de la zeolita MCM - 22.

En 1987, Zones⁷⁵ obtuvo el aluminosilicato denominado SSZ - 25 cuyas características eran muy similares a la MCM - 22. Aunque en un principio se planteó la posibilidad de que este material presentase un único sistema de canales delimitado por anillos de 12 miembros (12MR)⁷⁶, Corma y col⁷⁷ demostraron que se trataba de un isomorfo de la zeolita MCM - 22. La zeolita denominada ITQ - 1⁷⁸ es un material microporoso isoestructural con las zeolitas tipo MWW, presentando la característica fundamental de que es un material puramente silíceo, ya que el resto de los materiales descritos hasta ahora se obtienen en presencia de una determinada cantidad de cationes trivalentes ⁷⁹. A pesar de que la ITQ - 1 es una zeolita que ha sido descrita como pura sílice, es posible incorporar otros cationes como aluminio o titanio, aunque siempre en proporciones no muy elevadas (Si/Al=50, Si/Ti=80) ⁸⁰. Se han realizado estudios de microscopía electrónica de alta resolución y microdifracción en las zeolitas ITQ - 1 y MCM - 22, llegándose a la conclusión de que ambos materiales presentan estructuras idénticas ⁷⁷. Por último, en 1988 Bellusi y col⁸¹ obtuvieron un borosilicato microporoso denominado ERB - 1. Este material es isoestructural con el aluminosilicato MCM - 22 y también presenta una estructura laminar bidimensional

cuando esta recién sintetizado, presentando un entramado tridimensional tras su calcinación.

MCM - 49

La zeolita MCM - 49⁸² es un aluminosilicato tridimensional con estructura idéntica a la MCM - 22. La diferencia consiste en que la zeolita MCM - 49 se obtiene de síntesis con estructura tridimensional. En la Figura 1.11 se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras MCM - 22 calcinada y MCM - 49 recién sintetizada, observándose que la diferencia entre ambas es mínima, lo que significa que la zeolita MCM - 49 presenta las láminas individuales conectadas entre sí desde la síntesis⁸³.

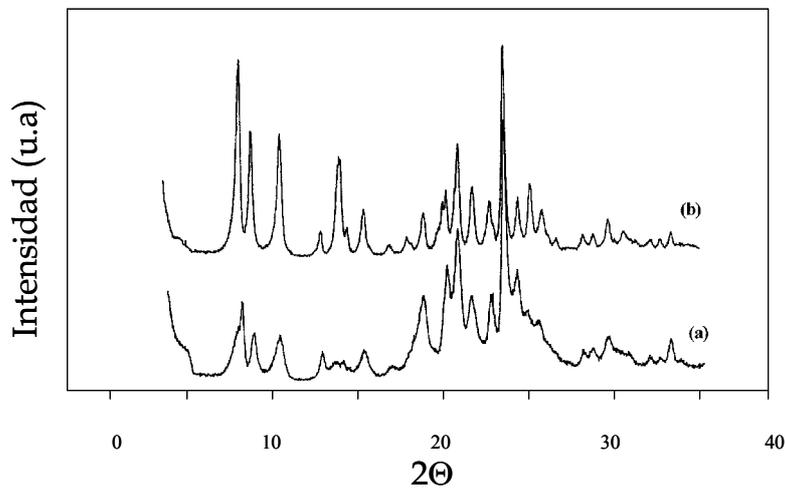


Figura 1.11. Difractogramas de rayos X: (a) MCM - 49, (b) MCM -22

Ambos materiales se obtienen en unas condiciones de síntesis muy parecidas, siendo el factor determinante para obtener uno u otro material la relación molar template (HMI)/ catión inorgánico (Na^+). Experimentalmente se observa que cuando esta relación es menor que 2.0 se obtiene MCM - 49, aumentando en 0.2 Å el parámetro de celda respecto a la MCM - 22⁸⁴.

MCM - 56

El material denominado MCM - 56, posee la misma estructura laminar que el precursor de la MCM - 22, pero se diferencia de éste en que sus láminas no condensan tras la calcinación, sino que mantienen su estructura laminar ⁸⁵. Esta zeolita presenta un área próxima a los 400 m²/g y elevada capacidad de absorción de moléculas de gran tamaño. El proceso de obtención de la MCM - 56 es similar al de la MCM - 22, con la única diferencia de que el tiempo de síntesis se reduce de 9 a 2 días y la cantidad de agua empleada se reduce a la mitad. La mayor diferencia en los diagramas de Rayos de X se da en la región de espaciado correspondiente a 0.75 - 1.10 nm, donde la MCM - 22 exhibe dos picos con máximos aproximadamente a 0.80 nm (reflexión 101) y 1.00 nm (reflexión 102), mientras que en esa zona la MCM - 56 presenta únicamente una banda ancha centrada alrededor de 0.90 nm tal y como se muestra en la Figura 1.12. El diagrama tan característico de la MCM - 56 se podría explicar suponiendo la existencia de un cierto desorden de las láminas en el plano *ab*.

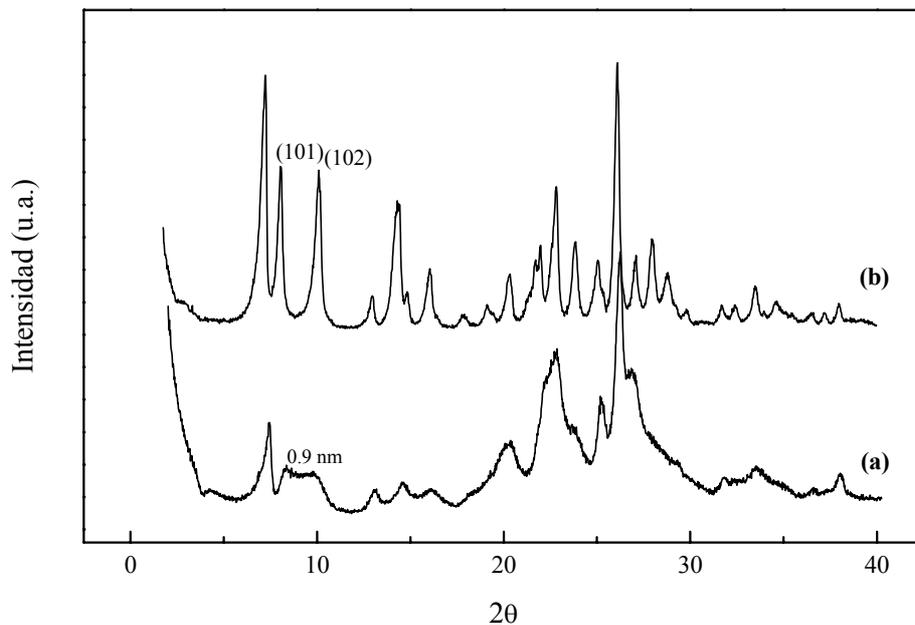


Figura 1.12. Difractogramas de rayos X: (a) MCM - 56, (b) MCM - 22

Recientemente, se ha realizado un profundo estudio de la topología de este material a través de microscopía TEM de alta resolución (Figura 1.13). Los resultados obtenidos indican que las láminas tipo MWW que conforman la estructura de la MCM - 56 están curvadas⁸⁶ lo que explicaría su peculiar difractograma de rayos X. El grado de desorden alcanzado en el MCM - 56 es fácilmente reproducible, ya que un simple

tratamiento del precursor laminar MCM - 22 con una mezcla de acetona / agua, proporciona un material cuyo difractograma es muy similar al de la zeolita MCM - 56. Es por ello que tanto la MCM - 56 como la MCM - 22 presentan propiedades fisicoquímicas y reactividad catalítica muy parecida⁸⁷.

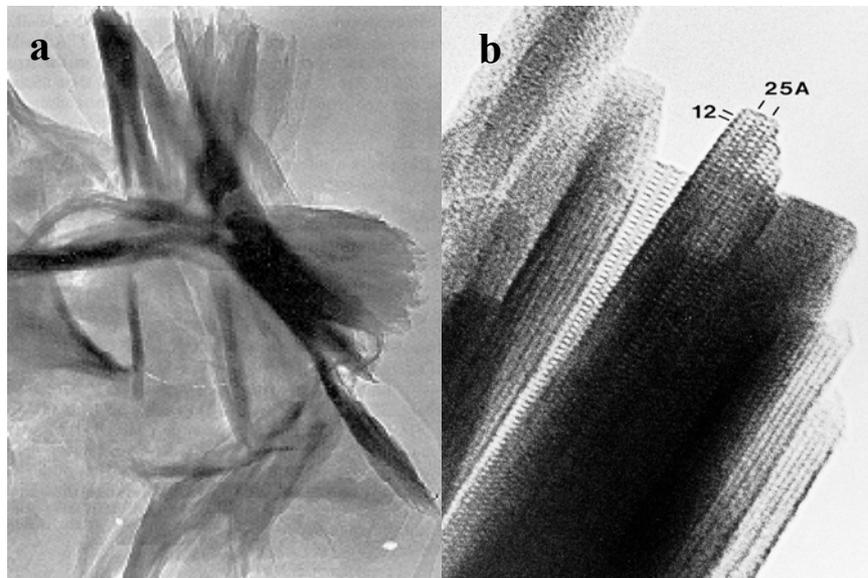


Figura 1.13. Microscopía de transmisión de alta resolución (TEM): (a) MCM-56, (b) MCM - 22.

2.2. Zeolitas tipo Ferrierita.

En este apartado nos centraremos en otra familia o conjunto de zeolitas, las de tipo Ferrierítico. Entre ellas se pueden encontrar zeolitas tridimensionales, como son la Ferrierita, SUZ - 4, ZSM - 57, todas similares entre sí y obtenidas directamente de síntesis, y varios precursores laminares como, PREFER, MCM - 47, EU - 19, MCM - 69, Nu-6 e ITQ - 19, constituidos por láminas tipo FER, así como las zeolitas que se obtienen tras su calcinación.

Ferrierita

La zeolita Ferrierita⁸⁸ posee simetría ortorrómbica con dos sistemas de canales perpendiculares que se cruzan entre si. Un canal está formado por anillos de 10 miembros (0.42×0.54 nm) y se sitúa a lo largo del eje c, mientras que el otro canal presenta anillos de 8 miembros (0.35×0.42 nm) y discurre a lo largo del eje b. Además, existen unas cavidades de $0.6 - 0.7$ nm que aparecen cuando se entrecruzan los

canales⁸⁹, tal y como se observa en la Figura 1.14, donde se muestra el esquema de la estructura de la Ferrierita.

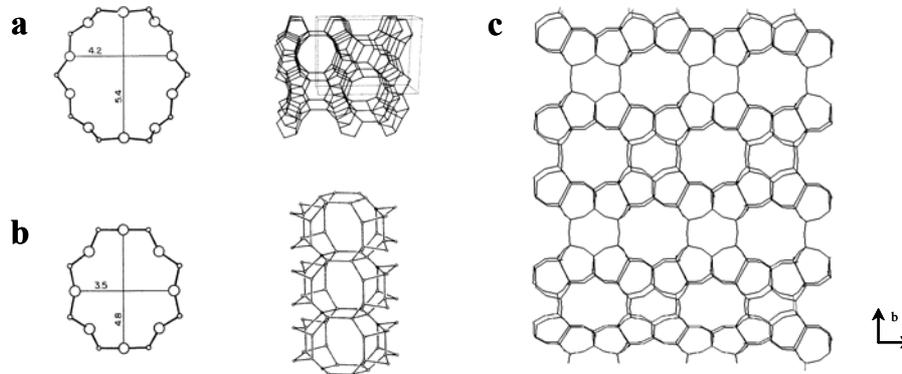


Figura 1.14. Esquema estructural de la zeolita Ferrierita. (a) Canales de 10 MR, (b) Canales de 8 MR, (c) Estructura Ferrierita.

En la síntesis de Ferrierita se emplean, como agentes directores de estructura, aminas heterocíclicas, ya sea en medio alcalino o fluoruro (Tabla 1.1).

Medio Alcalino	Medio Fluoruro	Producto
		FER
		FER
<p>R = H or alkyl group</p>		FER

Tabla 1.1. Agentes directores de estructura empleados en la síntesis de Ferrierita.

No obstante, el ADE comúnmente usado es la piridina siguiendo el método descrito por Pasquale y col⁹⁰. La Ferrierita puede obtenerse pura sílice o con aluminio hasta una relación Si/Al de 8. Normalmente, se sintetiza a 175 °C en agitación, durante un tiempo no inferior a tres días, alcanzándose cristalinidades muy elevadas a los siete días de síntesis. Conforme aumenta el tiempo de síntesis, aumenta enormemente el tamaño de cristal, sobre todo, cuando se trabaja en medio fluoruro. El difractograma de rayos X característico de la zeolita Ferrierita se presenta en la Figura 1.15.

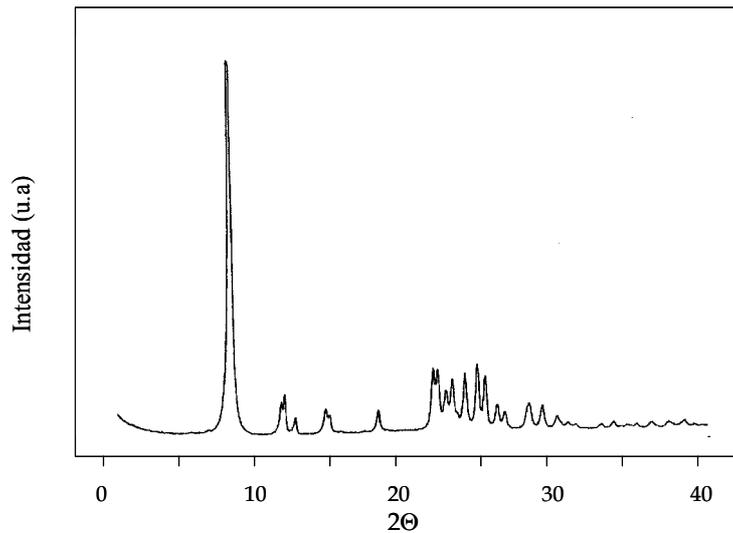


Figura 1.15. Difractograma de rayos X de la zeolita Ferrierita.

La zeolita SUZ - 4 patentada en 1990 por Barri y col⁹¹ presenta una topología similar a la de la Ferrierita aunque no son exactamente iguales⁹². Las diferencias existentes entre ambos materiales son básicamente: las dimensiones del canal de 10 MR en la SUZ - 4 son (0.46 x 0.52 nm), mientras que en la Ferrierita es de (0.42 x 0.54 nm). El canal de 8 MR en la SUZ - 4 es sinusoidal y un poco achatado, mientras que en la Ferrierita es completamente recto. La zeolita SUZ - 4 posee dobles anillos de 6 miembros entre las cajas pequeñas, habiendo un único anillo de 6 MR entre las cajas grandes⁹³. La síntesis de SUZ - 4 se realiza con un elevado contenido en potasio, el cual se sitúa en el interior de las cajas pequeñas. Por el contrario, la Ferrierita no necesita potasio para ser sintetizada.

Valyocsik y col⁹⁴ descubrieron en 1985 la zeolita denominada ZSM - 57, que es isoestructural con la Ferrierita⁹⁵. Esta zeolita también presenta dos sistemas de canales que se interconectan entre sí perpendicularmente, siendo la principal diferencia entre ellas la mayor dimensión del canal de 10MR⁹⁶. Para la zeolita ZSM - 57 tiene un valor de (0.51 x 0.58 Å), mientras que para la Ferrierita el canal de 10 MR tiene un valor de (0.42 x 0.54 nm). Sin embargo, el canal de 8 MR permanece constante en ambas estructuras⁹⁷.

Existen otras dos zeolitas, denominadas ZSM - 21 y ZSM - 38⁹⁸, que son también similares a la Ferrierita, diferenciándose únicamente en que poseen tamaño de cristal muy pequeño.

PREFER y Otros Precursores laminares tipo FER

Schereyeck y col. sintetizaron en 1995 un tipo de precursor con características zeolíticas, denominado PREFER^{99,100,101}, compuesto por láminas de estructura tipo Ferrierita ordenadas en el espacio a lo largo del eje *c*, separadas unas de otras por el agente director de estructura. La síntesis se realiza en medio fluoruro y el template usado es el 4 - amino - 2,2,6,6 - tetrametil piperidina.

La estructura del PREFER está formada por láminas constituidas por anillos de 5 miembros (5MR), unidos por dos oxígenos compartidos. La lámina tiene un espesor de aproximadamente 0.9 nm, tal y como se muestra en la Figura 1.16. Cuando este material recién sintetizado es calcinado a temperaturas superiores a los 500° C, se produce el colapsamiento de las láminas al condensar los grupos silanoles presentes en la superficie. En el proceso de calcinación, se pasa de una estructura tipo 2D, correspondiente al precursor, a una 3D típica de la zeolita Ferrierita, en la que los anillos de 5 miembros están conectados entre si para dar lugar a unidades poliédricas [54].

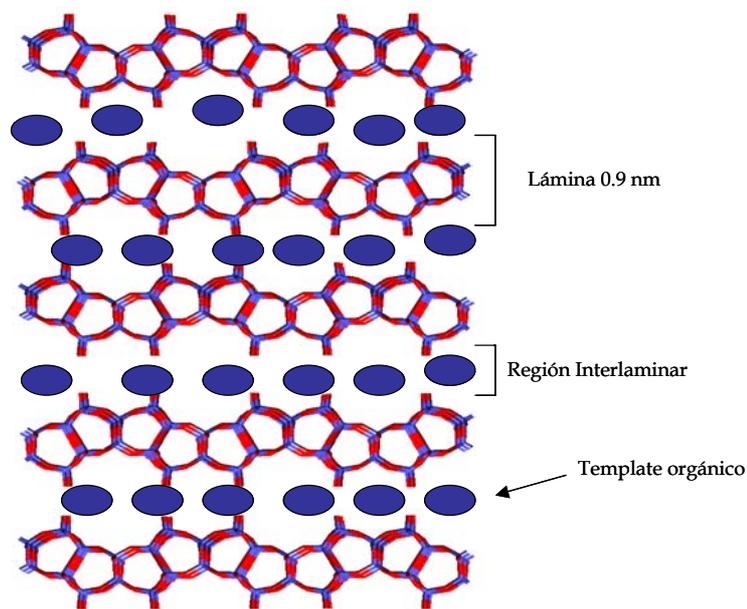


Figura 1.16. Esquema de la estructura del precursor laminar PREFER.

Observando el diagrama de rayos X del precursor laminar PREFER y el de la Ferrierita obtenida por calcinación del PREFER, Figura 1.17, vemos que la reflexión (100) presente en el precursor se sitúa a 1.31 nm, y en el material zeolítico 3D se sitúa a 0.94 nm. Este desplazamiento del pico correspondiente a la reflexión (100) confirma el

hecho de la unión de las láminas entre si, ya que únicamente se mueven en el eje a , desapareciendo el espaciado de aproximadamente 0.4 nm ocupado por el ADE.

El material, puede obtenerse puramente silíceo o presentar aluminio en su estructura hasta una relación de Si/Al de 30. La síntesis se realiza en medio fluoruro, en condiciones hidrotermales estáticas y manteniendo el gel de síntesis a 170°C durante 14 días.

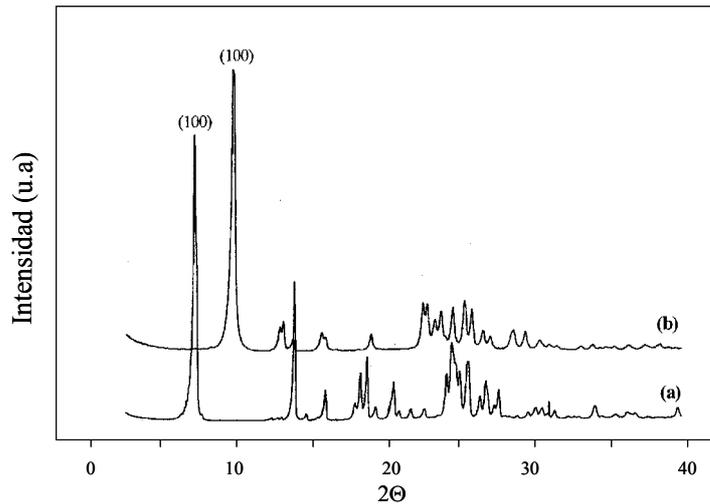


Figura 1.17. Difractograma de rayos X. (a) PREFER. (b) Ferrierita.

Lobo y col.¹⁰² sintetizaron la zeolita MCM - 47 que es un material puramente silíceo, similar al PREFER. La MCM - 47 se obtiene siguiendo el método de Szostak¹⁰³ y Valyocsik¹⁰⁴, y el material recién sintetizado es considerado como un precursor laminar, aunque diferente al PREFER, tal y como se puede observar en la Figura 1.18, donde se muestran los difractogramas de rayos X del material MCM - 47 recién sintetizado (precursor laminar) y tras calcinar, es decir la zeolita MCM-47.

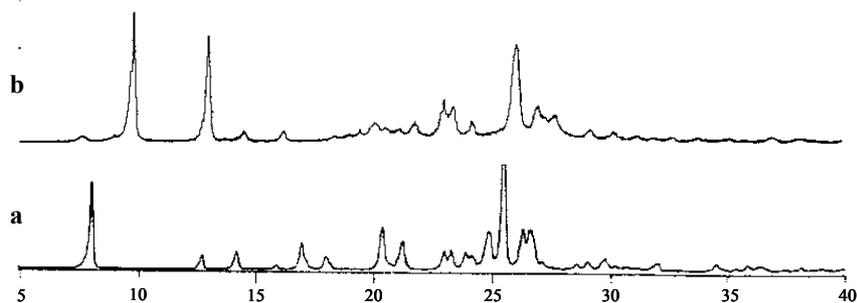


Figura 1.18. Difractograma de rayos X. (a) precursor MCM - 47, (b) MCM - 47.

Observando las Figuras 1.17 y 1.18 se puede apreciar claramente que los difractogramas tanto de los precursores (PREFER y precursor MCM - 47) como el de

los materiales 3D (Ferrierita y MCM - 47) no coinciden. Esto es debido a que las láminas del precursor MCM - 47 aún siendo estructuralmente idénticas al PREFER no están situadas en el espacio de la misma forma y, por tanto, no colapsan de la misma forma, como lo indican los resultados obtenidos por métodos de resolución de estructura (método Monte Carlo y algoritmo FOCUS). Esto se debe a que las láminas de tipo Ferrierítico del precursor MCM - 47 están desplazadas media celda unidad a lo largo del eje b unas respecto a otras, mientras que en el PREFER no lo están. Al producirse la condensación de los silanoles por calcinación dan lugar a estructuras tridimensionales diferentes con distinta simetría.

Existe otro material, que ha sido obtenido en el ITQ, denominado ITQ - 19¹⁰⁵ compuesto por láminas de tipo ferrierítico dispuestas en el espacio de una forma diferente a como lo hacen en la propia Ferrierita. Este material se sintetiza como precursor laminar con un diagrama de rayos X similar al de la MCM - 47 recién sintetizada. Tras la calcinación se produce la condensación parcial o total de las láminas dando lugar a la zeolita ITQ - 19. A diferencia de la MCM - 47 que es puramente silíceo, la ITQ - 19 acepta aluminio hasta una relación Si/Al de 50. En la Figura 1.19. se muestran los difractogramas de rayos X del precursor ITQ - 19 y tras su calcinación, es decir la ITQ - 19.

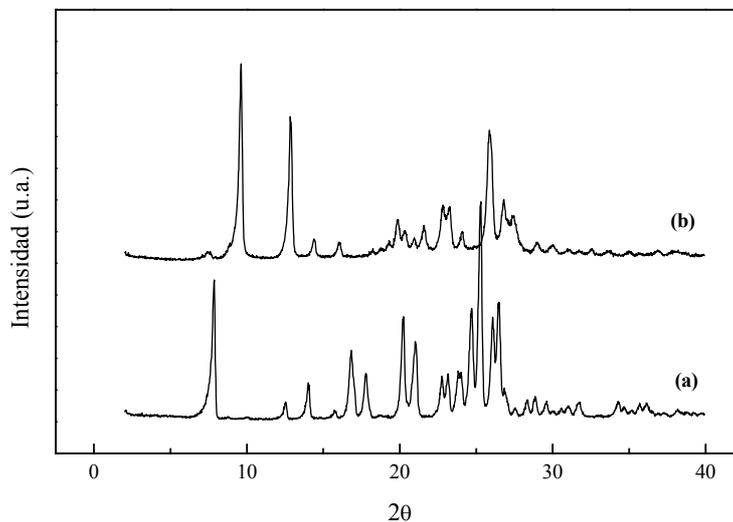


Figura 1.19. Difractogramas de rayos X. (a) Precursor ITQ - 19. (b) ITQ - 19.

2.3. Zeolita Nu - 6.

Existe otra zeolita con precursor laminar que es la Nu - 6. Tal y como se observa en la Figura 1.20 este precursor zeolítico está compuesto por láminas de tipo ferrierítico.

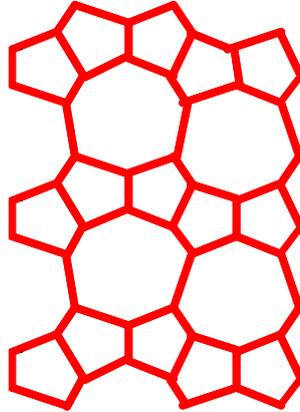


Figura 1.20. Esquema del Precursor zeolítico Nu - 6(1).

Cuando el precursor zeolítico denominado Nu - 6(1) es sometido a un proceso de calcinación, y la materia orgánica que se sitúa en el espacio interlaminar es eliminada, se produce el colapsamiento de las láminas dando lugar a la estructura tridimensional denominada Nu - 6(2)¹⁰⁶. El hecho de pasar por un intermedio zeolítico laminar antes de llegar a la estructura zeolítica tridimensional se explica fácilmente mediante difracción de rayos X. Las reflexiones $00l$ desaparecen al calcar el precursor, ya que son los que indican el orden de las láminas a lo largo del eje c . Por el contrario, los picos asignados a reflexiones $h00$, $0k0$ y $hk0$, intrínsecos a la propia estructura de la lámina, permanecen invariables tal y como se observa en la Figura 1.21.

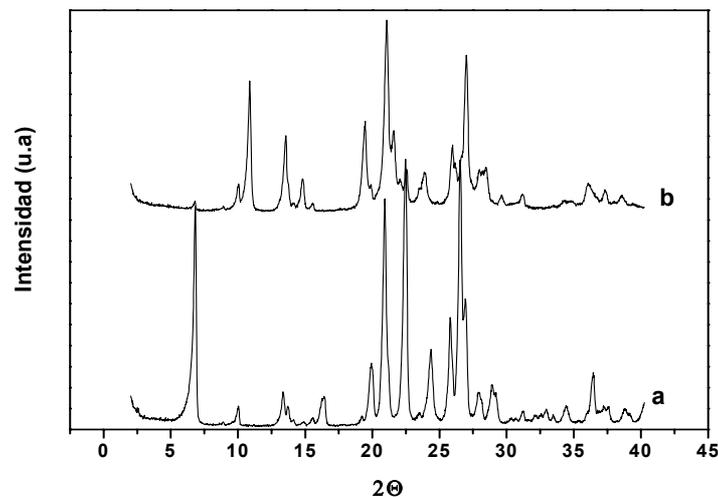


Figura 1.21. Difractograma de rayos X. (a) Precursor laminar Nu - 6(1). (b) Estructura tridimensional Nu - 6(2).

2.4. Zeolitas con intermedios laminares inestables en su proceso de síntesis.

Existen multitud de zeolitas cuya síntesis procede a través de la formación de un intermedio laminar previo a la cristalización de la zeolita tridimensional. Intermedios laminares de este tipo han sido descritos durante la síntesis de las zeolitas ZSM - 48 y Beta, usando los cationes hexametonio y tetraetilamonio como agentes directores de estructura respectivamente¹⁰⁹. Estas zeolitas cristalizan a través de un intermedio laminar inestable que, al aumentar el tiempo de cristalización, se redisuelve y a partir de ese momento, comienza a crecer la fase tridimensional. Por tanto, no se puede decir que estas zeolitas provengan de un precursor laminar estable como ocurría en el caso de la MCM - 22, Ferrierita o Nu - 6(1), sino que durante una fase inicial de su síntesis aparece un sólido laminar que se redisolverá con el tiempo para generar la zeolita final. Esta conclusión viene confirmada por el hecho de que cuando uno de estos intermedios laminares es utilizado como fuente de silicio para la síntesis de otras zeolitas diferentes, utilizando otros ADE, se obtienen las zeolitas previstas atendiendo a las condiciones de síntesis empleadas.

Estos intermedios laminares se pueden aislar a partir de un gel con una elevada concentración de especies orgánicas. Sin embargo, no son estables cuando son sometidos a elevadas temperaturas durante el proceso de calcinación con el que se pretende lograr la condensación de las láminas o la eliminación del ADE. Estos intermedios laminares se obtienen a cortos periodos de tiempo, usualmente inferiores a 3 días. Una característica de estos productos, una vez han sido aislados, es la propiedad de ser hinchados por intercalación entre las láminas de moléculas orgánicas de cadena larga. En la Figura 1.22. se muestran los difractogramas de rayos X de los intermedios laminares que surgen durante la síntesis de las zeolitas ZSM - 48 y Beta, presentando reflexiones a espaciados altos como ocurre en este tipo de materiales.

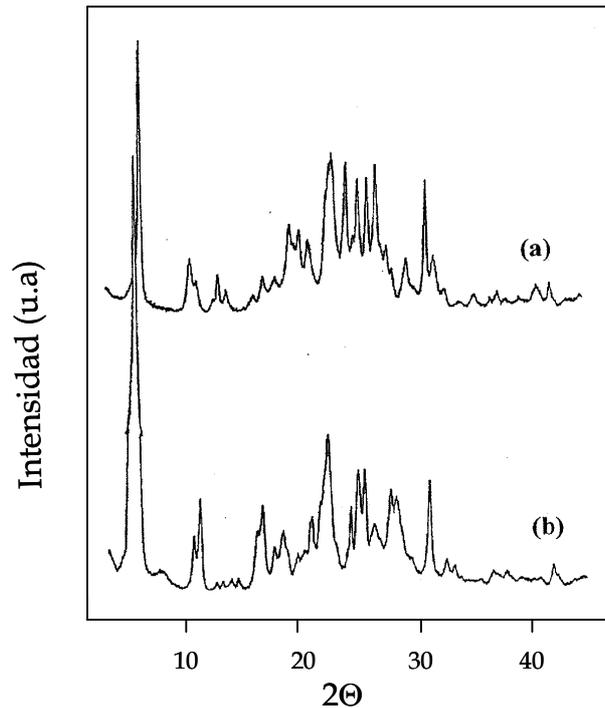


Figura 1.22. Difractograma de rayos X. Laminares durante las síntesis de: (a) ZSM - 48. (b) Beta.

3. MODIFICACIÓN DE ZEOLITAS LAMINARES.

Hasta el momento todos los materiales descritos, presentan la propiedad común de ser sólidos laminares, de menor a mayor complejidad, como pueden ser las arcillas o las zeolitas respectivamente. Todos estos materiales presentan similitudes en sus estructuras, es decir, están constituidos por una repetición sucesiva de láminas individuales situadas en planos paralelos en el espacio, estando débilmente unidas por fuerzas de Van der Waals o por puentes de hidrógeno en un plano perpendicular al ordenamiento de las laminas.

Como ya se ha explicado en los anteriores apartados, estos materiales han sido modificados en etapas sucesivas para conseguir variar sus propiedades. Así, el espacio libre entre las láminas es aprovechado en el proceso de pilarización, donde se intercalan iones compensadores de carga relativamente grandes que tienen la función de pilares, evitando que las laminas se unan unas con otras durante el proceso de eliminación de las moléculas orgánicas interlaminares, creando así, una red de cavidades mesoporosas.

En el afán de avanzar cada vez un poco más en la preparación de materiales donde toda la superficie sea accesible, llegamos a las zeolitas deslaminadas. El proceso de

deslaminación consiste en separar completamente las láminas unidas por fuerzas débiles hasta obtener una completa dispersión de las mismas. Estos materiales deslaminados poseen una elevada área externa, haciendo accesibles la totalidad de sus centros activos, lo que es aprovechado para que las moléculas de reactivos de gran tamaño accedan a todos ellos. Asimismo, estos materiales deslaminados también presentan ventajas al ser utilizados como soportes de otras moléculas o compuestos, por la elevada superficie que ofrecen. En la Figura 1.23. se muestra de forma esquemática el concepto de pilarización y deslaminación, y como sería la estructura de un material laminar pilareado o deslaminado, comparándolo con el material laminar de partida.

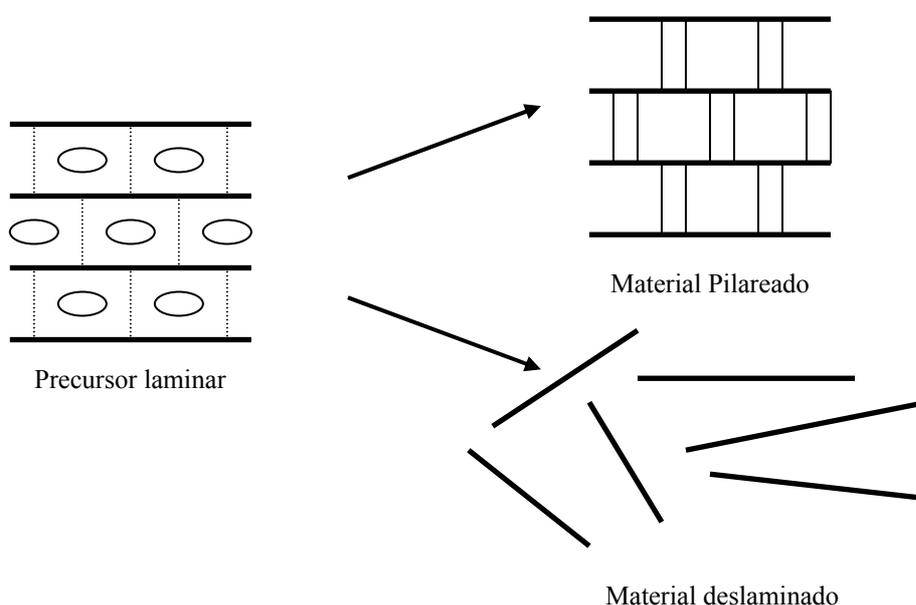


Figura 1.23. Posibles modificaciones de los materiales laminares.

3.1. Zeolitas Pilareadas.

La zeolita MCM - 36 y la ITQ - 36, surgen como consecuencia del proceso de pilarización del precursor laminar zeolítico tipo MWW y PREFER respectivamente. Tal y como se ha explicado anteriormente, los materiales laminares, tales como arcillas, hidrotalcitas y otros, son susceptibles de ser pilareados a través de un proceso de expansión de sus laminas e introducción de unos pilares inorgánicos que mantienen separadas sus láminas, creando un sistema de mesoporos entre sus láminas. Los precursores zeolíticos laminares también pueden ser pilareados ¹¹⁰ y como consecuencia parece la zeolita MCM - 36, como la primera zeolita pilareada, reivindicada por Kresge y col.¹¹¹

MCM - 36

La zeolita pilareada MCM - 36 se obtiene a partir del precursor laminar de la MCM - 22. El proceso de obtención consiste en una etapa previa de hinchamiento, donde el precursor zeolítico laminar tipo MWW es sometido a un intercambio con una molécula de cadena larga, como es el hidróxido de cetiltrimetilamonio ($C_{16}TMA^+OH^-$). A continuación, el material hinchado es pilareado en atmósfera inerte con tetraetilortosilicato (TEOS), se hidroliza con agua y finalmente es calcinado¹¹².

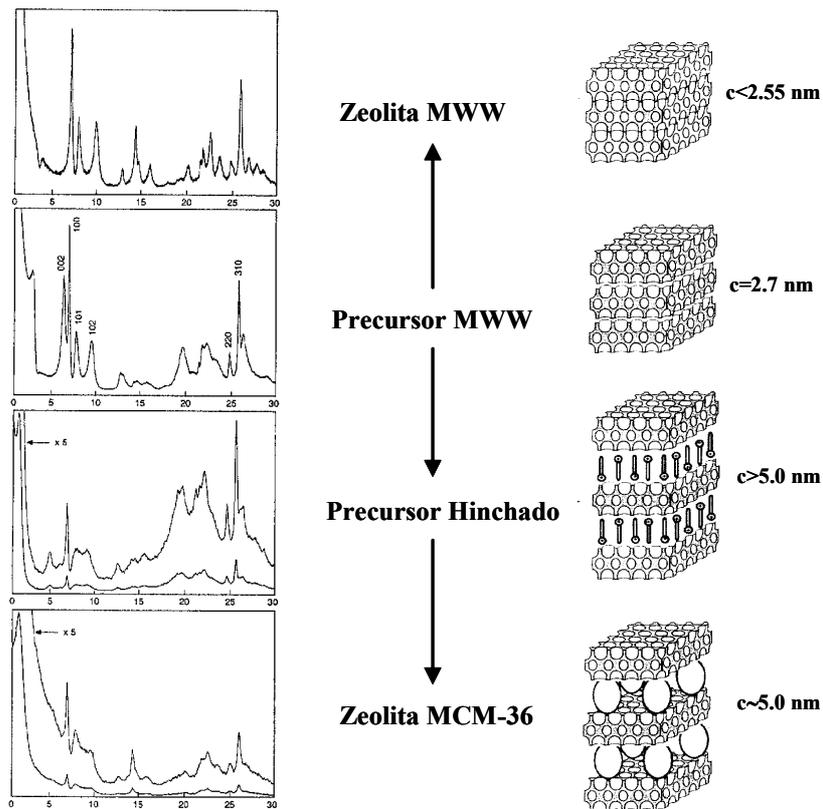


Figura 1.24. Difractogramas de rayos X del precursor MWW y sus derivados.

En la Figura 1.24. se muestran los difractogramas de rayos X del precursor laminar y de sus derivados hasta llegar al material pilareado final. Se observa que la reflexión 002 característica del precursor tipo MWW a 1.35 nm (6.5°) desaparece durante el hinchamiento, apareciendo una banda intensa a bajos ángulos con $d > 5.0$ nm. Al tener cada lámina un espesor de 2.5 nm, los restantes 2.5 nm que quedan ajustan con las dimensiones de la molécula de $C_{16}TMA^+$. Este espaciado se mantiene en el producto final, MCM - 36, debido a la ocupación de esta zona por los pilares de TEOS¹¹³.

En la Figura 1.25, se muestra el esquema de la estructura de la zeolita MCM - 36. Se aprecia que el sistema de canales sinusoidales de 10 miembros (10MR) permanece invariable ya que son intrínsecos a cada lámina. Obviamente, las supercavidades delimitadas por anillos de 12 miembros (12 MR) no se forman, apareciendo una región interlamina mesoporosa con un espesor que oscila entre 2.5 y 3 nm, según se desprende de la distribución del tamaño de poro. Como consecuencia de los mesoporos formados, la superficie específica BET obtenida para la MCM - 36 es superior a la MCM - 22. La ventaja de la estructura abierta de este material es que hace accesibles sus centros ácidos a moléculas de reactivos de gran tamaño¹¹⁴. Por el contrario, presenta el inconveniente del gran número de centros ácidos que son anulados por los pilares de sílice¹¹⁵.

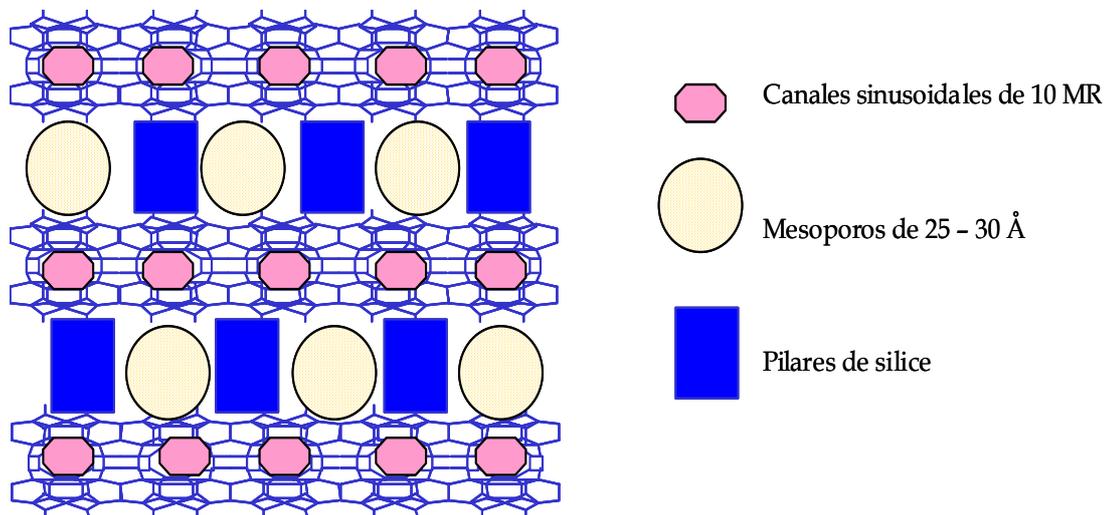


Figura 1.25. Esquema estructural de la zeolita pilareada MCM - 36.

ITQ - 36

La zeolita ITQ - 36¹¹⁶ se obtiene por la pilarización del precursor laminar de la Ferrierita, PREFER, previamente hinchado, con pilares de sílice. En la Figura 1.26 se muestra un esquema ilustrativo del procedimiento seguido.

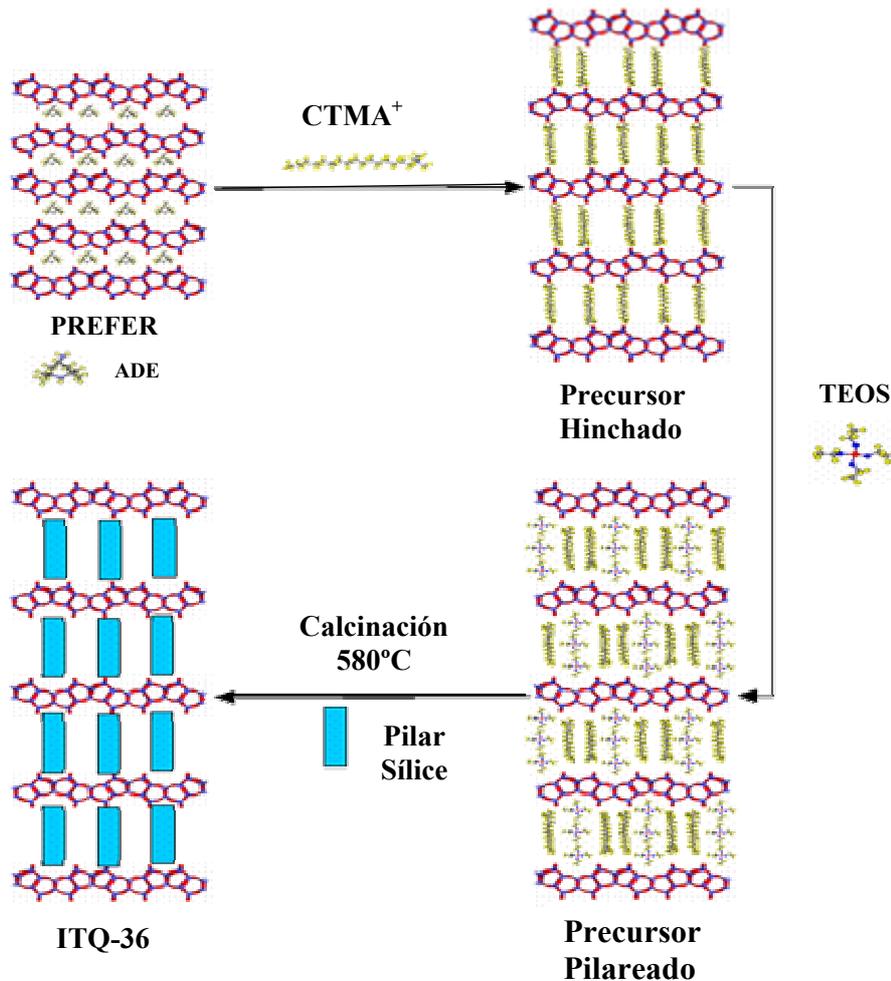


Figura 1.26. Esquema ilustrativo de la preparación de la zeolita pilareada ITQ - 36.

El precursor laminar PREFER posee grupos OH y/o O⁻ en la superficie externa de cada lámina, situándose las moléculas de ADE (4 - amino - 2,2,6,6 - tetrametilpiperidina), en forma neutra o protonada, en la región interlaminar. Si el precursor es intercambiado en condiciones apropiadas con cetiltrimetilamonio (CTMA⁺), las moléculas de ADE interlaminar son sustituidas, obteniéndose el precursor hinchado. Cuando este material expandido es tratado con tetraetilortosilicato (TEOS), se produce la intercalación, a modo de pilares¹¹⁷, de estas moléculas en el espacio libre entre las láminas, dando lugar, con la posterior hidrólisis, calcinación y consiguiente eliminación de la materia orgánica, al material pilareado ITQ - 36.

La zeolita ITQ - 36¹¹⁸ calcinada está constituida por láminas de ~ 0.9 nm de espesor separadas unas de otras por pilares de sílice, formándose un sistema de canales

mesoporosos de ~ 3.6 nm de altura, que discurren entre las láminas y los pilares¹¹⁹. En la Figura 1.27 se muestra un esquema de la zeolita pilareada.

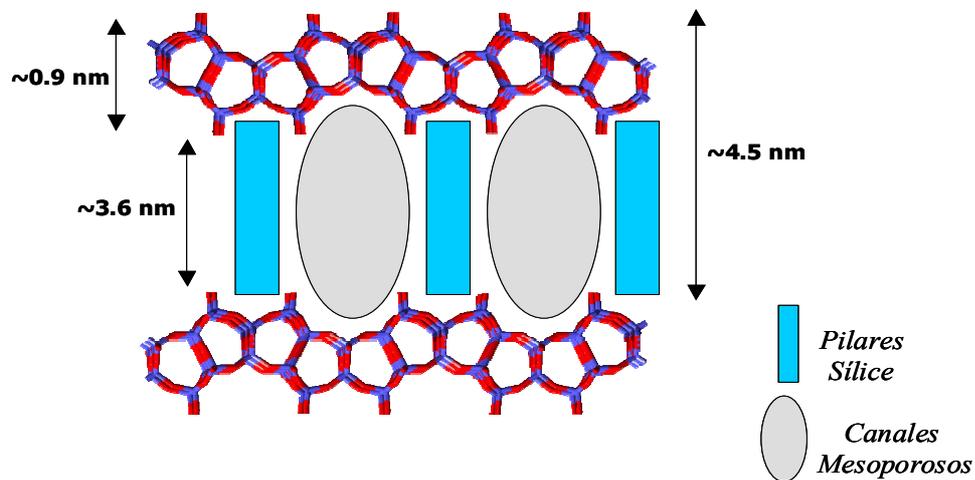


Figura 1.27. Esquema ilustrativo de la estructura de la zeolita pilareada ITQ - 36.

Los difractogramas de rayos X mostrados en la Figura 1.28, corresponden a los diferentes materiales obtenidos en el proceso de pilarización a partir del precursor laminar PREFER. En el difractograma del precursor, la posición de la banda 100 indica que el espaciado basal es 1.29 nm, correspondiendo a ~ 0.9 nm del espesor de cada lámina mas ~ 0.4 nm del espacio ocupado por las moléculas de ADE. Cuando se intercambia el ADE por el agente hinchante, $\text{CTMA}^+\text{Br}/\text{OH}^-$, se forma el precursor hinchando con una distancia interplanar de 3.11 nm que corresponde a un aumento de ~ 2.2 nm respecto al espesor de las láminas, de acuerdo con el tamaño molecular del CTMA^+ (2.19 nm). El precursor hinchado con TEOS¹²⁰ para llevar a cabo la pilarización y posterior etapa de hidrólisis y calcinación presenta un espaciado basal de ~ 4.5 nm, lo que significa que los pilares formados tienen ~ 3.6 nm de altura¹²¹. El difractograma de la ITQ - 36 indica que se trata de un material parcialmente desordenado y de baja cristalinidad.

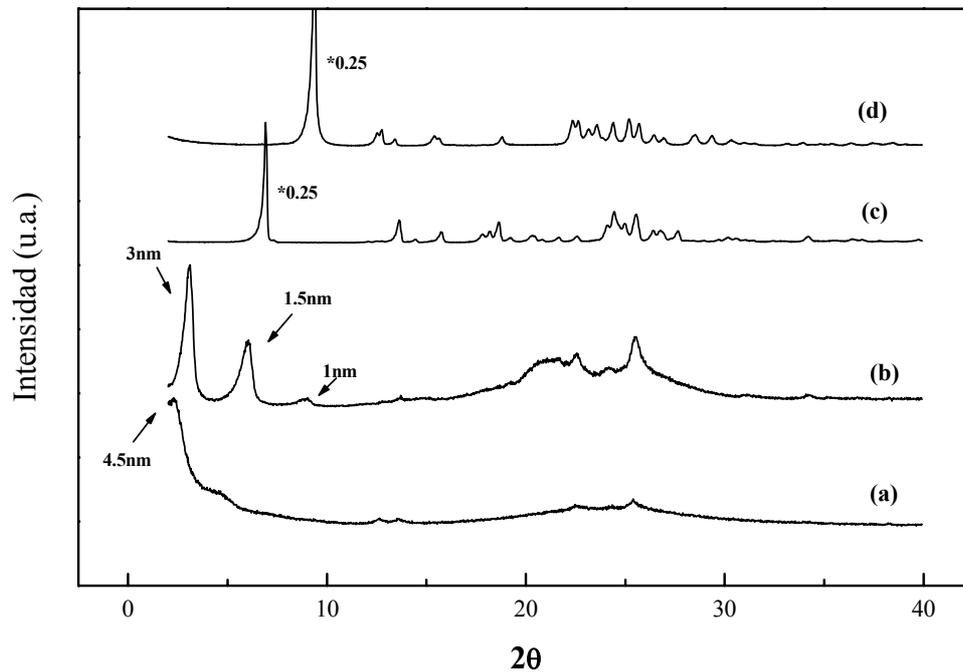


Figura 1.28. Difractogramas de rayos X de (a) ITQ - 36, (b) Precursor hinchado, (c) PREFER, (d) Ferrierita.

3.2. Zeolitas Deslaminadas.

Las zeolitas deslaminadas, son materiales altamente desordenados, sin ser materiales amorfos. Son materiales de difícil caracterización, pero aun así se pueden establecer una serie de pautas para la determinación de su estructura.

Los procesos empleados para obtener, a partir de precursores laminares, materiales deslaminados de elevada superficie, son los siguientes:

1. Proceso de hinchamiento: se basa en un proceso químico, como es el caso de la solvatación del catión interlaminar que provoca una separación de las láminas¹²⁴, con el consiguiente debilitamiento de las fuerzas de atracción¹²³.
2. Proceso de deslaminación propiamente dicho: es un proceso mecánico en el que se emplean sistemas exfoliantes que provocan la dispersión de las láminas. Entre ellos se encuentran, el sistema de ultrasonidos¹²⁵, mecanismos de agitación, procesos de liofilización, etc.

El proceso para la obtención de las diferentes zeolitas deslaminadas, ITQ - 2, ITQ - 6 e ITQ - 18, es básicamente idéntico¹²². El primer paso se basa en someter al precursor laminar a un proceso de hinchamiento. Consiste en la intercalación de moléculas de gran tamaño denominadas agentes hinchantes, siendo la más habitual una molécula de alquilamonio de cadena larga como es el hexadeciltrimetilamonio (CTMA + OH⁻), provocando la formación de materiales intermedios con las láminas muy separadas¹²⁴, o lo que comúnmente se denomina el precursor laminar hinchado. Una vez el material está *hinchado*, es sometido a un proceso mecánico para provocar la dispersión de las láminas, normalmente ultrasonidos. Tras una última calcinación, se obtienen las denominadas zeolitas deslaminadas ITQ - 2, ITQ - 6 e ITQ - 18, provenientes todas ellas de precursores laminares.

ITQ - 2

Dentro de la familia de las zeolitas deslaminadas, la ITQ - 2 fué el primer material de estas características descrito¹²⁶. La zeolita deslaminada ITQ - 2, está formada por láminas individuales de aproximadamente 2.5 nm de espesor que proporcionan al material una elevada superficie externa ($\geq 700\text{m}^2/\text{g}$). Las láminas están constituidas por una distribución hexagonal de "copas" que se encuentran en ambos lados de cada lámina. Estas copas están delimitadas por un anillo de 12 miembros (12MR), siendo su abertura de (0.7 x 0.7) nm aproximadamente, y se encuentran conectadas con las copas de la otra cara de la lámina a través de un doble anillo de 6 MR que las une por su base. Además, un sistema de canales sinusoidales de 10 MR discurre alrededor de las copas por el interior de cada lámina. Ésta estructura descrita de la zeolita deslaminada ITQ - 2 está dibujada de forma esquemática en la Figura 1.29.

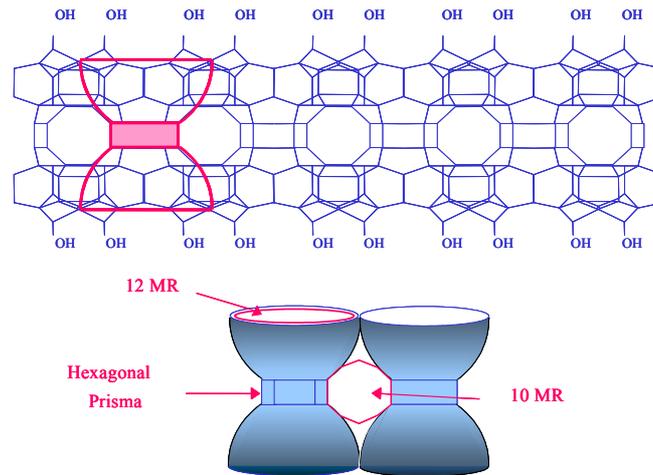


Figura 1.29. Representación de la estructura de la zeolita deslaminada ITQ - 2.

Como se observa en la Figura 1.30, el método para la obtención de la zeolita ITQ - 2, consiste en hinchar el precursor tipo MWW con un alquilamonio de cadena larga, concretamente hexadeciltrimetilamonio (CTMA^+OH^-) en forma hidroxilo. A continuación, el precursor hinchado es sometido a una segunda etapa, la llamada etapa de deslaminación, en la que las láminas son forzadas a separarse por completo. Para conseguirlo se emplea el tratamiento con ultrasonidos o agitación. Finalmente, el producto es recuperado por sucesivos lavados y por centrifugación, obteniéndose la zeolita ITQ - 2 tras un proceso de calcinación a 813 K para la eliminación de la materia orgánica. Durante el proceso de obtención, el pH y la temperatura son parámetros a tener muy en cuenta, ya que cuando son superiores a 12.5 y 80°C respectivamente, y en presencia de CTMA^+OH^- se favorece la formación de MCM - 41. Por el contrario, cuando son muy inferiores, el proceso de deslaminación no tiene lugar.

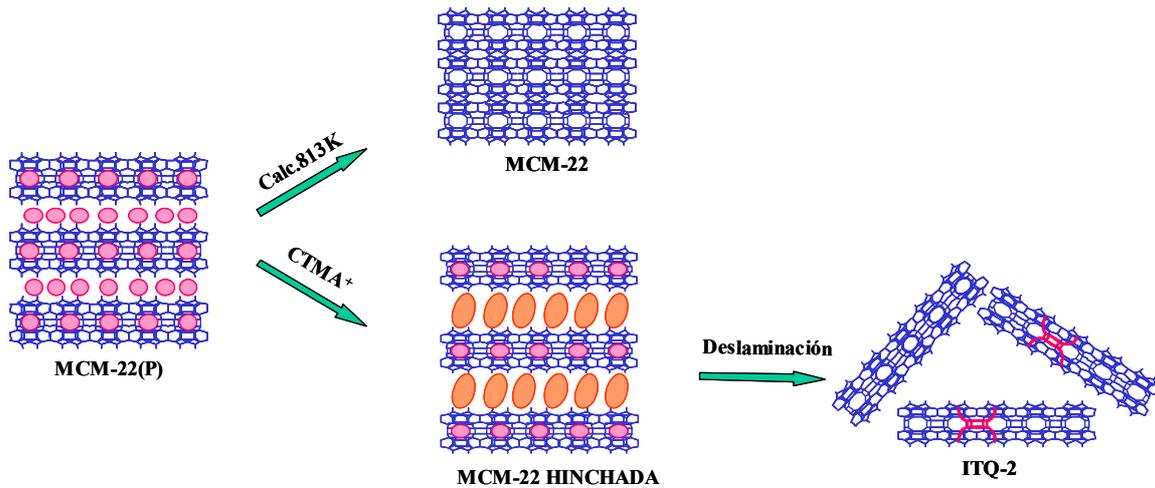


Figura 1.30. Esquema de preparación de la zeolita deslaminada ITQ - 2.

El proceso de obtención de la ITQ - 2¹²⁷ con sus sucesivas etapas de hinchamiento y deslaminación puede ser seguido claramente por difracción de rayos X, tal y como se muestra en la Figura 1.31. En la primera etapa, el proceso de hinchamiento, se observa por difracción de rayos X un incremento en la distancia interlaminar, que va desde 2.7 nm a 4.5 nm aproximadamente, debido a la intercalación del agente hinchante CTMA⁺OH⁻ entre las láminas. Cuando éste material hinchado es sometido a la segunda etapa, el proceso de dispersión, se observa claramente que la zeolita ITQ - 2 no presenta los picos 001 y 002 en la zona comprendida entre 3 y 7° 2 θ , lo cual es consistente con la estructura propuesta, esto es, la ITQ - 2 no tiene distribución regular de las láminas con una periodicidad de aproximadamente 2.75 nm, característica de la topología tipo MWW. Además, la ITQ - 2 presenta un difractograma de rayos X con unos picos mucho más anchos que una zeolita MWW de la misma relación Si/Al, lo cual revela una fuerte disminución en el tamaño de cristal, así como una reducción en el orden a larga distancia.

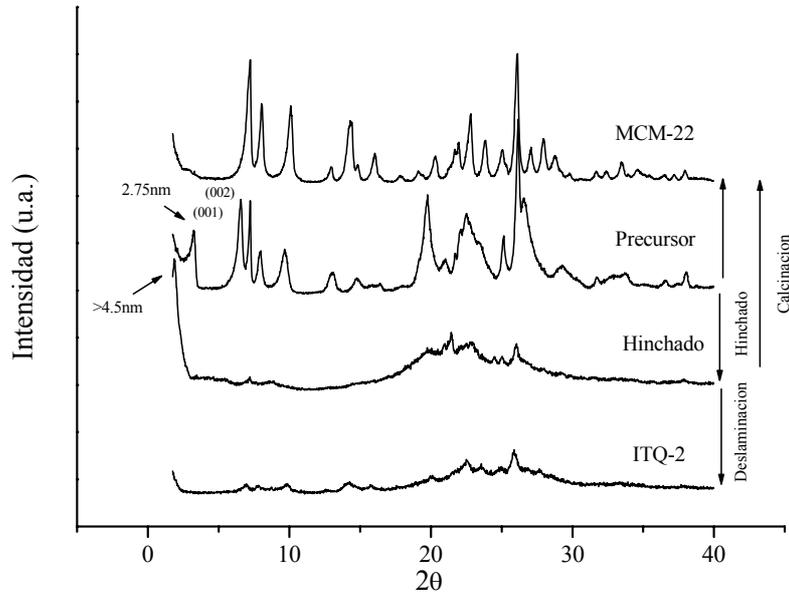


Figura 1.31. Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos durante la preparación de ITQ - 2.

Estas conclusiones son corroboradas por los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja para las zeolitas tipo MWW e ITQ - 2, estudiando la zona de red y la región de vibración de los hidroxilos, tal y como se observa en la Figura 1.32. Según esta técnica, se observa un aumento considerable de grupos $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ (bandas a 3743 y 960 cm^{-1}) presentes en la ITQ - 2 como corresponde a un material deslaminado con gran superficie externa (Figura 1.30). Por otra parte, los espectros en la región de hidroxilos indican una disminución en el número total de grupos ácidos (banda a 3623 cm^{-1}) tras la deslaminación, producido por un cierto grado de desaluminización ocurrido durante el proceso. Esto se refleja en la disminución del número de centros Brönsted medidos por adsorción - desorción de piridina (Tabla 1.2)

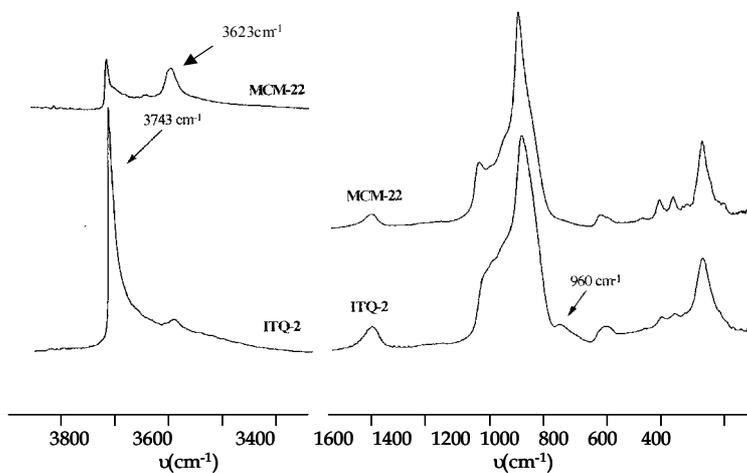


Figura 1.32. Espectroscopía infrarroja de las zeolitas MCM - 22 e ITQ - 2.

Acidez ($\mu\text{molPy} \cdot \text{g}^{-1}$ muestra)						
Muestra	150 ° C		250 ° C		350 ° C	
	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted
MCM - 22	23	39	15	24	14	15
ITQ - 2	23	21	20	15	15	9

Coefficientes de adsorción¹²⁸: Lewis (1455cm^{-1}): $2.22\text{cm}/\mu\text{mol}$; Brönsted (1545cm^{-1}): $1.67\text{cm}/\mu\text{mol}$

Tabla 1.2. Medidas de acidez Lewis y Brönsted de las zeolitas MCM - 22 e ITQ - 2.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno¹²⁹ mostradas en la Figura 1.33, reflejan que la zeolita ITQ - 2 presenta un volumen mesoporoso y una superficie externa mucho más elevada que la zeolita MCM - 22 (Tabla 1.3), de acuerdo con la estructura propuesta.

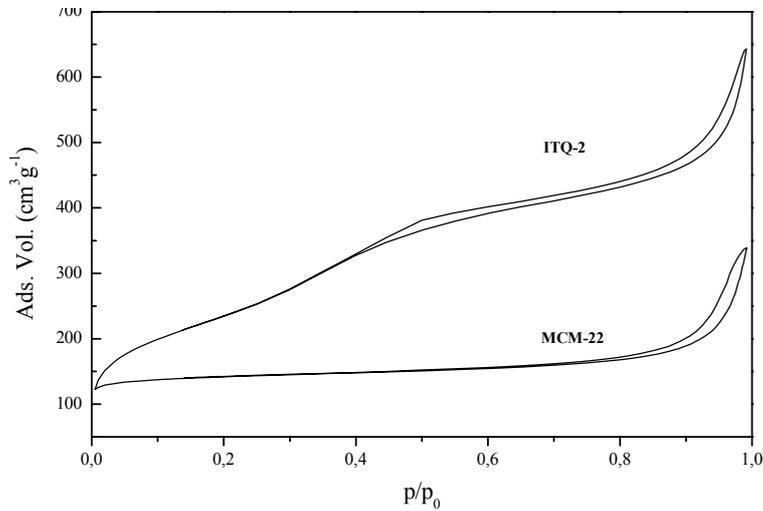


Figura 1.33. Isothermas de adsorción - desorción de nitrógeno para la MCM - 22 e ITQ - 2.

Muestras	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$S_{\text{MIC}}(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$S_{\text{EXT}}(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{TOT}}(\text{cc g}^{-1})$	$V_{\text{MESO}}(\text{cc g}^{-1})$
MCM - 22	453	342	111	0.5239	0.1692
ITQ - 2	840	50	790	0.9478	0.8533

Volumen correspondiente a mesoporo entre 1.7 y 30nm de diámetro.

Tabla 1.3. Propiedades texturales de las zeolitas MCM - 22 e ITQ - 2.

Los datos aportados por las isothermas de adsorción de argón¹³⁰ muestran claramente que ambas estructuras poseen microporos de 0.5 nm de diámetro, correspondientes a los canales sinusoidales de 10 MR presentes tanto en la zeolita MCM - 22 como en cada lamina de la zeolita ITQ - 2 (adsorción a $p/p_0 \sim 5 \times 10^{-6}$), tal y como se muestra en la Figura 1.34. En esta misma figura, se puede observar para la MCM - 22 un segundo punto de inflexión (adsorción a $p/p_0 \sim 5 \times 10^{-3}$) correspondiente al llenado de los poros que forman las supercavidades de 12 MR. Sin embargo, este segundo punto de

inflexión no es observado para la ITQ - 2 ya que el proceso de deslaminación provoca la desaparición de estas cavidades, transformándolas en “copas” externas.

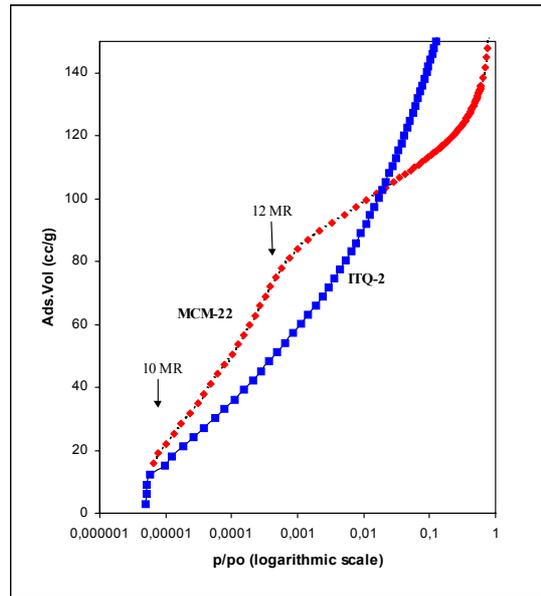
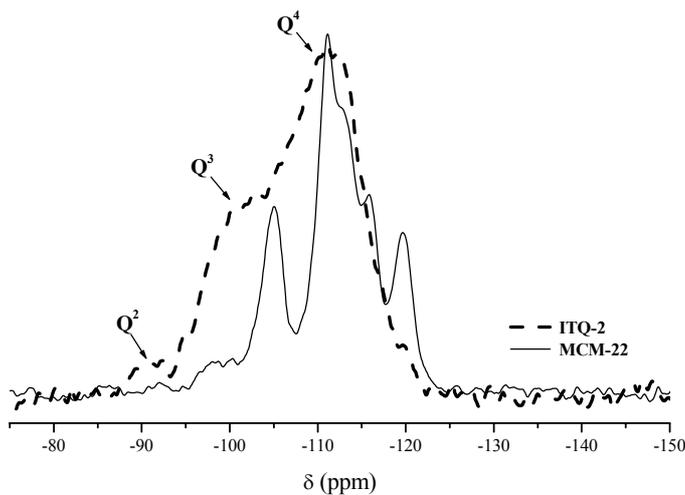


Figura 1.34. Isotermas de adsorción de argón de la MCM - 22 e ITQ - 2.

Otra técnica que demuestra la diferencia existente entre ambos materiales, es la Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹Si, tal y como se muestra en la Figura 1.35. En el caso de la MCM -22, se observan unos picos muy intensos por encima de - 100 ppm correspondientes a distintas posiciones cristalográficas de Si (4Si) o Q⁴. Sin embargo para la ITQ - 2, este intenso conjunto de picos decrece y se ensancha, apareciendo una



banda a -98 ppm asignados a grupos de silanoles ≡Si - OH (Q³) presentes en la superficie laminar, y otra banda a - 92 ppm de los grupos silanoles geminales =Si - (OH)₂ (Q²) que se crean en los bordes, todos ellos como consecuencia del proceso de deslaminación.

Figura 1.35. RMN de ²⁹Si de las zeolitas MCM - 22 e ITQ - 2.

ITQ - 6

La zeolita ITQ - 6¹³¹ es otro material deslaminado obtenido en los laboratorios del ITQ. Su método de obtención es básicamente similar a la obtención de la zeolita ITQ - 2, anteriormente descrita. Se basa en el hinchamiento y deslaminación del precursor laminar tipo PREFER. La zeolita deslaminada ITQ - 6 está formada por láminas individuales desorganizadas y dispersas que tienen ~ 0.9 nm de espesor (Figura 1.36) formadas por asociaciones de 4 anillos de 5MR unidos entre sí. En la superficie de las láminas, se forman unas pequeñas cavidades de (0.28×0.42) nm abiertas al exterior, provenientes de los canales formados por anillos de 10 MR que no llegan a formarse al no unirse las láminas entre sí como ocurría en la Ferrierita.

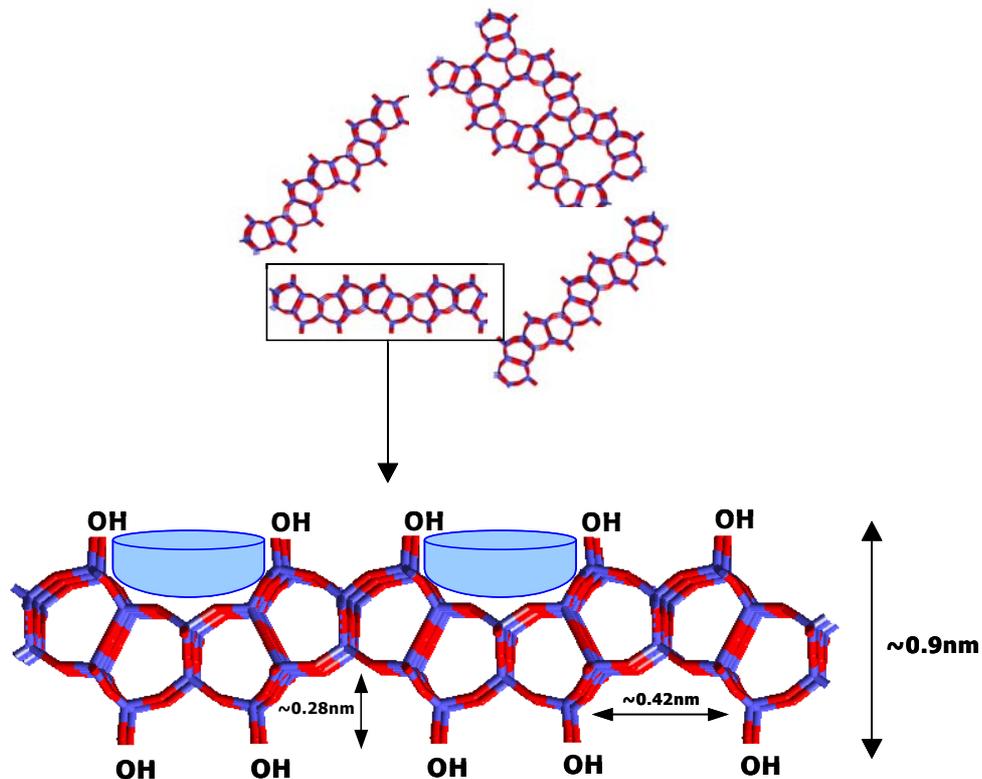


Figura 1.36. Estructura simulada de la zeolita ITQ - 6 con el detalle de una de sus láminas.

En la Figura 1.37, se representa el esquema de deslaminación propuesto para la ITQ - 6. El precursor laminar está formado por láminas ordenadas, perpendiculares al eje z , que presentan grupos OH y/o O^- en su superficie, y por moléculas de materia orgánica, concretamente de 4 - amino - 2, 2, 6, 6 - tetrametilpiperidina, cargadas positivamente en su mayoría, o bien, presentes en forma neutra, que se sitúan en la

región interlaminar. Si éste precursor laminar es sometido a una etapa previa de “hinchamiento” con un alquilamonio de cadena larga, normalmente hexadeciltrimetilamonio (CTMA⁺OH⁻), se produce un intercambio de moléculas del agente director de estructura por las moléculas de CTMA provocando un aumento considerable de la distancia interlaminar, obteniendo así el “material hinchado”. En estas condiciones, un tratamiento energético de ultrasonidos separa y dispersa las láminas dando lugar al material deslaminado. El producto es recuperado por lavado y centrifugación, obteniéndose la zeolita ITQ - 6 tras la calcinación del sólido a 813 K, que sirve para la eliminación de la materia orgánica. En ciertas ocasiones, una parte de las láminas permanecen más o menos ordenadas constituyendo agrupaciones laminares, por lo que después de la calcinación, los grupos OH de las láminas no dispersadas u orientadas condensan, dando lugar a pequeños cristales de Ferrierita mezclados con láminas completamente desordenadas.

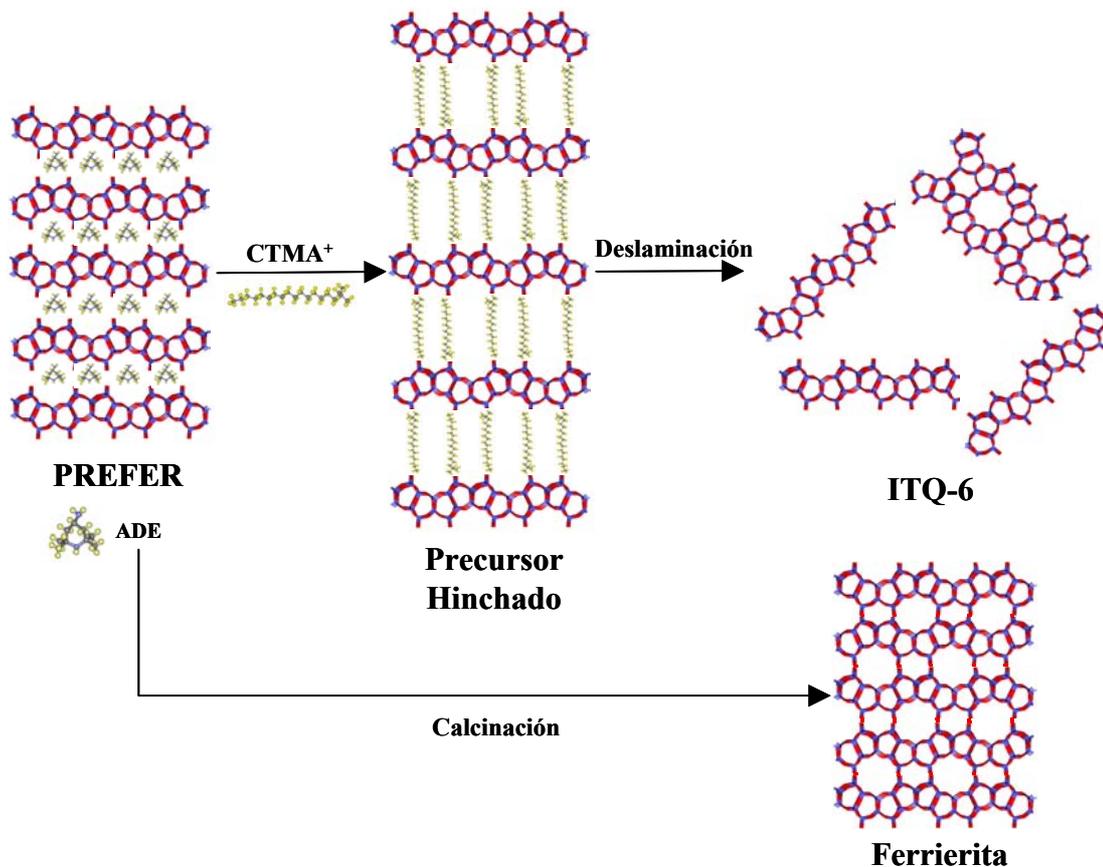


Figura 1.37. Esquema de preparación de la zeolita deslaminada ITQ - 6.

El proceso de obtención de la zeolita deslaminada ITQ -6 puede ser seguido por Difracción de rayos X. Tal y como se observa en al Figura 1.38, el precursor laminar posee un espaciado basal de 1.29 nm, que aumenta hasta 3.11 nm en el precursor hinchado. Ya que el agente hinchante CTMA, con una longitud aproximada de 2.19 nm, se sitúa entre las láminas, y si se suma el espesor de la lámina Ferrierítica (~ 0.9 nm) obtenemos el espaciado de 3.11 nm. El material hinchado posee una elevada cristalinidad y orden, observándose claramente en el difractograma de rayos X las tres bandas a ~ 3 nm, 1.5 nm y 1 nm correspondientes a las reflexiones (100), (200) y (300) de las láminas bien ordenadas. Cuando el precursor hinchado es sometido a la etapa de deslaminación, la intensidad de los picos del difractograma disminuye, lo que nos indica una gran pérdida de orden interlamilar, debido a la presencia de láminas individuales que no difractan. Cuando el material es calcinado a 813 K, las bandas correspondientes a las reflexiones basales (100) (200) y (300) desaparecen, permaneciendo las reflexiones con índices (0kl), (0k0) y (00l) que corresponden al plano *ab* de cada lámina, indicando que el material esta totalmente deslaminado. La zeolita ITQ - 6 calcinada, únicamente presenta un pico alrededor de $9^\circ 2\theta$, debido a una pequeña parte de material no deslaminado y por tanto colapsado en el proceso de calcinación, dando lugar a una pequeña cantidad de Ferrierita.

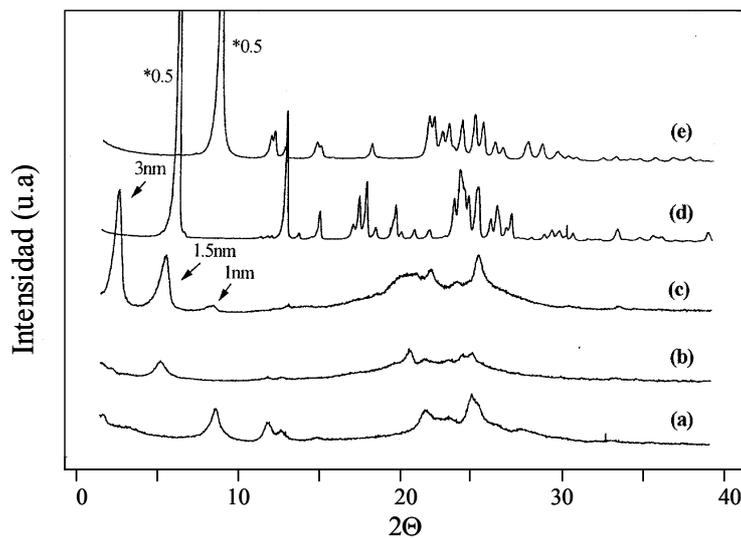


Figura 1.38. Difractogramas de rayos X: (a) ITQ-6 calcinada, (b) ITQ-6 sin calcinar, (c) precursor hinchado, (d) FERFER, (e) Ferrierita.

Si comparamos los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja para las zeolitas ITQ - 6 y Ferrierita (Figura 1.39), se distingue un aumento de grupos $\equiv\text{Si} - \text{OH}$ (bandas a 3740 y 960 cm^{-1}) en la ITQ - 6 como corresponde a un material deslaminado con gran superficie externa. En la Tabla 1.4 se compara la acidez (μmol de Piridina adsorbida por gramo de muestra) de la Ferrierita e ITQ - 6. De los datos obtenidos se observa que el proceso de deslaminación provoca un cierto grado de desaluminización en el material deslaminado ITQ - 6 respecto al precursor Ferrierita, esto es, observando en el decrecimiento del numero total de centros ácidos Brönsted, aunque los que quedan son de mayor fortaleza como lo demuestra el hecho de que a 400° C se conservan mas en la ITQ - 6 que en la Ferrierita.

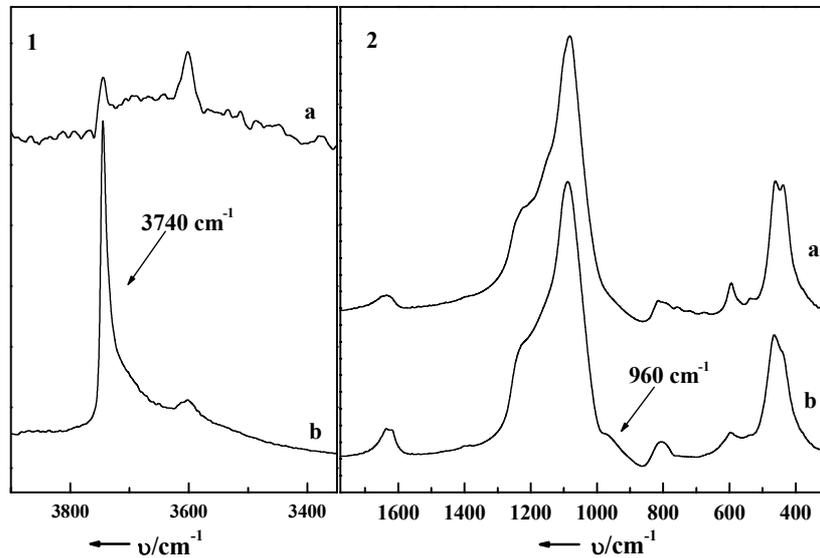


Figura 1.39. Espectro de IR en la región de (1) vibración de grupos hidroxilos y (2) vibración de los enlaces Si - O de la estructura para (a) Ferrierita obtenida por calcinación de PREFER y (b) ITQ - 6 obtenida por deslaminación de PREFER.

Acidez ($\mu\text{molPy} \cdot \text{g}^{-1}$ muestra)						
Muestra	250 ° C		350 ° C		400 ° C	
	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted
Ferrierita	3	19	3	17	2	6
ITQ - 6	9	9	6	6	6	5

Coefficientes de adsorción⁹⁸: Lewis (1455cm^{-1}): $2.22\text{cm}/\mu\text{mol}$; Brönsted (1545cm^{-1}): $1.67\text{cm}/\mu\text{mol}$

Tabla 1.4. Medidas de acidez Lewis y Brönsted de las zeolitas Ferrierita e ITQ - 6.

Las isothermas de absorción de nitrógeno ¹³³ para la ITQ - 6 y Ferrierita (Figura 1.40) indican que la zeolita ITQ - 6 presenta un volumen de mesoporo y una superficie externa mucho más elevada que la Ferrierita (Tabla 1.5 ¹³³), así como una

microporosidad mínima, dato consistente con la estructura de un material deslaminado como es la zeolita ITQ - 6.

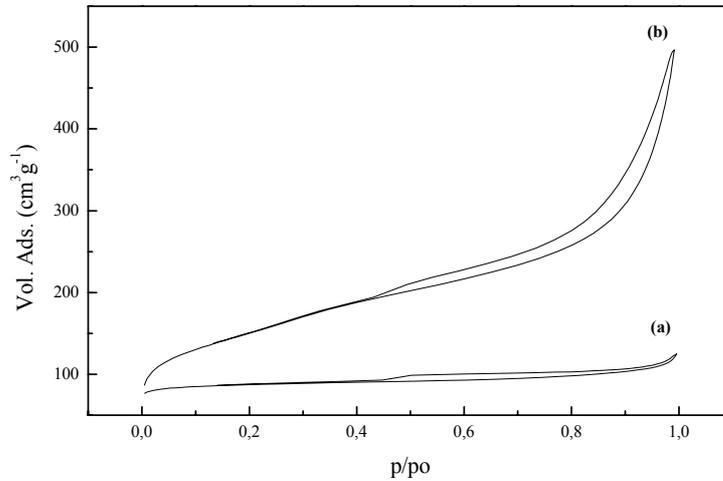


Figura 1.40. Isothermas de absorción - desorción de N₂, (a) Ferrierita, (b) ITQ - 6.

Muestras	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{MIC} (m ² g ⁻¹)	S _{EXT} (m ² g ⁻¹)	V _{TOT} (cc g ⁻¹)	V _{MICRO} (cm ³ g ⁻¹)	V _{MESO} (cm ³ g ⁻¹)
Ferrierita	278	225	53	0.1952	0.1126	0.0578
ITQ - 6	591	81	510	0.6429	0.0349	0.6030

Volumen correspondiente a mesoporo entre 1.7 y 30nm de diámetro.

Tabla 1.5. Propiedades texturales de las zeolitas Ferrierita e ITQ - 6.

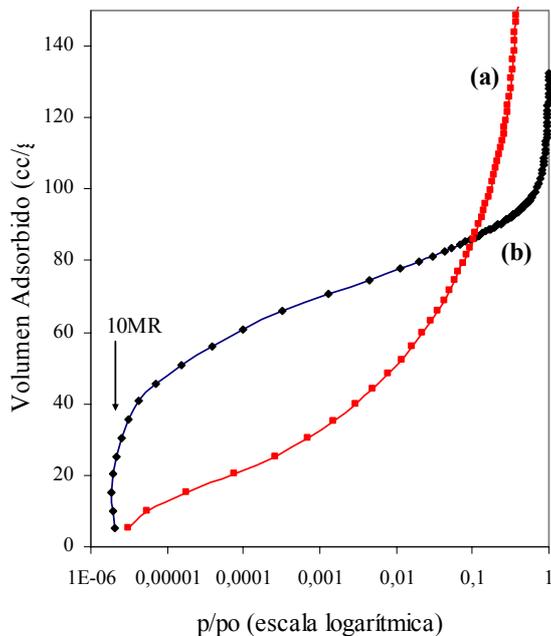
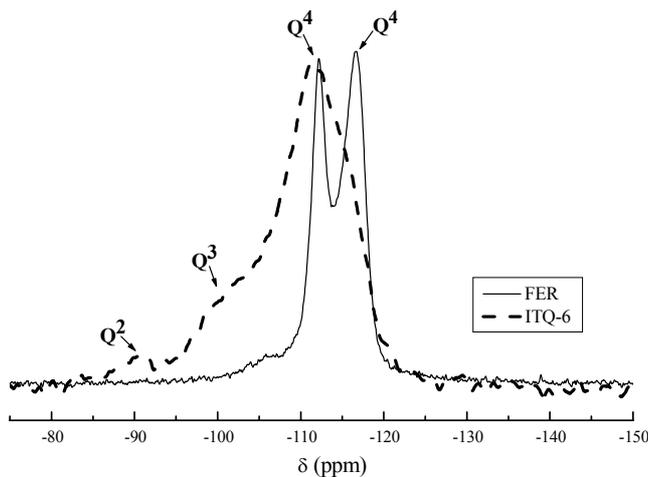


Figura 1.41. Isothermas de adsorción presentadas en función de log P/ P₀ de (a) Ferrierita (b) ITQ - 6.

A partir de las isothermas de Argon¹³⁴ para la ITQ - 6 y Ferrierita (Figura 1.41), se puede concluir que los canales de 10 MR presentes en la Ferrierita detectados a $p/p_0 \sim 5 \times 10^{-6}$, han desaparecido en el caso de la ITQ - 6, debido a la pérdida del sistema de canales en el material deslaminado. El mínimo cambio de pendiente que se observa a bajos valores de p/p_0 puede ser debido a restos de Ferrierita que están presentes en el producto deslaminado.

Otra técnica que demuestra que la zeolita ITQ - 6 es un material deslaminado, diferente estructuralmente de la Ferrierita, es la Resonancia Magnética Nuclear (Figura 1.42, RMN de ^{29}Si), donde se observa, para el caso de la Ferrierita, unos picos muy intensos por encima de -100 ppm correspondientes a distintas posiciones cristalográficas de Si (4Si) o Q_4 , y un ensanchamiento del espectro para el caso de la ITQ - 6 debido al aumento de grupos silanoles $\equiv\text{Si} - \text{OH}$ (Q_3) localizados alrededor de -98 ppm, que aparecen en la superficie de las láminas individuales del material, como



consecuencia de su deslaminación. Aparece también otra banda a -92 ppm correspondiente a los grupos silanoles geminales $=\text{Si} - \text{OH}$ (Q_2) que se crean en los bordes, consecuencia también del proceso de deslaminación.

Figura 1.42. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si MAS de las muestras de ITQ - 6 y Ferrierita.

ITQ - 18

La zeolita ITQ - 18 ¹³⁵ se obtiene por deslaminación del precursor laminar denominado Nu - 6 (1).

La zeolita deslaminada ITQ - 18, está formada por láminas individuales desorganizadas que tienen ~ 1 nm de espesor (Figura 1.43) formadas por anillos de 5 y 6 MR que proporcionan al material una elevada superficie externa (≥ 611 m^2/g), muy superior a la de su precursor laminar (~ 79 m^2/g), indicando que la dispersión de las láminas individuales es elevada, haciendo fácilmente accesibles los centros activos.

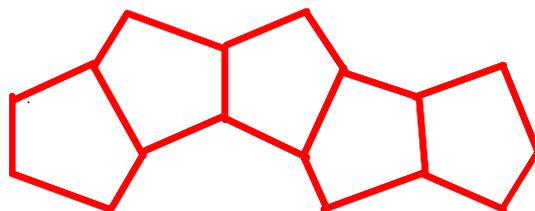


Figura 1.43. Esquema simulado de una lámina individual de Nu - 6(1).

El procedimiento seguido para la preparación de la ITQ - 18 es el mismo que el empleado en la obtención de la ITQ - 2 e ITQ - 6.

Tal y como ya se ha explicado para el caso de las zeolitas ITQ - 2 e ITQ - 6, el proceso de deslaminación para la ITQ - 18 también puede ser explicado por difracción de rayos X (Figura 1.44). Si comparamos el diagrama de rayos X del precursor laminar Nu - 6(1) con el del material hinchado, se puede observar la aparición de un nuevo pico a $2.3^\circ 2\Theta$ correspondiente a una distancia interlaminar del material hinchado de ~ 4 nm. Por otra parte, como el espaciado basal del material tridimensional Nu - 6(2) es 0.84 nm, es decir, las láminas individuales de Nu - 6 son de un espesor aproximado de 0.8 - 0.9 nm. El material hinchado debe tener una distancia interlaminar de 3.0 nm, ya que tenemos en cuenta la longitud del CTMA (~ 2.19 nm) y el espesor de la lámina ($\sim 0.8 - 0.9$ nm). En el espectro de rayos X del material hinchado con CTMA se observa que el pico a $6.5^\circ 2\Theta$ se mantiene, indicando que el proceso de hinchamiento con CTMA no es efectivo al 100%. Sin embargo, cuando al agente hinchante es DTMA⁺OH⁻, todo el material es hinchado, obteniendo un espaciado basal de 2.85 nm. Cuando el material hinchado es sometido a la segunda etapa, el proceso de dispersión, se observa claramente que la zeolita ITQ - 18 pierde el orden en el eje *c*, no observando los picos correspondientes a los índices (h00), y sí se mantienen las reflexiones correspondientes a los planos *ab* de cada lámina (0k0), (00l) y (0kl), por lo que el proceso de deslaminación es satisfactorio, obteniéndose la zeolita deslaminada ITQ -18.

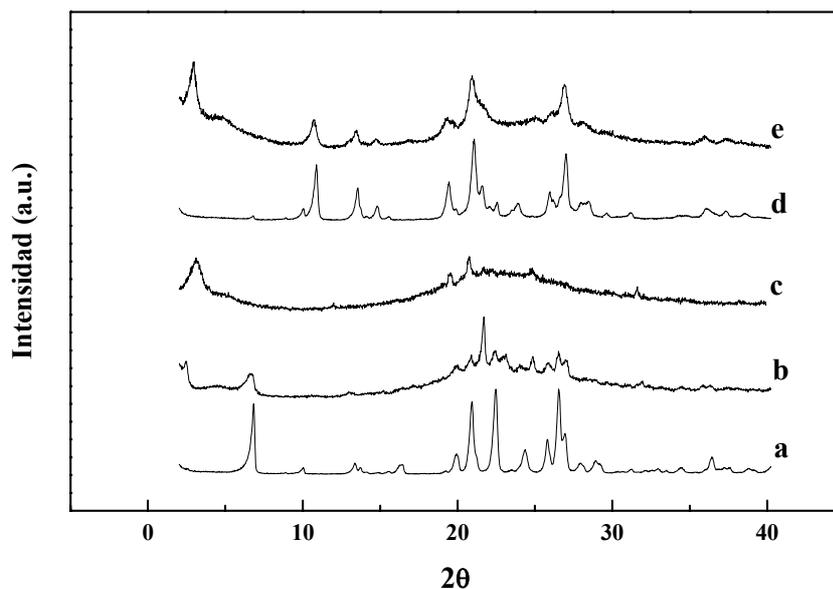
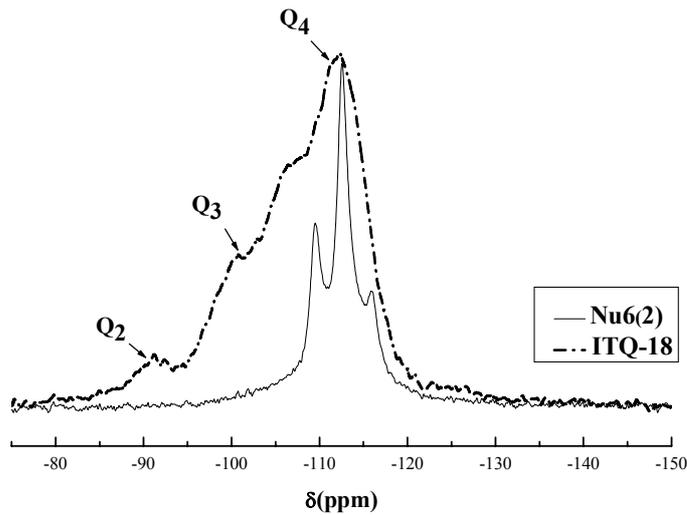


Figura 1.44. Diagrama de Rayos X de las muestras: (a) Nu - 6(1), (b) zeolita hinchada con (CTMA⁺), (c) zeolita hinchada con (DTMA⁺), (d) zeolita tridimensional Nu - 6(2), (e) ITQ - 18.

La zeolita deslaminada ITQ - 18 formada por láminas individuales de Nu - 6, debe presentar un elevado número de silanoles externos si la comparamos con la Nu - 6(2). Mediante la Resonancia Magnética Nuclear (RMN ²⁹Si) se observa un evidente aumento de la relación Q³/Q⁴ para la ITQ - 18, que corresponde con un aumento de los grupos silanoles externos SiOH(3Si) respecto unidades de Si (4Si) respectivamente (Figura 1.45). Este dato es confirmado por Espectroscopía Infrarroja, tal y como se muestra en la Figura 1.46, donde se comparan los espectros de la ITQ - 18 y la Nu -



6(2) en la zona de red, observándose un gran aumento en la banda a 960 cm⁻¹ correspondiente a grupos ≡ Si - OH creados en el proceso de deslaminación en el caso de la zeolita ITQ - 18.

Figura 1.45. Espectros de RMN ²⁹Si de las zeolitas Nu - 6(2) e ITQ - 18.

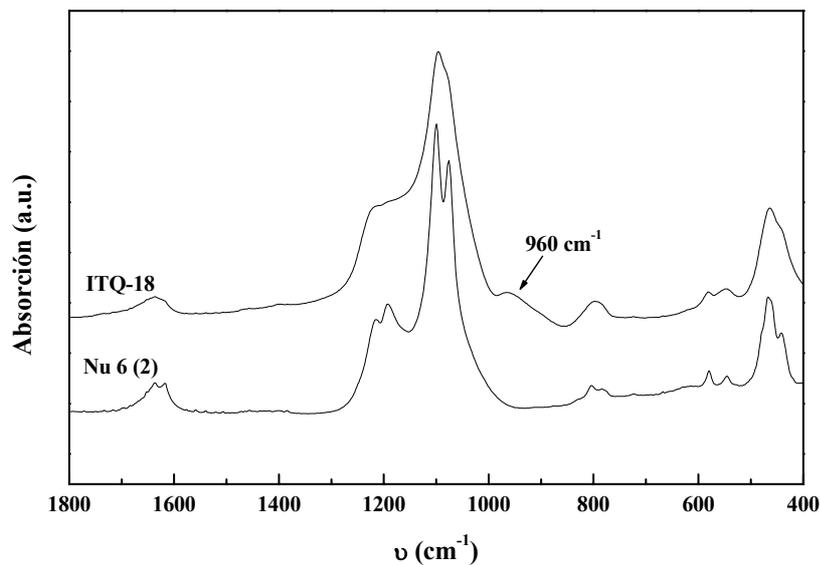


Figura 1.46. Espectroscopía infrarroja de la zona correspondiente a los hidroxilos de red, para la ITQ - 18 y Nu - 6(2).

Como consecuencia de la deslaminación, el área de la zeolita ITQ -18 se incrementa enormemente respecto a la zeolita tridimensional Nu - 6(2), y se produce un decrecimiento en la microporosidad del material, tal y como se aprecia en la Tabla 1.6¹³⁵, donde el área externa de la zeolita tridimensional Nu - 6(2) es de 35 m²/g, alcanzándose valores de ~ 588 m²/g para el material deslaminado ITQ - 18.

Muestras	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{MIC} (m ² g ⁻¹)	S _{EXT} (m ² g ⁻¹)	V _{TOT} (cc g ⁻¹)	V _{MICRO} (cc g ⁻¹)	V _{MESO} (cc g ⁻¹)
Nu - 6(2)	79	44	35	0.1116	0.0220	0.0232
ITQ - 18	611	23	588	0.5818	0.0120	0.4147

Volumen correspondiente a mesoporo entre 1.7 y 30nm de diámetro.

Tabla 1.6. Propiedades texturales de las zeolitas Nu - 6(2) e ITQ - 18.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno mostradas en la Figura 1.47, indican que la zeolita ITQ -18 presenta un volumen mesoporoso y una superficie externa mucho mas elevada que la zeolita Nu - 6(2) de acuerdo con las estructuras propuestas.

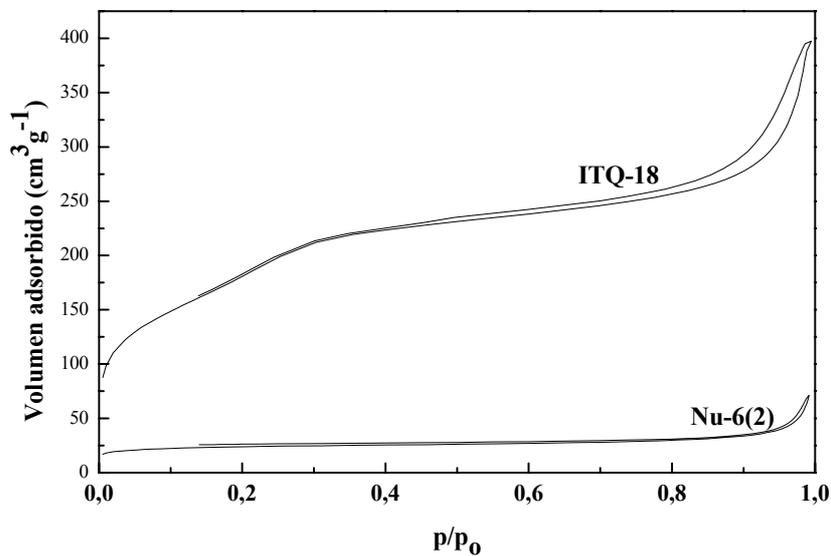


Figura 1.47. Isothermas de absorción - desorción de nitrógeno de la Nu - 6(2) y la ITQ - 18.

Para las zeolitas ITQ - 2, ITQ - 6 e ITQ - 18, todas las técnicas de caracterización empleadas y los resultados que se derivan de ellas, demuestran que son materiales deslaminados cuya estructura se corresponde con la propuesta. Combinan las

propiedades de las zeolitas, como son la acidez y una elevada estabilidad térmica, con la característica de poseer elevada superficie externa y por tanto con una elevada accesibilidad hacia moléculas voluminosas, propio de aluminosilicatos mesoporosos tipo MCM - 41¹³⁷.

Si comparamos la actividad catalítica de las diferentes zeolitas deslaminadas con sus precursores laminares, podemos observar una mayor actividad para las zeolitas deslaminadas, siempre y cuando la molécula reactiva sea voluminosa, ya que es, en estos casos, donde las zeolitas deslaminadas dan mejores resultados catalíticos. En el caso de la ITQ - 2 y su precursor zeolítico tipo MWW, para el estudio de actividad catalítica del cracking de una molécula reactiva voluminosa como es el triisopropilbenceno (TIPB), la constante cinética de primer orden es tres veces superior en la ITQ - 2 que en la MCM - 22. Este resultado se debe a que la molécula empleada como reactivo (TIPB) tiene un diámetro cinético¹³⁸ de 9.4 Å y no puede penetrar en los canales de 10 MR de la MCM - 22, y por tanto craqueará sólo en los de 12 MR abiertos al exterior (copas) de la ITQ - 2¹²⁷.

Por otro lado, el test catalítico con una molécula de reactivo voluminosa como es el TIPB, que únicamente puede reaccionar en la superficie externa, aplicado a la ITQ - 6, confirma un aumento de actividad catalítica, comparándola con su precursor zeolítico, la Ferrierita, observando un aumento en la constante cinética de cuatro ordenes en el caso de la ITQ - 6 respecto de la Ferrierita.

4. ÁCIDOS SILÍCICOS LAMINARES.

Además de los materiales descritos hasta el momento, existe otra "familia" de materiales laminares conocidos desde hace varias décadas, que son los ÁCIDOS SILÍCICOS. Estos materiales son silicatos que presentan estructura laminar, en la que el ión interlaminar o de intercambio es Na hidratado. La gran mayoría de estos compuestos existen en la naturaleza; Eugster ¹³⁹ en 1967 fue el primero en descubrir la Magadiita y Kenyaita en los lechos del lago Magadi en Kenya , aunque se cree que la Magadiita en forma sódica fue sintetizada con éxito varios años antes por McCulloch en 1952 ¹⁴⁰.

Los ácidos silícicos laminares están formados por capas de tetraedros condensadas unas sobre otras, sin poseer capas octaédricas como ocurre en las arcillas. Son

conocidos como silicatos alcalinos cuyas láminas no poseen silicio en coordinación octaédrica. Existen multitud de ácidos silícicos laminares¹⁴¹, como son la Makatita, Kanemita, Illerita, Magadiita, Kenyaita, Neokita, Okenita, Dehayelita, Mcdonalita, Rhodesita ..., pero hasta el momento únicamente se han estudiado en profundidad cinco ácidos silícicos naturales ¹⁴²⁻¹⁴⁶, la Makatita, Kanemita, Illerita, Magadiita y Kenyaita, cuyas composiciones minerales se detallan en la Tabla 1.7.

Silicato	Formula ¹⁵⁵
Makatita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Kanemita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Illerita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Magadiita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 14\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Kenyaita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Tabla 1.7. Fórmula de los cinco ácidos silícicos naturales conocidos actualmente.

Estos ácidos silícicos naturales también pueden ser obtenidos mediante síntesis hidrotermal. Además de estos cinco ácidos silícicos laminares naturales se han obtenido otros muchos sintéticamente^{143,145,147-150}, los más conocidos son la Silanita¹⁵¹, Octosilicato¹⁵² (la forma sintética de la Illerita) y el Eu -19 ¹⁵³.

La síntesis hidrotermal de estos materiales, bien sean los naturales obtenidos en condiciones hidrotermales o los puramente sintéticos, se lleva a cabo en medio alcalino con el sistema ternario de $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ^{118,154}.

La estructura de estos silicatos ha sido objeto de estudio durante muchos años, debido a que sus propiedades físicas y químicas están fuertemente ligadas a su estructura. Hasta la fecha la estructura exacta de la Magadiita, Illerita y Kenyaita no son conocidas, porque ha sido imposible obtener un cristal de tamaño lo suficientemente grande para el análisis por difracción de Rayos X de monocristal, ya que los picos de difracción de estos materiales no son lo suficientemente definidos para poder indexarlos correctamente. La mayoría de la información estructural ha sido obtenida usando otro tipo de técnicas tales como Resonancia Magnética Nuclear de sólidos ^{156,157,158-161} y espectroscopía Infrarroja ^{139,158,162,163}.

De una forma general, los podemos describir como estructuras bidimensionales en la que los enlaces químicos fuertes se dan únicamente en dos dimensiones (plano *ab*), que definen cada una de las láminas individuales. La estructura final se da por

acumulación vertical de láminas unas sobre otras a lo largo del eje c . Las interacciones que se dan a lo largo del eje c son más débiles que los enlaces que dan en el plano ab . Estos enlaces débiles mantienen unidas las láminas mediante interacciones de Van der Waals, interacciones electrostáticas o puentes de hidrógeno.

En el caso de los ácidos silícicos monocapa (su lámina está formada por una única capa de tetraédros), como la Makatita^{156,158,160,167}, la estructura ha podido ser determinada por Difracción de Rayos de X de monocristal, por lo que se puede establecer una interpretación clara entre la estructura y los espectros de IR y RMN - ²⁹Si. La Makatita está formada por tetraedros de silicio unidos unos a otros a través de átomos de oxígeno comunes en ambos tetraedros. Formando una monolamina que se extiende a lo largo del plano ab , tal y como se puede observar en la Figura 1.48.



Figura 1.48. Esquema de la lámina de la Makatita.

En el caso del otro ácido silícico monocapa la Kanemita, cuya estructura es todavía desconocida, su espectro vibracional ha sido interpretado por comparación con los resultados derivados de la Makatita. Usando datos de IR y Raman podemos no solo obtener información sobre el enlace de hidrógeno, los ángulos de enlace Si - O - Si, la conectividad de la red y el tamaño de los anillos formados por tetraedros de SiO₄, sino también para diferenciar los grupos espaciales propuestos a partir de los resultados de RX¹⁶⁵. Además del estudio de la Kanemita, Huang et al.¹⁶⁸ han ampliado el estudio de IR y Raman para la Magadiita, Illerita y Kenyaita, de este estudio los resultados más relevantes fueron:

- 1) El grupo de simetría (grupo espacial) de la Magadiita e Illerita es el C_{2h}, mientras que la Kenyaita pertenece al C_{4h} y D_{4h}.
- 2) Los tres silicatos son de estructura multicapa con anillos de 5 y 6 miembros.
- 3) Para la Magadiita y Kenyaita, existen algunos enlaces de Si - O - Si con ángulos próximos a 180°.

- 4) La estructura de la Illerita no es tan afín a la de la Magadiita y Kenyaita como en un principio se pensaba, a través de los espectros vibracionales se observan marcadas diferencias con la Magadiita y Kenyaita.

Estos son los datos más relevantes que se han obtenido a partir de la espectroscopía de IR y Raman. Mediante Difracción de Rayos X de polvo se ha determinado el espaciado basal para los diferentes ácidos silícicos (Tabla 1.9), observándose un aumento de la distancia interlaminar desde la Makatita hasta la Kenyaita, debido al incremento del nivel de condensación de las diferentes capas de tetraedros de silicio de la lámina. Los estudios de RMN de ^{29}Si confirman los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X, ya que a medida que aumenta el espesor de la lámina, disminuye la relación Q^3/Q^4 , Q^3 ($(\text{Si})_3\text{SiOH}$) y Q^4 ($(\text{Si})_4\text{Si}$), tal y como se muestra también en la Tabla 1.8. Los datos aquí mostrados son datos ideales, esto es algo que todavía hoy esta en permanente estudio y continua sufriendo algunas variaciones, especialmente en el caso de la Magadiita y Kenyaita¹⁶⁹ en lo referente a la relación Q^3/Q^4 .

Silicato	Espaciado basal (Å) ^{170,158,163-166}	Relación Q^3/Q^4
Makatita	9.03	1:0
Kanemita	10.3	1:0
Illerita	11.0	1:1 ¹³⁷
Magadiita	15.6	1:2 ^{138,139}
Kenyaita	20.0	1:4 ^{138,139}

Tabla 1.8. Detalles de la estructura de los cinco silicatos sódicos. Los datos de espaciado basal están obtenidos a partir de medidas de Difracción de Rayos X en polvo. La relación Q^3/Q^4 se ha obtenido a partir de estudios de Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si .

Otros estudios proponen la estructura del Octosilicato (la forma sintética de la Illerita), Magadiita y Kenyaita basándose en la condensación de láminas individuales de Makatita^{155,170}. Schwiieger et al.¹⁷⁰ relacionan la conectividad a partir de las relaciones Q^3/Q^4 observadas mediante RMN - ^{29}Si , concluyendo que la lámina de Octosilicato esta formada por una única lámina de Makatita, la de Magadiita formada por la unión de dos láminas de Makatita y la lamina de Kenyaita formada por la condensación de 4 láminas de Makatita. Estas estructuras propuestas son consistentes con las propiedades que presentan estos materiales, pero no se corresponden con los espaciados basales obtenidos por Difracción de Rayos X en polvo.

Por otra parte, Nesbitt¹⁵⁵ también emplea la condensación de las láminas de la Makatita para describir los modelos estructurales del resto de los ácidos silícicos, introduciendo la variable de que las láminas individuales de Makatita se puedan combinar de dos formas posibles. Este modelo supone la presencia de hidroxilos (Si tipo Q³) dentro de la propia lámina del material, es decir, no únicamente en la superficie externa de la lámina, o lo que es lo mismo, la posibilidad de la existencia de canales en la lámina, dato que está apoyado con los resultados obtenidos mediante CP RMN - ²³Na, sugiriendo la presencia de iones sodio aislados en la Magadiita y Kenyaita ^{155,171}. Aun así, estudios mas recientes de RMN - ²³Na indican que la presencia de la banda de sodio ~ 7 ppm es debida probablemente a posibles contaminaciones de NaCl en la muestra¹⁷². Los modelos propuestos por Schwieger et al.¹⁷⁰ y Nesbitt ¹⁵⁵ derivados de la condensación de las láminas de Makatita, se muestran en la Figura 1.49. Pese a todos los datos de que se dispone, estos dos modelos propuestos son inconsistentes respecto a los datos obtenidos por Difracción de Rayos X.

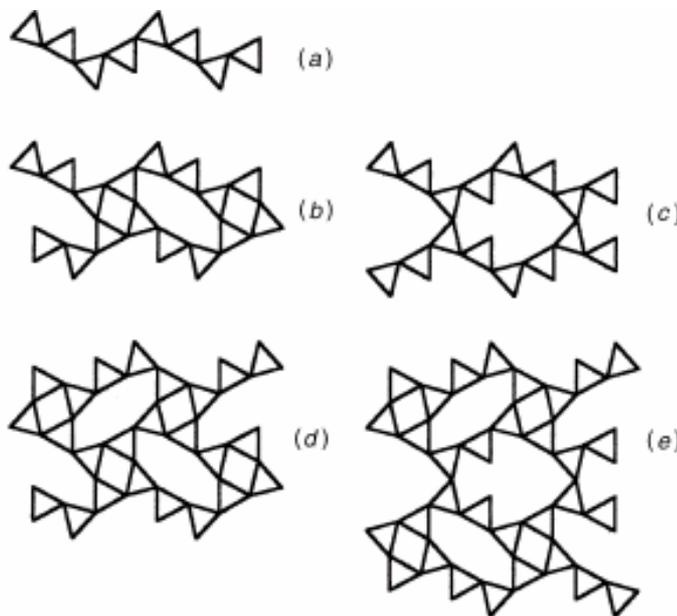


Figura 1.49. La posible condensación de láminas de Makatita para formar laminas de silicato de mayor espesor. (a) lámina de Makatita, proyectada a lo largo del eje a. (b) dos láminas de Makatita condensadas para formar una doble lamina constituida por anillos de 4 y 8 miembros (4MR y 8 MR). (c) dos láminas de Makatita condensadas para dar lugar a una doble lámina formada por anillos de 10 miembros (10MR) Q³

internos. (d) Estructura de la Magadiita propuesta por Schwieger et al¹⁷⁰, basada en tres láminas de Makatita condensadas según el modelo propuesto en (b). (e) Estructura propuesta para la Magadiita según Nesbitt ¹⁵⁵, consiste en 4 láminas de Makatita condensadas según el modelo propuesto en (b) y (c).

Pinnavaia et al.¹⁷³ proponen un modelo alternativo para la Magadiita basado en resultados obtenidos por RMN. Este modelo esta en consonancia con el espaciado basal que se obtiene mediante Difracción de Rayos X, pero es inconsistente con la

composición química¹⁷⁴. Brandt et al.¹⁷⁵ destacan estos problemas y proponen un modelo parecido al de Schwieger et al.¹⁷⁰ pero incluyendo alguna que otra variación, tales como la disminución de la longitud de los tetraedros de Silicio (SiO_4) que conforman la lámina, obteniendo así unos espaciados basales más acordes con los resultados experimentales obtenidos.

Estudios más recientes¹⁷² nos sugieren que el espacio interlaminar de la Makatita es muy diferente de la de los otros silicatos y que la lamina de Makatita quizás es una unidad de crecimiento inapropiada para los modelos estructurales de estos materiales, esta suposición se puede observar claramente mediante estudios de CP - RMN ^{29}Si que se muestran en la Figura 1.50, donde se observa que la Makatita es el único ácido silícico laminar que presenta 4 señales diferentes de átomos de silicio tipo Q^3 ($(\text{Si})_3\text{SiOH}$), mientras que el Octosilicato y EU - 19 presentan únicamente una señal tipo Q^3 y una o dos señales tipo Q^4 ($(\text{Si})_4\text{Si}$) respectivamente.

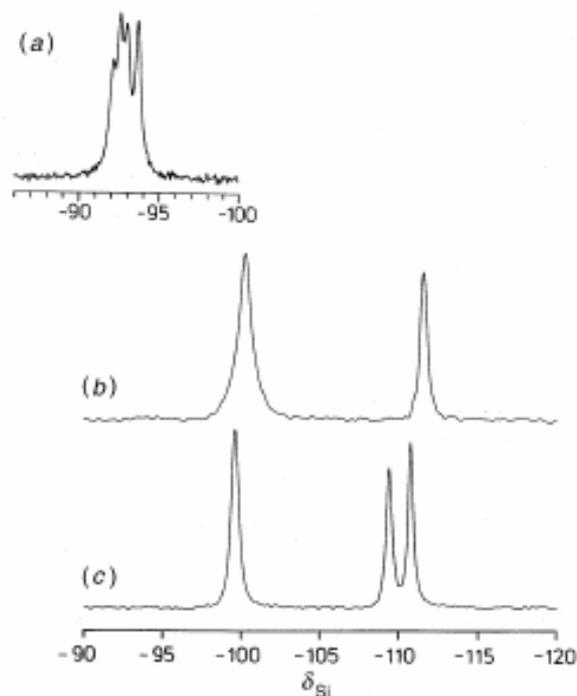


Figura 1.50. Espectros CP RMN ^{29}Si de: (a) Makatita, (b) Octosilicato, (c) EU-19.

Almond et al.¹⁷⁶ detectan una aparente similitud entre el enlace de hidrogeno de la Kanemita y del silicato anhidro KHSi_2O_5 el cual, al igual que la Makatita, contiene únicamente átomos de Silicio tipo (Q_3). Este hecho propició que Apperley et al.¹⁷⁷ propusieran la estructura de la Kanemita en base a la estructura del KHSi_2O_5 .

Los últimos estudios de Almond et al.¹⁷⁸ han propuesto unas nuevas conclusiones en lo que se refiere a la estructura de la Kanemita, Ilerita, Magadiita y Kenyaita, por comparación de sus espectros de Resonancia Magnética Nuclear con los de la Makatita, KHSi_2O_5 y los del silicato EU19^{179,180}, ya que la estructura de estos tres materiales ha sido resuelta por técnicas de difracción y presentados por Annehed et al.¹⁶⁷, Le Bihan et al.¹⁸¹ y Andrews et al.¹⁸⁰. De estos estudios se obtiene la descripción de la estructura de la Makatita y KHSi_2O_5 , formados por capas simples de silicato superpuestas pero, con una diferente orientación, formando entre las capas anillos de 6 MR en ambos casos, tal y como se muestra en la Figura 1.51. Este ligero cambio en la ordenación de las capas de Makatita produce un espaciado basal diferente para estos dos materiales.

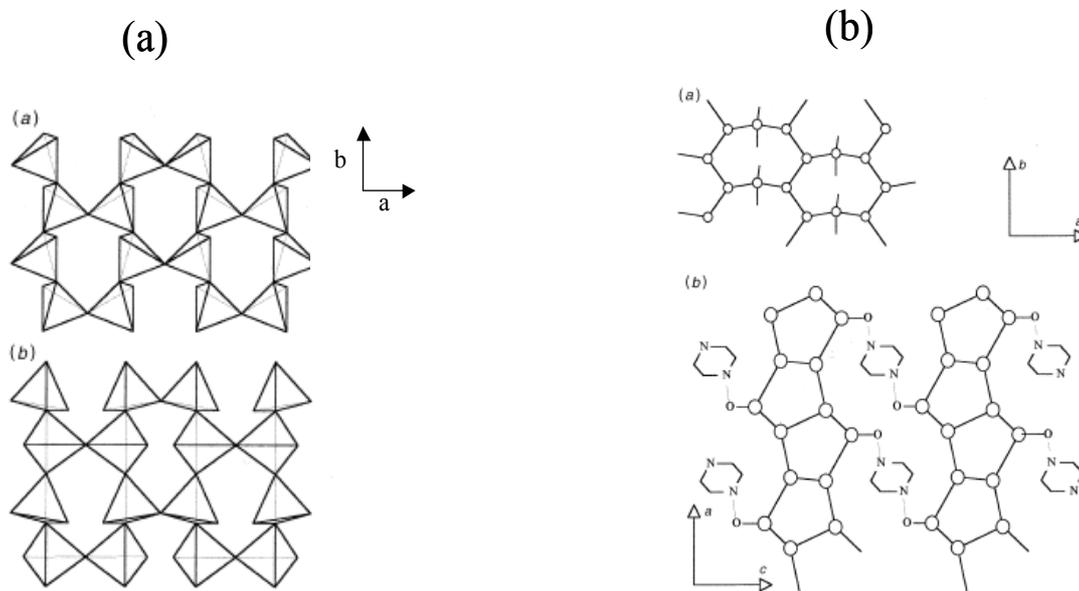


Figura 1.51. (a) Láminas de silicato formadas por anillos de 6 MR de silicio. (a) KHSi_2O_5 ¹⁸¹, (b) Makatita¹⁶⁷. En ambos casos los tetraedros representan SiO_4 . (b) Estructura del silicato EU - 19¹⁸⁰. (a) Lámina de EU - 19 proyectada a lo largo del eje c. (b) vista a lo largo del eje ab. En ambas figuras los círculos representan átomos de silicio. Las láminas se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno con la piperazina.

La Tabla 1.9 incluye el número de señales diferentes Q^3 y Q^4 para los distintos ácidos silícicos. De estos datos se puede observar que todos los silicatos laminares poseen un único tipo de silicio terminal (Q^3), excepto la Makatita, dato que confirma las suposiciones anteriormente explicadas de que la lamina de Makatita posiblemente no sea la unidad de crecimiento mas adecuada para crear las estructuras del resto de los ácidos silícicos laminares.

<i>Silicato</i>	<i>Número de señales</i>		<i>Referencias</i>
	<i>Q³</i>	<i>Q⁴</i>	
Makatita	4	0	Almond et al. ¹⁷⁸
Kanemita	1	0	Apperley et al. ¹⁷⁷
Octosilicato	1	1	Almond et al. ¹⁷⁸
Magadiita	1	3	Dailey y Pinnavaia ¹⁸²
Kenyaita	1	Mas de 3. ~4	Nesbitt ¹⁵⁵
KHSi ₂ O ₅	1	0	Deng et al. ¹⁸³
EU19	1	2	Almond et al. ¹⁷⁸

Tabla 1.9. Número de señales observadas mediante Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹Si.

A partir de los resultados expuestos hasta el momento, podemos concluir que los estudios previos^{155,170} que indicaban que las estructuras de los materiales Kanemita, Magadiita, Octosilicato y Kenyaita estaban basadas en la condensación de láminas de Makatita, se han de revisar, ya que se observan enormes diferencias entre los espectros de ²⁹Si y ¹H - RMN de la Makatita y el resto de los cuatro silicatos laminares. Estos mismos estudios indican que el mejor modelo de crecimiento para la estructura de los ácidos silícicos multicapa sería el disilicato potásico anhidro KHSi₂O₅, ya que según los estudios de ¹H - MAS RMN o ²⁹Si y ²³Na - CP RMN únicamente posee un tipo de Si Q³, al igual que los ácidos multicapa. A partir de estos datos, Apperley et al. sugieren que posiblemente la lámina de Kanemita sea idéntica a la del disilicato potásico KHSi₂O₅, por lo que propone que las láminas de la Magadiita y Kenyaita estén formadas por la condensación de láminas de Kanemita. Pese a todos estos datos, el empleo de la lámina de KHSi₂O₅ únicamente da buenos resultados para el caso del ácido silícico laminar Ilerita, en el que se observan claramente mediante RMN dos coordinaciones diferentes para el silicio: un Si tipo Q³ y el otro tipo Q⁴. Además, no se obtienen tan buenos resultados si se emplea la condensación de este tipo de lámina para crear la estructura de la lámina de Magadiita y Kenyaita, ya que el espectro de ²⁹Si - RMN de estos dos materiales es más complicado.

Aunque la estructura de la mayoría de los ácidos silícicos conocidos está, todavía, en discusión entre los expertos, las propiedades singulares de estos materiales son perfectamente conocidas desde hace tiempo.

Los ácidos silícicos poseen capacidades de intercambio catiónico que los hacen muy interesantes como adsorbentes e intercambiadores. Si el catión intercambiado es el protón entonces estos materiales adquieren propiedades de ácido débil.^{143,147,151,184-188.}

Si la síntesis de los ácidos silícicos se realiza en presencia de elementos trivalentes (Al, Ga, B, etc...)^{194,195} su incorporación en la red crea una deficiencia de carga que, compensada por protones, convierte a estos materiales en potenciales catalizadores ácidos. Si las sustituciones isomórficas de la red se realizan con cationes de transición con propiedades redox el material resultante se convierte en un catalizador redox. Sin embargo, los conocimientos adquiridos y desarrollados en esta introducción¹⁹⁸⁻¹⁹³ sobre los métodos aplicables a materiales laminares para la modificación de su superficie específica, nos permiten suponer que su aplicación a los ácidos silícicos laminares mejorarán drásticamente sus bondades como catalizadores multiuso con varias aplicaciones.

Referencias Bibliográficas

1. Maxwell, I. E & Stork, W. H. J. in *Introduction to Zeolite Science and Practice* (eds. Van Bekkum, H. et. Al) 571 – 630 (Elsevire, Amsterdam, 1991).
2. Corma. A. Inorganic solids and their use in acid – catalyzed hydrocarbon reactions. *Chem. Rev.* **95**, 559 – 614 (1995).
3. Burch. R. *Pillared clays. Catal. Today* **2**, 185 – 367 (1988).
4. Corma. A., Grande. M. S., González – Alfaro. V. & Orchillés. A. V. Cracking activity and hydrothermal stability of MCM – 41 and its comparison with amorphous silica – alumina and USY zeolite. *J. Catal.* **159**, 357 – 382 (1996).
5. Corma. A., Fornés. V., Navarro, M. T. & Pérez – Pariente. J. Acidity and Stability of MCM - 41 crystalline aluminosilicates. *J. Catal.* **148**, 569 – 575 (1994).
6. A.Corma, V. Fornes, S.B. Pergher, Th. L. M. Maesen and J.G. Buglass, *Nature*, **396** (1998) 353.
7. A.Corma, U. Diaz, M. Domine and V. Fornes; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (2000), 1499 and *J. Am. Chem. Soc.* , **122** (1999) 2804.
8. Pinnavaia T.J., *ACS Adv. Chem.Ser.*, 1995, **245**, 283 – 300.
9. Mott C. J. B., Ed. R. Burch, *Catalysis Today*, 1988, **2**, 199 – 208.
10. Chorom M., Rengasamy P., *Clays and Calys Minerals*, 1996, **44** (6), 783-790.
11. Tamura. K., Nakazawa. M., *Clays and Clays Minerals*, 1996, **44** (4), 501-505.
12. Kwon B. Y., Jeong S. Y., Suh J.K., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, **177**, 677-680.
13. Bratley G.J.J., Ed. R. Burch. *Catalysis Today*, 1988,**2**, 233-241.
14. Bradley S. M., Kydd r.A., *Journal of Catálisis*, 1993, **141**, 239-249.
15. Yamanaka S., Hattori M., Ed. R. Burch, *Catalysis Today*, 1988, **2**, 261 – 269.
16. Castillo, H.L., Grauge P., *Applied Catalysis A: General*, 1994, **103**, 23 –24.
17. Endo T., Mortland M.M., Pinnavaia T. J., *Clays and Clays Mineral*, 1980, **28**, 105 – 120.
18. Fetter G., Tichit D., Massiani P., Dutarte R., Figueras F., *12º Simposium Iberoamericano de Catálisis 1990*, **448**, 457 – 470.
19. Pinnavaia T. J., *chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrianed Systems*, Ed. R. Setton, 1986, 151-164.
20. Gonzalez F., Pesquera C., Benito I., Mendiozoro S., *Applied Catalysis*, 1991, **77**, 303-314.
21. Rey Garcia F., Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, 1992.

22. Cavan, F., Trifiró.F and Vaccari. A., *Catalysis Today*. Vol **11** nº2 (1991), 173-302.
23. Chibwe M, Vlaim J.B., Jones W., *Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids*,
24. Ed. C.A.C. Sequeira & M.J. Hudson, NATO ASI Series,1993,191-206.
25. Drezdon M.A., *Inorganic Chemistry*, 1988,**27**,4628-4632
26. Hansen H.C.B., Taylor R.M., *Clay Minerals*, 1991,**26**, 311-327.
27. Tatsumi T., Tajma H., Yamamoto K., Tominaga, H., *Chemistry Letters*, 1992, 815 – 818.
28. Kwon T., Pinnavaia T.J., *Journal of Molecular Catalysis*, 1992, **74**, 23-33.
29. Troup. J.M., Clearfield A., *Inorganic Chemistry*, 1997,**16**, 3311-3325.
30. Clearfield A., Roberts B.D., *Inorganic Chemistry*, 1988, **27**, 3237-3248.
31. Pastr P.O., Lopez A.J., Torres P.M., Castellon E.R., Tomlinson A.A.G., *J.Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986,265.
32. Ferragina. C., Massucci, M.A., Patrono, P., La Ginestra, A., Tomlinson, A.A.G. *Journal Chem. Soc., Dalton Trans*, 265, 1986.
33. Massuci, M.A., La Ginestra, A., Tomlinson, A.A.G, Ferragina. C., Patrono. P, & Cafarelli, P., Pillared Layered Structures-Current Trends and Applications – Mitchell, I. V. Ed, 1990, 127 – 136.
34. Alberti, G., Constatino. U., Alluli, S. & Tomassini, N. *Journal Inorg Nucl Chem*. 1978, **40**, 1113.
35. Pastor P.O., Rodriguez J. M., Torres P.M., Castellon E.R., Lopez A.J., *Mater. Chem.*, 1994, **4**(2),179-185.
36. Gonzalez J.S., Lopez A.J., Lara M.M., *Journal of solid State Chemistry*, 1995, **120**, 381 – 387.
37. Ruiz A.G., Ramos T.R., Fierro J.L.G., Lopez A.J., Pastor P.O., Torres P.M., *Applied Catalysis*, 1992, **92**, 81-92.
38. Hou W., Yan Q., Fu, X., *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1371.
39. Roberts M.A., Sankar G., Thomas J.M., *Nature*, 1996, **381**, 401-404.
40. Konde J.N., Shibata S., Ebina Y., Domen. K., Tamaka A., *J.Phys. Chem*, 1995, **99**, 16043 – 16046.
41. Machida M., Wei X.M., Tamiguchi H., Yabumak.
42. Kooli. F., Sasaki T., WATANABE m., *J. Chem.Soc, Chem Commun*, 1991, **211**.
43. Choy, Jin – Hu; Lee, Hyun – Cheol; Jung,Hyun; Kim, Hasuck; Boo, Hankil. *Chemistry of Materials* (2002), **14** (6), 2486-2491.
44. Soofin cheng, Jeng-Ning Tzeng and Bo-Ya, H., *Chem.Mater*, 1997,**9**,1788-1796.

45. Martin, H., Larry. K., *Chemical Reviews*, Vol **99** nº3. 1999.
46. U.S. Patent 4440871.1984.
47. Wilson.S.T., Flanigen. E.M., Eur. Patent 132708. 1985.
48. Wilson.S.T., Flanigen. E.M., U.S. Patent 4567029.1986.
49. Chen, C-Ming; Jehng,Jih-Mirn; *Catalysis Letters* (2003), **85** (1-2), 73 -80.
50. Tapp, N.J; Milestone, N.B; Bibby, D.M., *Zeolites* (1988), **8** (3), 183-188.
51. Blasco,T; Perez-Pariente,J;Koludziejski,W. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* (1997), **8**(3), 185-94 & McCusker, Lynne B; Baerlocher, C., *Stud. Surf. Sci and Catálisis* (2001), **137**,37-67.
52. Jones, R.H., Thomas, J.M., Xu, R., Huo, Q., Xu,Y., Cheetham, A.K., Bieber, D.J., Chem.Soc., *Chem Commun*. 1990,1170.
53. Tieli, W., Long, Y., Wenqin. P.J., *Solid State Chem*. 1990, **89**, 392.
54. Jones, R.H, Tomas, J.M.; Xu.R., Huo,Q., Cheetham, A.K., Powell, A.V. *J.Chem.Soc., Chem Commun* 1991,1266.
55. Thomas, J.M.,Jones, R.M.,Xu.R., Chen,J., Chippinclale,A.M., Natajara, S., Cheetham, A.K., *J.Chem. Soc., Chem. Commun*, 1992,929.
56. Chippinclale,A.M., Powell,A.V., Bull, L.M.,Jones, R.H., Cheetham, A.K.,Thomas, J.M., Xu, R., *J.Solid State Chem*. 1992, **96**,199.
57. Kuperman, A., Nadimi, S., Oliver, S., Ozin, G.A., Garces, J.M., Olken, M.M., *Nature*, 1993,**365**,239.
58. Jones, R.H., Chippindale, A.M.,Natarajan, S., Thomas, J.M. *J.Chem.Soc., Chem. Commun*, 1994,565.
59. Morgan, K., Gainsford. G., Milestones, N.J. *Chem.Soc, Chem. Commun*, 1995.425.
60. Barret, P.A., Jones.R.H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. 1995, 1979.
61. Bruce, D.A., Wilkinson, A.P., White, M.G., Bertrand. A.J. Chem. Soc., chem. Commun. 1995, 2059.
62. Oliver, S., Kuperman, A., Lough, A., Ozin. G.J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1996. 1761.
63. Sayai, A., Karra, V.R., Reddy. J.S., Moudra-Kouski, I.L., *J.Chem. Soc., Chem. Commun*. 1996. 411.
64. Dion M., Ganne M., Tornaux M., *Mat. Res. Bull.*, 1981, **16**, 1429-1436.
65. Jacobson A.J., Johnson J.W., Lewandowski J.T., *Inorganic Chemistry*, 1985, **24**, 3727-3733.
66. Guo C.X., Hou W.H., Yan Q.J., Chen Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1997, 801.

67. Hou W.H., Yan Q.J., Peng B.C., Fu X.C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993,1141.
68. Lagaly. G., *Solid State Ionics*, 1986, **22**, 43 -51.
69. Whittingham M.S., Jacobson A.J., *Intercalation Chemistry*, Academic Press, 1982.
70. Breck D., Ed. J. Wiley. 1974.
71. Corma A., Corell C., Perez- Pareiente., Guill J.M., Guill Lopez R., Nicolopoulos S., Gonzalez-Calbet J., Vallet-Regí M., *Zeolites*, 1996, **16**, 7-14.
72. Leonowicz M.E., Lawton J.A., Lawton S.L., Rubin M.K., *Science* 1994, **264**, 1910-1943.
73. Minilli R., Perego G., Parker W.O., Bellussi G., Carluccio L., *Microporous Materials*, 1995, **4**, 221-230.
74. Rubin M.K et al, U.S Patente, 49454325, 1990.
75. Puppee L., Weisser J., U.S. Patente 4439409, 1984.
76. Zones S.I., Patente Europea, 231860, 1987.
77. Chan I.Y., Labun A.P., Pan M, Zones S.I., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1995,**3**, 409-418.
78. Nicopoloulos S., Gonzalez- Calbet J.M., Vallet-Regí M., Camblor M.A., Corell C., Corma A., Díaz - Cabañas M.J., *Journal of American Chemical Society*, 1997, **119**,11000-11005.
79. Camblor M.A, Díaz Cabañas M.J., Corell C., Corma A., Patente Española, P9501553, 1995.
80. Camblor M.A., Corell C., Corma A., Diaz Cabañas M.J., Nicolopoulos S., Gonzalez Calbet J.M., Valet Regí M., *Chemistry of Materials*, 1996, **8**, 2415-2417.
81. Díaz Cabañas M.J., Tesis Doctoral, Instituto de Tecnología Química, UPV, 1999.
82. Bellusi G., Perego G., Cierice M.G., Giusti A., Patente Europea 293032, 1988.
83. Bennet J.M., Chang C.D., Lawton S.L., Leonowicz M.E., Lissy D.N., rubin M.K., U.S. Patent 5236575, 1993.
84. Lawton S.L., et al., *Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**, 3788-3798.
85. Kennedy G.J., Lawton S.L., Fung A.S., Rubin M.K., Stenernagel S., *Catalysis Today*, 1999, **49**, 385-399.
86. Fung A.S., Lawton S.L., Roth W.J., U.S. Patente 5362697, 1994.
87. Lobo R.F., Gopalakrishan G.J., *Micorporous and Mesoporous Materials*, 2000, **40**, 9-23.
88. CormaA., Diaz U., Fornes V., Guil J.M., Martinez Trigerero J., Creyhton E.J. *Journal of Catalysis*,2000, **191**, 218-224.
89. Jacobson P.A., Martens J.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1987, **33**, 217-225.

90. Meier W.M., Olson D.H., Baerlocher C.H., *Atlas of Zeolite structures Types, Zeolites*, 1997, **17**, 107-109.
91. Pasquale G.M., Murray B.D., Patente Mundial, WO/9640587, 1996.
92. Barri S.A.I. Patente Europea, 0353915, 1990.
93. Lowton S.L., Bennet J.M., Schlenker J.L., Rubin M.K., *J. Chem Soc, Chem. Commun*, 1993, 894-896.
94. Zholobenko V.L., Lukyanov D.B., Dwyer J., Barri S.A.I., Smith W.J. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**,197-202.
95. Valyocsik E.W., Page N.M., Patente Europea 0174121, 1985.
96. Lee S.M., Lee D.K., Shin C.H., Paik W.C., Lee W.M., Hong S.B., *Journal of Catalysis*, 2000, **196**, 158-166.
97. Ernst S., Weitkamp J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, **65**, 645-652.
98. Schelenker J.L., Higgins J.B., Valyocsik E.W., *Zeolites*, 1990,**10**,293-296.
99. Planck C.J., Rosinsky J.E., Rubin M.K., U.S. Patente 4046859, 1977
100. Schereyeck L., Caullet P., Mouganel J.C., Guth J.L., Marlet B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2187.
101. Schereyeck L., Caullet P., Mouganel J.C., Guth J.L., Marlet B. *Microporous Materials*, 1996,**6**,259-271.
102. Schereyeck L., Caullet P., Mouganel J.C., Guth J.L., Marlet B. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997,**105**,1949-1956.
103. Lobo R.F., Burton A., Accardi R.J., Falconi M., Deem M.W., *Chemical Materials*, 2000, 2936-2942.
104. Szostak R., U.S. Patente 4637923, 1987.
105. Valyocsik E.W., U.S. Patente 5068096, 1991.
106. Corma A., Diaz U., Fornes V., Patente Española P200100268, 2000.
107. T.V. Whittam, U.S. Patente 4397825, 1983.
108. Rollmann, L. Deane; Schlenker, John L.; Lawton, Stephen L.; Kennedy, Carrie L.; Kennedy, Gordon J. *Microporous and Mesoporous Materials* (2002),**53**(1-3), 179-193
109. Corma A., Fornes V., Diaz U. *Chem Commun*, 2001, 2642-2643.
110. Tual A., *Chemical Materials*, 1999,**11**,1865-1875.
111. Kresge C.T. et al. U.S. Patente 5229341, 1993.
112. Kresge C.T., Roth W.J., Simmons K.G., Vartuli J.C., Patente Mundial, WO 92/11934,1992.

113. Roth W.J., Kresge C.T., Vartulli J.C., Leonowicz M.E., Fung A.S., McCullen S.B., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1995, **94**, 301-308.
114. Eder F., e. Y., Nivarthi G., Lercher J.A., *Red. Trav. Chim. Pays- Bas*, 1996, **115**, 531-535.
115. He Y.J., Nivarthi G.S., Eder F., Seshan K., Lercher J.A., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **25**, 207-224.
116. Roth W.J., Vartuli J.C., Kresge C.T., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000, **129**, 501-508.
117. Corma A., Fornes V., Jordá J. L., Rey F., Fernández - Lafuente R., Guisan J.M., Mateo C., *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 2001, 419 - 420.
118. Kresge C. T., et al., U.S. Patente, 5229341, 1993.
119. Corma A., Diaz U, Domine M. E., Fornes V., *Journal American Chemical Society*, 2000, **122**, 2804 - 2809.
120. Kresge C. T., Roth W.J., Simmons K. G., Vartuli J.C., Patente Mundial, WO 92/11934, 1992.
121. Roth W.J., Kresge C. T., Vartuli J.C., Leonowicz M.E., Fung A.S., McCullen S.B., *Stud. Surf. Sci. Catal*, 1995, **94**, 301 - 308.
122. Schereyeck L., Caullet P., Mougengel J.C., Guth J.L., Marler B., *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1995, 2187.
123. Jacobson A.J., **Materials Science forum**, 1994, **152-153**, 1-12.
124. Van Olphen H., A Wiley - Interscience Publication, Ed. John Wiley & Sons, 1963.
125. Mallouk K.S., Gavin J.A. *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 209-217.
126. Suslick K.S., Price G.J., *Annu. Rev. Maetr Sci.*, 1999, **29**, 295-396.
127. Corma A., Fornes V., Pergher S.B.C., Patente Mundial WO 9717290A1.
128. Corma A., Fornes V., Martinez Triguero J., Pergher S.B.C., *Journal of Catalisis*, 199, **186**, 57-63.
129. Emeis C.A., *Journal of Catalysis*, 1993, **141**, (2), 347-354.
130. Corma A., Díaz U., Fornés V, Guil J.M., Martinez Triguero J, Creyghton E.J., *Journal of Catálisis* 2000, **191**, 218-224.
131. Corma A., Fornés V., Guil J.M., Pergher S.B.C., Maesen Th.L., Buglass J.G., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, **38**, 301-309.
132. Corma A., Chica A., Díaz U., Fornés V., Patente Mundial .WO00/07722, 2000.
133. Corma A., Fornés V., Chica A., Díaz U., EP Spanish Patent, 9802283, 1999.
134. Díaz Morales U., Tesis Doctoral, UPV-CSIC, 2001.

135. Corma A., Díaz U., Domine M.E., Fornés V., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 2804-2809.
136. Corma A., Fornés V., Diaz U., *Chem Commun*, 2001, 2642-2643.
137. C.T. Kresge and W.J. Roth. US Patent, 5266541, 1993.
138. Sastre G., Catlow R., Chica A., Corma A., *Journal of Physical Chemistry B.*, 2000, **104**, 416-422.
139. Roos, K., Liepold, A., Koch. H., Reschetilowski, W., *Chem. Eng. Technol*, 1997, **20**,326-332.
140. H.B. Eugster. *Science*, **157** (1967).1177
141. McCulloch, L., *J.Am. Chem. Soc.* 1952,**74**,2453.
142. Vartulo, J. C., and et al. US Patent 5236681.
143. Fletcher R.A., Bibby D.M., *Clays and Clay Mineral* **35**, 1987.
144. Beneke K., Lagaly G., *American Mineral*, 1983, **60**, 818.
145. Greig J.W., *AM J.Sci. Ser 5* (1927)**13**,1.
146. Beneke K., Lagaly G (1977) *Am. Mineral* **62**, 763.
147. Bergk K-H., Jurkschat J., Schwieger W., *Acta Hydrochim Hydrobiol*, 1986, **14**,5.
148. Beneka K., Lagaly G. *Am. Mineral*, 1989, **74**, 224.
149. Schwieger W., Heyer W., Wolf F, Bergk K-H., *Am Anorg Allg Chem* (1987), **548**.
150. Schwieger W., Werner P., Bergk K-H. *Colloid Polym Sci* (1991), **269**.
151. Lagaly G., Beneka K., *Weiss A. Zaturforsch Teil B*, 1973,**28**,234.
152. K. Beneke, P. Thiesen and Lagaly. *Inorg Chem*, 1995,**34**,900.
153. Graces, J.M., Rocke, S.C., Crowder, C. E., and Hasha, D.L., *Clays and Minerals*, Vol. **36**, No. 5, 409-418, 1988.
154. A.J. Blake, K. R. Franlin and B.M. Lowe, *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, 1988, 2513.
155. Bergk K-H, Schwieger W., Porsch M., *Chem. Techonol* (1987) **39**, 459.
156. G.J. Nesbitt, PhD Thesis, University of Durham, 1986.
157. Bradt, A., Schwieger W., Bergk K-H.,*Rev. Chim. Miner*, 1987, **24**, 564.
158. Bradt, A., Schwieger W., Bergk K-H.,*Cryst. Res. Technol*, 1988, **23**, 1201.
159. Schwieger W., Heideman K, Bergk K-H. *Rev. Chim. Miner*, 1985, **22**, 639
160. Garces, J.M., Rocke S.C., Crowder, C.E., Hasha, D.L., *Clays Clay Miner*, 1988, **36**, 409.
161. Pinnavaia, T.J., Johnson, I.D., Lipsicas, M.J., *Solid State Chem*, 1986, **63**, 118.
162. Rojo, M.J., Sanz J., Ruiz- Hitzky, E., Serratosa, J.M.Z., *Anorg. Allg. Chem.* 1996, 540/541, **227**.

163. Borbely G., Beyer H.K., Karge H.G. *Clays Clay Miner*, 1991, **39**, 490.
164. Brindley G.W., *Am. Miner*, 1969, **54**, 1583.
165. Lazarev, N., *Vibrational Spectra and Structure of Silicates*; Consultants Bureau. New York, 1972.
166. Huang, Y., Jiang, Z., Schwieger W., *Microporous Mesoporous Materials*, 1998, **26**, 215.
167. Huang, Y., Jiang, Z., Schwieger W., *Can. J. Chem.* In press.
168. H. Annehed, L. Falth and F.J. Lincoln, *Z. Kristallorg.*, 1982, **159**, 203.
169. Yining Huang, Zhimei Jiang and Wilhelm Schwieger. *Chem. Mater.* 1999, **11**, 1210-1217.
170. G. Lagaly, K. Beneke and A. Weiss, *Am. Mineral*, 1975, **60**, 642; K. Beneke and G. Lagaly, *Am. Mineral*, 1983, **68**, 818.
171. W. Schwieger, D. Heidemann and K-H. Bergk, *Rev. Chim. Miner* 1985, **22**, 639.
172. R.K. Harris and G. J. Nesbitt, *J. Magn. Reson.*, 1988, **78**, 245.
173. G.G. Almond, R.K.Harris, K.R Franklin and P. Graham, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 843.
174. T. J. Pinnavaia, I. D. Johnson and M. Lipsicas, *J. Solid State Chem.*, 1986, **63**, 118.
175. Endo T., Mortland M.M., Pinnavaia T. J., *Clays and Clays Mineral*, 1980, **28**, 105 – 120.
176. A. Bradt, W. Schwieger and K-H. Bergk, *Rev. Chim. Miner.*, 1987, **24**, 564; *Crystal Res. Technol.*, 1988, **23**, 1201; A. Brandt, W. Schwieger, K-H. Bergk, P. Grabner and M. Porsch, *Crystal Res. Technol.*, 1989, **24**, 47.
177. G.G. Almond, R. K. Harris and P. Graham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, **851**.
178. D. C. Apperley, M. J. Hudson, M. T. J. Keene and J. A. Knowles, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 577.
179. G.G. Almond, R. K. Harris and K. R. Franklin. *J. Mater. Chem*, 1997, **7**(4), 681 – 687.
180. A. J. Blake, K. R. Franklin and b. M. Lowe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, **2513**.
181. S.J. Andrews, M. Z. Papiz, R. McMeeking, A. J. Blake, K. R. Franklin, B. M. Lowe. *Acta. Crystallogr.*, 1971, **94**, 15.
182. M. T. Le Biham, A. Kalt and R. Wey, *Bull Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 1971, **94**, 15.

183. J. S. Dailey and T.J. Pinnavaia, J. *Inclusion Phenom. Mol. Recgnit. Chem.*, 1992, **13**,47.
184. Z.Q. Deng, J. F. Lambert and J.J. Fripiat, *Chem. Mater.*, 1989, **1**, 375.
185. Lagaly, G., Beneke, K and A. Weiss, *Am. Mineral*, 1975, **60**, 642.
186. Beneke, K, H.H. Kruse and G. Lagaly. *Z. Anorg. Allg. Chem*, 1984,**518**,65.
187. G. Lagaly. *Adv. Colloid Interface Sci*, 1979, **11**, 105.
188. G. Lagaly., H.H. Riekert and H.H. Kruse, In *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*, ed. R. Setton, D. Reidel, Dordrecht, 1986, 361-379.
189. Beneke, K, H.H. Kruse and G. Lagaly. *Colloid Polym. Sci*, 1989,**267**,844.
190. She Tin Wong and Soofin Cheng. *Chem. Mater.* 1993, **5**, 770-777.
191. She Tin Wong, Shen - Hwa Wong, Shang Bin Liu and Soofin Cheng. *Studies in surafce Sci and Catal.* Vol **84**. 1994.
192. Soon Yong Jeong, Oh Yun et al. . *Chem. Mater.* 1994, **3**, 740-751.
193. Oh Yun Kwon et al. *Chem Mater*, 2000,**12**,1273-1278.
194. Thiesen P.H, Beneke, K, Lagaly, G., *J. Mater. Chem*, 2002, **12**, 3010-3015.
195. Patente Internacional WO 88/00091.
196. Patente Internacional WO 91/12204.

Capítulo 2

OBJETIVOS

Como hemos visto en la Introducción los materiales laminares modificados presentan interesantes posibilidades de aplicación. En particular los llamados ácidos silícicos suponen un nuevo tipo de materiales laminares con enormes posibilidades tanto en Catálisis como en Ciencia de Materiales.

En éste trabajo se pretende profundizar en el estudio de los ácidos silícicos y sus propiedades, modificando su síntesis mediante la introducción de elementos distintos del Si, tales como el Aluminio, que introducen déficit de carga en la red dando lugar a materiales con propiedades ácidas, o el Cobalto, Cobre, Níquel, Titanio con características oxi - reductoras y / o magnéticas. Al mismo tiempo, y con el fin de mejorar la accesibilidad de sus centros activos, se estudiará la posibilidad de aumentar la superficie específica accesible de estos materiales, empleando para ello diversas técnicas que pretenden separar, dispersar y mantener estables las láminas, bien sea por intercalación de pilares inorgánicos de sílice o bien por deslaminación, separación completa de las láminas. Se pretende de esta forma, potenciar las propiedades introducidas en los materiales mediante las diversas sustituciones isomórficas, ya sea la acidez o las propiedades de oxi-reducción.

Por último, debido a la facilidad con que los ácidos silícicos aceptan diferentes metales en su estructura, se estudiará la posibilidad de usar estos materiales como fuente de silicio/metal para la síntesis de zeolitas con metales incorporados en la red.

Capítulo 3

EXPERIMENTAL

1. Reactivos.

Gases.
Líquidos.
Sólidos.

2. Técnicas de Caracterización.

Difracción de Rayos X.
Espectroscopía Infrarroja. Adsorción/Desorción de Py.
Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).
Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).
Espectroscopía Ultravioleta - Visible (UV - VIS).
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
Reducción a Temperatura Programada (TPR).
Análisis Textural.
Análisis Termogravimétrico (ATG)
Análisis Químico.

3. Síntesis y preparación de materiales.

3.1. Síntesis de Ácidos Silícicos.
3.2. Preparación de materiales Pilareados.
3.3. Preparación de materiales Deslaminados.
3.4. Síntesis de Zeolitas.
 Zeolita Y.
 Zeolita Beta.
 ZSM - 5.

Referencias Bibliográficas

1. REACTIVOS.

Los diferentes reactivos empleados a lo largo de esta Tesis son:

Gases.

Todos los gases han sido suministrados por Abelló Linde S.A

- Nitrógeno, 99.999%
- Aire (79% N₂, 21% O₂), 99.995%
- Hidrógeno (15% de H₂ en Argon)
- Helio, 99.999%

Líquidos.

- Agua MiliQ
- Etanol Abs > 99% Merk
- Ácido Fluorhídrico, 50% Aldrich
- Tetraetilortosilicato (TEOS), > 98% Merk
- Tetraetilortotitanato (TEOTi) (IV), > 98% Alfa
- Tetrametilamonio (TMA), 99%, Aldrich
- Piridina (Py), 99%, Aldrich
- Ludox AS - 40, 40% Aldrich
- Ácido Clorhídrico normalizado, 0.1013N Aldrich

Sólidos.

- Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr), 98%, Aldrich
- Bromuro de tetrapropilamonio (TPABr), 98%, Aldrich
- Bromuro de tetrabutilamonio (TBABr), 98%, Aldrich
- Hidróxido de Aluminio (70.3 % Al₂O₃, Aldrich)
- Hidróxido de Sodio (99.99%, Scharlau)
- Hidróxido de Zirconio (97%, Aldrich)
- Aluminato sódico, (32.8% Na₂O, 58% Al₂O₃), Carlo Erba.
- Acetato de Cobalto (II) · 4H₂O (71.03%, Aldrich)
- Acetato de Níquel(II) · 4H₂O (70.9%, Aldrich)

- Acetato de Zinc (II) (99.9%, Aldrich)
- Acetato de Cobre (II) · 1 H₂O (98% Aldrich)
- Acetato de Cromo (III) · 9 H₂O (59.5%, Aldrich)
- Acetato de Europio (III) (99.9%, Aldrich)
- Acetil acetato de Manganeso (III) (99.9%, Aldrich)
- Trans - 4 - aminociclohexanol (97%, Across)
- Tyramina (98%, Across)
- Fluoruro amónico, 99%, Aldrich
- Resina Dowex SBR
- Cloruro sódico (99.5%, Fluka)
- Cloruro potásico (puro, Panreac)
- Carbonato sódico (99%, Fluka)
- Nitrato amónico (99.99%, Panreac)

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Los métodos utilizados para la caracterización de los materiales sólidos preparados fueron: Difracción de Rayos X, Espectroscopía Infrarroja (Adsorción / Desorción de Py), Resonancia Magnética Nuclear, Espectroscopía electrónica de Rayos X, Espectroscopía Ultravioleta - Visible, Microscopia Electrónica de Barrido, Reducción a Temperatura programada, Análisis Textural por adsorción de Nitrógeno y Árgon, Análisis Termogravimétrico y Análisis Químico.

Difracción de Rayos X.

Esta técnica se basa en el efecto de difracción de radiación X por los planos del retículo cristalino de las muestras², siguiendo la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\Theta$$

Donde λ es a la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia entre los planos de reflexión que poseen índices de Miller (hkl) y Θ es el ángulo de incidencia.

Siendo las zeolitas sólidos cristalinos, presentan patrones de difracción de rayos X característicos ⁴⁵, los cuales pueden ser utilizados:

Cualitativamente: para identificar las zeolitas y detectar la existencia de otras formas cristalinas.

Cuantitativamente: para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad y los parámetros de celda unidad.

En el caso de materiales laminares, los difractogramas de rayos X permiten determinar la distancia interlaminar (d_{001}) y su variación debido al intercambio con moléculas compensadoras de carga (hinchamiento) o pilarización.

Las medidas de Difracción de Rayos X se han realizado según el método de polvo cristalino en un difractómetro Philips X'Pert PW3719 de geometría Bragg - Brentano equipado con un polarizador de grafito, rendijas automáticas con superficie total de barrido constante de 14 mm y portamuestras giratorio. Se utilizó radiación K_{α} de cobre ($\lambda = 1.54184$), y una potencia de excitación de 2kW. La velocidad angular del goniómetro es de 0.02 $2\theta/s$ y el intervalo usual de barrido es de $2\theta = 1$ a 40° . Este difractómetro está equipado con una cámara de alta temperatura y alto vacío Antón Parr modelo HTK16 en un segundo goniómetro, lo que ha permitido estudiar tanto la variación del difractograma de rayos X de algunos materiales al someterlos a calcinación, como la estabilidad térmica de estos materiales.

Espectroscopía Infrarroja. Adsorción / Desorción de Py.

El uso de esta técnica en la caracterización de zeolitas está generalizada, ya que proporciona información sobre características estructurales y ácido - base del material en función de la región de frecuencias analizada. La radiación infrarroja adsorbida corresponde a la frecuencia de vibración de los grupos funcionales presentes en las moléculas de la muestra, a los cuales esté asociada una variación en el momento dipolar. La zona del espectro estudiada ($4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$) se divide en tres regiones:

a) Región $250 - 1300 \text{ cm}^{-1}$

Las vibraciones de esta zona, denominada generalmente zona de red, proporciona información sobre características estructurales de la red como son la cristalinidad y la composición (características estructurales, relación Si / Al de la red, sustituciones

isomórficas, etc). En zeolitas, según la correlación FKS (Flanigen - Khatami - Szymanski) ^{3,4}, las vibraciones estructurales pueden clasificarse en:

- Vibraciones *internas* debidas a los tetraedros TO₄ y por lo tanto insensibles a la variación de la estructura de red y sensibles a las características del catión T y sus posibles sustituciones.
- Vibraciones *externas* relacionadas con las uniones entre tetraedros y por lo tanto sensibles a la topología de la red pero insensibles a la composición química.

El tipo de vibración así como la frecuencia a la que aparecen se resumen en la Tabla 3.1.

Vibraciones Internas TO ₄ (cm ⁻¹)		Vibraciones Externas TO ₄ (cm ⁻¹)	
Tensión Asimétrica	1150 - 950	Tensión Asimétrica	1250 - 1050
Tensión Simétrica	720 - 650	Tensión Simétrica	750 - 820
Deformación	500 - 420	Doble Anillo	650 - 500
		Apertura de Poro	420 - 300

Tabla 3. 1. Bandas de infrarrojo en al zona de red según la correlación FKS.

Cuando se sustituye parte del silicio de la red por otros elementos, se produce un desplazamiento de las bandas de tensión que puede dar información sobre la composición química del material. Por tanto, esta técnica se puede emplear para confirmar que la sustitución isomórfica del silicio por otros elementos ha sido efectiva ^{5,6}. En efecto, al introducir aluminio en la red, estas bandas se desplazan hacia frecuencias menores. Este fenómeno está relacionado con la menor longitud del enlace Si - O con respecto al Al - O ⁷, debido a que el silicio es más electronegativo. En el caso de otros heteroátomos se han asignado frecuencias concretas al enlace Si - O - T (960 cm⁻¹ para Ti⁸ o 1030 cm⁻¹ para Ge⁹).

Para obtener el espectro de infrarrojo en la zona de red, se diluyen las muestras en KBr (1 - 2 mg de muestra en unos 200 mg de KBr). Una vez homogeneizada, la mezcla se coloca en un molde y se prensa a vacío durante unos minutos, obteniéndose una pastilla transparente con un diámetro aproximado de 13 mm.

b) Region 1300 a 2500 cm^{-1}

Las bandas de deformación de moléculas orgánicas adsorbidas en la red aparecen en esta región. Así, a partir del espectro infrarrojo de muestras que contienen moléculas básicas adsorbidas, se puede obtener información acerca de la naturaleza de sus centros ácidos. Además, a partir de su desorción a temperaturas crecientes y el análisis de la intensidad de las bandas de vibración de la base que todavía queda retenida, se puede determinar la fortaleza de los mismos. No obstante, el uso de una base orgánica determinada está limitado a estructuras con tamaño de poro lo suficientemente grande como para que la molécula pueda entrar y acceder a todos los centros ácidos.

c) Región 4000 – 3000 cm^{-1}

El espectro en esta zona, denominada región OH, permite obtener información acerca de los grupos ácidos y la presencia de grupos silanoles asociados a defectos estructurales. Las bandas principales que se pueden distinguir son:

- 3745 – 3700 cm^{-1} : Vibraciones de grupos OH asociados a silanoles externos o superficiales o situados en defectos en el interior de cavidades grandes, presentando un carácter ácido muy débil. Se trata de grupos OH no involucrados en enlaces de hidrógeno fuertes ^{10,11}.
- 3670 – 3660 cm^{-1} : Corresponde a grupos OH en especies de aluminio extrarreticular o sílice – alúmina amorfa¹².
- 3650 – 3500 cm^{-1} : Asignada a grupos OH asociados a aluminio en posiciones de red llamados hidroxilos puente (bridged OH). Poseen un carácter ácido fuerte ¹³ y son los centros ácidos Brønsted de las zeolitas.
- ~ 3500 cm^{-1} : Banda ancha correspondiente a silanoles internos involucrados en enlaces de hidrógeno con otros silanoles u oxígenos de la red. Son también de carácter ácido muy débil ⁷.

Para determinar la cantidad de centros ácidos, se emplea como medida de acidez la adsorción - desorción de moléculas sonda. En particular, la adsorción de piridina (Py)

sobre centros ácidos puede ocurrir de dos formas: sobre los centros Brønsted con formación del ión piridinio, o con la coordinación de la piridina por los centros ácidos Lewis. Estas dos especies presentan diferentes bandas de adsorción características, pero se suele utilizar la banda 1545 cm^{-1} para identificar y cuantificar los centros Brønsted, y la de 1450 cm^{-1} para los centros Lewis.

El espectrómetro infrarrojo utilizado fue un Nicolet 710 FTIR. Los espectros de infrarrojo en la región OH fueron obtenidos a partir de pastillas autoconsistentes de 10 mg/cm^2 en una célula de vacío (10^{-2} Pa). Antes de la obtención de los espectros, la muestra fue tratada a 400 °C y vacío, hasta la total eliminación del agua y del material orgánico adsorbido sobre el sólido. La adsorción de piridina se realizó a presión de 5 torr, siendo el exceso retirado a vacío mediante calentamientos consecutivos durante una hora a $150, 250$ y 350 °C , registrándose en todos los casos el espectro a temperatura ambiente.

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se basa en el desdoblamiento de los niveles energéticos de un núcleo de espín distinto de cero por interacción de los momentos magnéticos nucleares con un campo magnético externo muy intenso que debe ser constante y uniforme. La muestra se somete a un campo magnético oscilante adicional, que se produce al pasar una corriente de radiofrecuencia. A ciertas frecuencias determinadas, los “imanes” nucleares resuenan con el campo al sufrir transiciones entre diferentes niveles de energía.

Esta técnica ha adquirido una gran importancia para el análisis de la estructura molecular, debido a que las frecuencias de resonancia de un elemento determinado están influidas por el entorno químico en que el átomo se encuentra situado. Además de la información directa de las frecuencias de resonancia, los grupos se acoplan unos con otros para producir una estructura fina en el espectro de RMN. Por ello, la técnica de RMN permite identificar el entorno ocupado por los átomos en el interior de un sólido. Las principales interacciones que se producen son:

- *Interacciones dipolares:* Debidas a la interacción del núcleo con el campo magnético de los núcleos adyacentes. Pueden ser homonucleares o heteronucleares.

- *Interacciones cuadrupolares:* Los núcleos con espín $I > 1/2$ poseen un momento cuadrupolar eléctrico, al tener la carga nuclear distribuida asimétricamente, que interacciona con gradientes de campo eléctrico presentes en el sólido.
- *Anisotropía del desplazamiento químico:* La magnitud del desplazamiento químico está determinada por las interacciones del núcleo con su alrededor, y puede depender de la orientación de la especie que resuena con respecto al campo.

El principal problema de esta técnica de caracterización aplicada a sólidos es la anchura de las bandas obtenidas, debido principalmente a la interacción dipolar entre distintos núcleos, a interacciones cuadrupolares y anisotropías del desplazamiento químico ^{14,15}. Sin embargo, el giro de la muestra en un ángulo de $54^{\circ}44''$, ángulo mágico, respecto de la dirección del campo magnético externo aplicado (MAS - RMN) ^{16,17} permite reducir la anchura de las líneas al eliminarse los efectos dipolares entre distintos núcleos y las interacciones cuadrupolares de primer orden, reduciéndose además con esta técnica las anisotropías del desplazamiento químico y las interacciones cuadrupolares de segundo orden.

Para mejorar la relación señal / ruido en aquellos espectros de núcleos con tiempos de relajación largos y poco abundantes, se ha recurrido tradicionalmente a la polarización cruzada, generalmente de ^1H (CP - RMN). La combinación de estas técnicas MAS y CP permite obtener una anchura de línea mínima y aumentar la sensibilidad en los espectros de RMN en sólidos. Además, la técnica de polarización cruzada, basada en interacciones dipolares heteronucleares, permite obtener información sobre la proximidad de los núcleos involucrados, de manera que la transferencia de polarización será más efectiva cuanto más próximos estén.

Recientemente se ha empezado a utilizar el RMN bidimensional aplicado a sólidos, que permite obtener información de la conectividad entre los distintos átomos. De este modo, es posible estudiar las conectividades Si - O - Si en zeolitas ^{18,19}, pero para ello hay que tener materiales enriquecidos en ^{29}Si .

Los núcleos más estudiados por Resonancia Magnética Nuclear en zeolitas son ^{29}Si , ^{27}Al , ^{13}C , ^1H , ^{19}F , ^{15}N , $^{69,71}\text{Ga}$, ^{11}B y ^{129}Xe , entre otros. Son muchas las aplicaciones de esta técnica en el estudio de zeolitas. Así, permite distinguir distintos entornos de Si ²⁰, diferenciar las distintas posiciones cristalográficas ^{21,22}, llevar a cabo el seguimiento in

situ de reacciones catalíticas²², determinar la relación Si / Al de la red¹⁹, estudiar los procesos de desaluminización²⁰, caracterizar la sustitución isomórfica²⁴, ...

Existe una correlación entre el desplazamiento químico de ²⁹Si y el número y tipo de átomos que estén coordinados tetraédricamente a un átomo de silicio a través de átomos de oxígeno puente ^{25,26}. Según esta correlación es posible distinguir especies Si (nAl) donde n, que representa el número de átomos de aluminio es la segunda esfera de coordinación del átomo de silicio considerado, puede variar entre 0 y 4. El intervalo de desplazamiento químico y su asignación a tetraedros SiO₄ en diferentes entornos químicos se presenta en la Figura 3. 1.

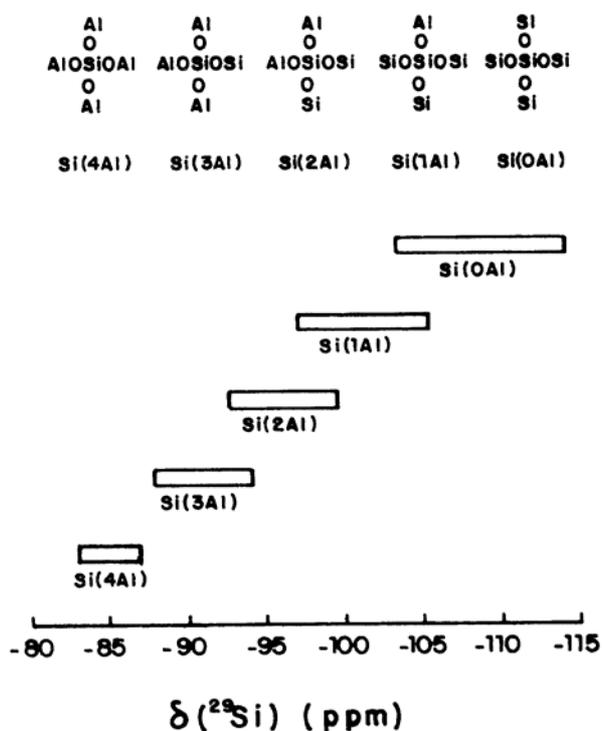


Figura 3. 1. Desplazamiento químico de ²⁹Si en función del número de átomos de aluminio unidos al silicio en coordinación tetraédrica^{25,26} a través de un átomo de oxígeno.

La posición de las bandas del espectro de RMN de ²⁹Si también proporciona información sobre ángulos Si - O - T y longitudes del enlace Si - O. Así, se pueden distinguir posiciones cristalográficas no equivalentes, que pueden dar lugar a distintos desplazamientos químicos. Por otra parte, la sustitución isomórfica de Si o Al por otros elementos en la red da lugar a variaciones en el desplazamiento químico del ²⁹Si.

Es posible calcular la relación Si/Al de la red a partir de la intensidad relativa de las bandas correspondientes a Si (nAl), asumiendo que no hay enlaces Al - O - Al (regla de Lowenstein) ²⁷. Esta relación viene dada por:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 0.25 \cdot n \cdot I_{Si(nAl)}}$$

Sin embargo, la banda a Si (3Si, 1Al) se solapa con la que corresponde a entornos Si (3Si, 1 OH) (~100 ppm), que está relacionada con defectos de conectividad, y que tiene una intensidad relativamente alta en zeolitas de alta relación obtenidas en medio básico²⁸. Por tanto, es difícil calcular la relación Si/Al en estos materiales.

A partir del espectro de ²⁷Al es posible determinar la existencia de aluminio coordinado octaédricamente en la zeolita por la presencia de una línea cercana a 0 ppm, que se asigna a aluminio extrared. El aluminio en coordinación tetraédrica aparece a unos 50 - 60 ppm de desplazamiento químico con respecto a Al (H₂O)₆⁺³. Aunque se suele asociar la presencia de Al en coordinación tetraédrica a aluminio en red y las especies octaédricas a aluminio extrared, sería en principio posible encontrar aluminio extrared en coordinación tetraédrica, y se ha postulado la existencia de aluminio de red en coordinación octaédrica ²⁹. Es posible observar varias líneas de Al coordinado tetraédricamente pero en posiciones cristalográficas no equivalentes, aunque esto suele estar limitado por la interacción cuadrupolar de segundo orden, que da lugar a bandas anchas y asimétricas para el ²⁷Al (100%), es posible detectar pequeñas cantidades presentes en la zeolita. Sin embargo, de nuevo debido a la interacción cuadrupolar de segundo orden, es posible la existencia de aluminio invisible, es decir, al que da lugar a resonancias tan anchas que no se detectan.

Puesto que las interacciones cuadrupolares de segundo orden no se eliminan completamente al girar la muestra en ángulo mágico, las líneas que se observan en los espectros de ²⁷Al son anchas, asimétricas y desplazadas (respecto del δ isótopo) y la asignación de las mismas no es fácil, aunque mediante la aplicación de campos magnéticos muy fuertes es posible reducir este fenómeno.

Las medidas de RMN de ²⁹Si, ¹³C, ¹H y ²⁷Al, se realizaron utilizando giro en ángulo mágico (MAS - RMN) a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian VXR - 400SWB a 104.2 y 79.5 MHz respectivamente. Las condiciones particulares en las que se realizaron las medidas se resumen en la Tabla 3. 2.

Núcleo	Pulso(μs)	Angulo giro(rad)	Tiempo entre pulsos(s)	Velo.Giro ángulo mágico(kHz)
²⁷ Al	0.5	$\pi/20$	0.5	7
²⁹ Si	2	$3\pi/8$	40	6

Tabla 3.2. Resumen de las condiciones de obtención de los espectros de RMN/MAS de los núcleos de ²⁷Al y ²⁹Si.

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, acrónimo en inglés de “X - ray Photoelectron Spectroscopy”) es una técnica de caracterización superficial de carácter no destructivo que permite obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, de las especies químicas en superficie con una capacidad de penetración de hasta 6 nm.

La técnica consiste en bombardear la superficie del sólido con radiación de rayos X procedentes de un ánodo de Mg y/o Al. Como consecuencia de la irradiación, se produce la emisión de electrones excitados en los orbitales de las capas internas de los átomos irradiados. La energía cinética de los electrones emitidos de su orbital (E_K) se relaciona para el elemento analizado, con la energía de enlace (BE) y con la energía de los fotones de rayos - X ($h \cdot \nu$) empleados para bombardear la muestra, mediante la ecuación:

$$E_K = (h \cdot \nu) - E_E - \phi$$

En la ecuación:

$$E_E = \left[k \cdot q_i + \sum_{i,j} \frac{q_i}{r_{ij}} \right] - R$$

se calcula el valor de la energía de enlace de los electrones emitidos en función de la densidad de carga ($K \cdot q_i$) del átomo excitado, la constante de Madelung (q_i/r_{ij}) y de R, que representa los efectos finales de relajación del átomo tras el fenómeno fotoelectrónico.

En los espectros de XPS se representa la energía de enlace de los electrones emitidos de su orbital, como consecuencia del impacto con los fotones acelerados procedentes de la fuente de Mg y/o Al. La medida de esta energía, BE, permite obtener información

acerca de la naturaleza de los átomos irradiados y de la composición química en superficie. Por otra parte, también se puede obtener información del tamaño de partícula mediante el empleo de modelos matemáticos o de forma indirecta en función del desplazamiento de la energía de enlace (BE).

En particular, para los catalizadores de cobalto, el uso de esta técnica ha permitido identificar cualitativamente el tipo de especies de cobalto, su estado de oxidación y coordinación, tanto en su forma calcinada como reducida (*in situ*).

Los espectros de XPS se obtuvieron en un equipo VG - Escalab - 210. Se empleó una fuente no monocromática de Al K α (1486.7 eV), y/o Mg K α (1253.6 eV), manteniendo una energía de paso constante en el analizador de 50 eV. La potencia de la radiación se ajustó (100-200 W) a fin de evitar la fotoreducción de especies de cobalto.

Espectroscopía Ultravioleta - Visible (UV - Vis)

En la región UV - Visible del espectro electromagnético se producen transiciones electrónicas entre distintos orbitales. En la región visible del espectro, se suelen producir las transiciones entre orbitales d, que dependen del número de electrones d y de la carga efectiva del ion, por lo que es posible obtener información sobre el estado de oxidación y coordinación del metal de transición en el sólido. Además, en la región UV del espectro aparecen generalmente transiciones de transferencia de carga del metal al ligando o viceversa⁴⁰.

Los metales de las series de transición se caracterizan por tener cinco orbitales d parcialmente ocupados (3d en la primera serie y 4d en la segunda), cada uno de ellos capaz de acomodar un par de electrones. Los electrones de estos orbitales no participan, generalmente, en la formación de enlaces, originando la aparición de colores (bandas de adsorción en el visible) tal y como se muestra en la Tabla 3.3, donde se puede observar que los iones sin electrones d, o con el máximo de número de estos, no tiene color, mientras que aquellos con capas d incompletas presentan sólo un color pálido.

Se han propuesto dos teorías para racionalizar los colores de los iones de los metales de transición y la profunda influencia del entorno químico sobre los colores. La teoría del campo cristalino, que es la más sencilla y adecuada desde un punto de vista cualitativo. El tratamiento más complejo del orbital - molecular, sin embargo, proporciona un mejor tratamiento cuantitativo del fenómeno^{42,43}. Ambas teorías se

basan en la premisa de que las energías de los orbitales d de los iones de los metales de transición en disolución no son idénticos y que la absorción implica la transición de electrones desde un orbital d de baja energía a uno de energía superior. En ausencia de un campo magnético o eléctrico externo (como en el estado gaseoso diluido), las energías de los cinco orbitales d son idénticas y no es necesaria la adsorción de la radiación para mover un electrón de un orbital a otro. Por otro lado, cuando tiene lugar la formación de complejos en disolución entre el ión metálico y agua o algún otro ligando, como lo es la matriz de un sistema tridimensional de silicio (zeolitas), tiene lugar la separación de la energía de los orbitales de repulsión electrostática entre el par de electrones del dador y los electrones de los diversos orbitales d del ión metálico central.

La zona del espectro electromagnético estudiada, 800 - 200 nm, corresponde a la región del Ultravioleta (190 - 400 nm) y Visible (400 - 800 nm).

Los estudios por Espectroscopía UV - VIS en sólidos se realizan por técnicas de reflexión del haz y no por transmisión (absorción) porque la mayoría de ellos son opacos a la radiación. La técnica empleada en este caso, ha sido la Reflectancia Difusa (DR) utilizando un accesorio tipo "Praying Mantis" (Harrick) acoplado a un espectrofotómetro Cary 5 Varian. A partir de las medidas de reflectancia difusa se puede obtener el espectro de adsorción del sólido mediante la ecuación Kubelka - Munk⁴¹, que puede expresarse como:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

donde $F(R_{\infty})$ se conoce como función de Kubelka - Munk y R_{∞} representa la reflectancia.

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada a lo largo de esta Tesis, ya que la gran mayoría de los catalizadores obtenidos contienen en su estructura metales, que tienden a absorber radiación visible dependiendo de su estado de oxidación, originando bandas de absorción anchas que están fuertemente influenciadas por factores químicos del entorno.

Número total de electrones d	Ion Metálico	Color
0	K^+ , Ca^{+2} , Sc^{+3}	Sin color
1	Ti^{+3}	Violeta - rojizo
2	V^{+3}	Verde
3	Cr^{+3}	Violeta
4	Cr^{+2}	Azul
5	Mn^{+2}	Rosa muy pálido
5	Fe^{+3}	Violeta muy pálido
6	Fe^{+2}	Verde
7	Co^{+2}	Rojizo - Rosa
8	Ni^{+2}	Verde
9	Cu^{+2}	Azul
10	Cu^+ , Zn^{+2} , Ga^{+3}	Sin color

Tabla 3.3. Color de los metales de transición en disolución.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido, también denominada SEM (Scanning Electron Microscopy)^{30,31}, es la técnica más adecuada para el estudio de morfología y distribución de tamaño de partícula en los cristales de los materiales empleados en la presente Tesis, así como para detectar impurezas o distintas fases³¹.

El microscopio electrónico de barrido está constituido por un haz de electrones, focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas³². La interacción del haz de electrones acelerado sobre la muestra lleva consigo la producción de fenómenos muy diversos: electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, etc. La señal tanto de los electrones secundarios como de los retrodispersados permite visualizar una imagen directa de la zona enfocada.

El método de preparación de las muestras que se han utilizado en este trabajo ha consistido en “espolvorear” la muestra sobre una pequeña sección de cinta adhesiva de doble cara adherida al portamuestras, de esta manera queda asegurado un fino recubrimiento.

Las fotografías se realizaron en un microscopio JEOL6300 provisto de un sistema de microanálisis por energía dispersiva OXFORD INSTRUMENTS LINK - ISIS.

Reducción a Temperatura Programada (TPR).

La técnica de reducción a temperatura programa (TPR) nos permite determinar la cantidad de centros redox, evaluando la cantidad de hidrogeno consumido durante el proceso de reducción y, dependiendo de la temperatura a la que tiene lugar la reducción, la reducibilidad de los centros redox, así como las diferentes especies que pueden existir de un mismo metal dependiendo de la temperatura a la que se reduzcan. La reducción a temperatura programada también se puede utilizar para estudiar la interacción y agrupamiento de las mezclas de metales dispersos en un catalizador. Si los metales están presentes como partículas separadas de un único componente, el perfil del TPR debería ser una combinación lineal de los perfiles de los compuestos metálicos por separado. En caso contrario, si los componentes metálicos estuviesen asociados se debería observar un cierto grado de sinergismo entre ellos en el proceso de reducción. El origen de este sinergismo puede hallarse en el efecto catalítico que un componente fácilmente reducible puede tener en la reducibilidad de otro que es más difícil de reducir. Para que esta técnica sea útil es necesario que los máximos de los perfiles de TPR de cada componente metálico se encuentren alejados, ya que en caso contrario no se apreciaría la diferencia.

Las medidas de TPR se han realizado en un aparato TPD - TPR, modelo 2910 de MICROMERITICS. El funcionamiento consiste en el calentamiento de la muestra, aproximadamente unos 100mg previamente tamizados, hasta una temperatura de 950°C a una velocidad constante de calentamiento de 10°C/ min. Simultáneamente se hace pasar una corriente de hidrogeno (15% de hidrogeno en argon) con un flujo total de 50ml/min. Este flujo de hidrogeno es analizado a la salida con un detector de conductividad térmica (TCD) y comparado con un flujo de referencia, permitiendo evaluar la cantidad de hidrogeno consumido en función de la temperatura de reducción. Antes de iniciar el proceso, se efectúa un pretratamiento de la muestra durante 30 minutos, en corriente de argon, con el fin de eliminar las posibles impurezas que puedan estar adsorbidas.

Análisis Textural

Las isothermas de adsorción / desorción de N₂ a la temperatura del nitrógeno líquido (77K), proporcionan información sobre el área superficial, el volumen y la distribución del tamaño de poro de los materiales porosos.

La determinación de la superficie específica se realiza utilizando el método BET propuesto por Brunauer, Emmet y Teller³³ que se basa en dos premisas principales: la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa y las moléculas de gas se adsorben sobre capas sucesivas cuando la presión relativa, p/p_0 , tiende al valor de 1, sin considerar las interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato, por lo que es aplicable a presiones relativas muy bajas. Dado que en las zeolitas la primera premisa no se cumple, los resultados obtenidos solo son indicativos aunque pueden dar una gran información y permiten que se establezcan comparaciones entre diferentes tipos de materiales porosos. La ecuación BET se puede escribir como:

$$\frac{p}{\eta(p_0 - p)} = \frac{1}{\eta_m c} + \frac{(c-1)p}{\eta_m c p_0}$$

donde : η es el número total de moles adsorbidas a presión p , η_m es el número de moles adsorbidos en una monocapa completa, p_0 es la presión de saturación del adsorbato y c es una constante relacionada exponencialmente con el calor de absorción y condensación del adsorbato.

La representación gráfica de los datos de adsorción experimentales $p/\eta \cdot (p_0-p)$ frente a p/p_0 , permite obtener el número de moles de gas necesario para completar la monocapa, η_m , a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. Conocido este valor se puede calcular la superficie específica S_{BET} , expresada en m²/g muestra, a través de la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \eta_m \cdot N_A \cdot a_m$$

donde N_A es el número de Avogadro ($6.02 \cdot 10^{23}$ moléculas/ mol) y a_m es el área ocupada por una molécula de N₂ (16.4 \AA^2).

Para materiales deslaminados, que combinan microporos con mesoporos y macroporos mezclando los diferentes tipos de isothermas ³⁴, es muy ventajoso el uso del

método del $t - plot$, desarrollado por de Boer³⁵, para evaluar la microporosidad en este tipo de sólidos, consiste en representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente al espesor estadístico de una capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa (t). El valor de t puede obtenerse a partir de la presión relativa utilizando la ecuación de Harkins y Jura³⁶:

$$t(\text{Å}) = [13.99 / (0.034 - \log(P/P_0))]^{1/2}$$

Según Greg y Sing³⁴, la introducción de mesoporos^{37,38} en un sistema microporoso, como ocurre en materiales deslaminados, implica un desvío hacia arriba en el recta $t - plot$ para altos valores de t . La intersección del eje x , que mide la cantidad adsorbida, de la contribución del volumen microporoso, mientras que la pendiente en la zona lineal de la curva es proporcional al área debida a mesoporos más el área externa de la partícula.

Por último, a partir de la isoterma de adsorción de Ar, realizada a la temperatura del argón líquido (85 K), es posible obtener el volumen, distribución y tamaño de poro en el rango del microporo empleando el formalismo de Horvath - Kawazoe³⁹.

Para la obtención de éstos datos de absorción, se utilizó un aparato Micromeritics ASAP2000. La muestra calcinada es pastillada y tamizada para obtener un tamaño de partícula entre 0.59 - 0.84 mm. Se trata previamente a 400°C y vacío durante una noche, dejándose enfriar a temperatura ambiente para determinar exactamente el peso de muestra sobre el que se realizara la absorción. Para los análisis se utilizan aproximadamente 250 mg de muestra cuando es para absorción de N₂ y 150 mg cuando es Ar.

Análisis Termogravimétrico (ATG).

El análisis termogravimétrico (ATG) determina los cambios de masa que experimenta un material por calentamiento a temperatura programada. Así, se pueden determinar no solo las pérdidas de peso asociadas al agua y al material orgánico (ADE) empleado en la síntesis de los materiales, sino también cambios estructurales de una fase cristalina, que son procesos exotérmicos sin pérdida de peso asociada.

Los análisis se realizaron en un equipo METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851e, utilizando crisoles de alúmina, con tapa, y un termopar de tipo S (Rh - Pt, 10%Pt). La

cantidad de muestra empleada oscila entre 2 y 10 mg. Las medidas se efectuaron en el rango entre 20 y 800°C, con un flujo de aire seco de 30ml/min y una velocidad de calentamiento 10°C/min.

Análisis Químico.

La composición química de los sólidos obtenidos se determinó por Espectrofotometría de Adsorción Atómica (AAB). Esta técnica se basa en la medida de la radiación adsorbida por los Átomos en estado fundamental existentes en la muestra, la cual esta sometida a un tratamiento térmico al estar en contacto directo con una llama. La radiación incidente procede de una lámpara cuyo cátodo está constituido por el elemento a determinar (Al, Na, Ti, etc).

La disolución de la muestra problema se realiza por disgregación ácida, se toman 50mg de muestra sólida y se calcina a 950 °C (2.6 °C/min durante 6 horas, se mantiene a 950°C durante 3 horas y se enfría hasta 200 °C). Posteriormente, se disgregan con 1 cm³ de HF (48%) y 1 cm³ de HNO₃ (60%) a 40 °C en botes de propileno herméticamente cerrados durante 24 horas, hasta obtener una disolución completa. Por ultimo, las disoluciones son enrasadas con agua MilliQ hasta un volumen de 50 ml. El equipo empleado fue un SPECTRAA - 10 plus de Varian.

El contenido de materia orgánica se midió por análisis elemental de C, H y N en un analizador EA - 1108 CHN - S de Fisons, utilizando sulfanilamida como estándar.

2. SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE MATERIALES.

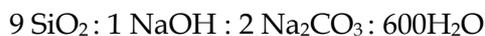
3.1. Síntesis de Ácidos Silícicos.

A continuación se describirán los métodos estándar de preparación de los diferentes materiales utilizados en ésta memoria. La preparación de los ácidos silícicos en forma sódica, Na - Magadiita y Na - Kenyaita, se realiza en condiciones hidrotermales usando el método descrito por Fletcher y Bibby⁴⁴ basado en un sistema formado por NaOH / Na₂CO₃ / SiO₂.

La Na - Magadiita es sintetizada en un autoclave de acero inoxidable sin agitación a 150°C durante 72 horas. La composición molar del gel de síntesis es la siguiente:



La Na - Kenya es sintetizada a 150 - 160 °C durante 70 - 80 horas. La composición molar del gel de síntesis es la siguiente:



Los materiales obtenidos, Na - Magadiita y Na - Kenya, se filtran y se lavan con agua destilada hasta la eliminación del exceso de NaOH o Na₂CO₃ y se secan a 60°C.

3.2. Preparación de materiales Pilareados.

Los materiales laminares pilareados, se obtienen incorporando en el espacio interlaminares pilares de sílice. Su preparación consta de tres etapas:

1. Hinchamiento.
2. Pilarización.
3. Calcinación.

El proceso de *hinchamiento* se realiza preparando una disolución acuosa (20% en peso de sólido) formada por 2 gr del material laminar y 8 gr de agua MilliQ que se mezcla con 40 gr de una disolución de cetiltrimetilamonio (CTMA)⁺OH/Br⁻ (25% en peso) con 12 gr de otra disolución de tetrapropilamonio (TPA)⁺OH/Br⁻ (40% en peso). Los intercambios de CTMA y TPA se realizan con una resina Dowex SBR. La relación en peso de la mezcla es 20 CTMA: 6 TPA: 1 Laminar. La suspensión formada, con un pH de 13.5, se mantiene a reflujo y agitación durante 16 horas a 80° C, y de esta forma se consigue el hinchamiento de los materiales laminares. Los sólidos se recuperan por filtrado, se lavan y se secan a 100°C 12 horas.

La *Pilarización* se efectúa por adición de tetraetilortosilicato (TEOS) en el sólido hinchado previamente, en una relación en peso TEOS/sólido de 5. La mezcla se mantiene a reflujo y agitación durante 16 horas a 90°C en atmósfera inerte de N₂. El producto, recuperado por centrifugación con etanol, es posteriormente secado a 60° C. A continuación, el TEOS se hidroliza con agua durante 6 horas a temperatura ambiente

y con agitación constante, utilizando una proporción en peso agua/sólido de 10. El sólido pilareado se filtra y se seca a 60° C.

Finalmente, los materiales pilareados se someten a un proceso de *Calcinación*. Este proceso se realiza en un reactor de cuarzo a 540° C en flujo de aire. La programación de temperaturas y flujos está representada en la Figura 3.2.

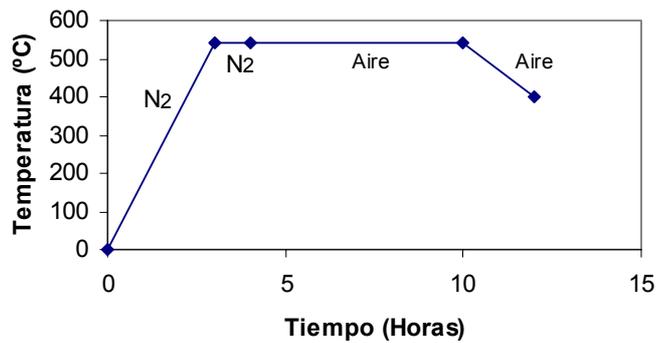


Figura 3.2. Programa de calcinación.

3.3. Preparación de materiales Deslaminados.

La preparación de materiales deslaminados consta de cuatro etapas:

1. Hinchamiento
2. Dispersión
3. Floculación
4. Calcinación

El proceso de *hinchamiento* es idéntico al descrito anteriormente para la pilarización (apartado 3.2). Tras el hinchamiento el material se somete al proceso de *dispersión*. Para ello el sólido hinchado es suspendido en, aproximadamente, 100 ml de agua destilada y se somete a un tratamiento de ultrasonidos con una frecuencia de 50 Hz y una potencia de 50 Vatios durante una hora, provocando la dispersión de las láminas. A continuación, a esta suspensión se le añade HCl 6 M hasta alcanzar un $\text{pH} \leq 2$, provocando la *floculación* del material altamente disperso, el cual es recuperado por centrifugaciones sucesivas, de 15 minutos a 12000 rpm, hasta que el pH del agua de lavado alcance un valor superior a 6. El sólido obtenido es secado a 60° C durante 12 horas.

Finalmente, la etapa de calcinación se realiza de acuerdo al procedimiento descrito en la calcinación de materiales pilareados (Figura 3.2).

3.4. Síntesis de Zeolitas.

Los métodos de síntesis de la zeolita Y, Beta y ZSM - 5 que se describen a continuación son los métodos de síntesis estándar, verificados, descritos en el libro "Verified Syntheses of Zeolitic Materials 2^oed". Ediciones Elsevier, 2001¹.

Zeolita Y.

La zeolita Y, se prepara tal y como se describe a continuación:

Preparación de la semilla

Se prepara una disolución acuosa de 12.78 gr de NaOH, 3.12 gr de Al₂O₃ y 38.7 gr de agua Milli Q, esta disolución es agitada durante 15 minutos, para homogeneizar y se le añaden 25gr de sílice en forma de Ludox AS - 40 (40% en peso). La mezcla es vigorosamente agitada a 350 rpm durante 30 - 45 minutos y se transfiere a un bote de polipropileno a temperatura ambiente. Tras un día de maduración ya se puede emplear la mezcla como semilla de Y. La composición molar de la semilla es 10.67 Na₂O : Al₂O₃ : 10 SiO₂ : 180 H₂O.

Preparación del gel de síntesis

Se prepara una disolución acuosa que contiene 38.065 gr de H₂O, 1.745 gr de NaOH (99.999%) y 1.246 gr de Aluminato sódico (32.8% Na₂O, 54 % de Al₂O₃) a la que se le añaden 10 gr. de sílice. Esta mezcla se agita hasta una completa homogeneización. La composición molar de este gel es de 4.30Na₂O: Al₂O₃: 10 SiO₂ :180 H₂O. Cuando el gel se ha homogeneizado, se añaden 10.73 gr. de semilla de Y madurada durante 24 horas. La mezcla se mantiene en agitación durante 1 hora a 350 rpm y el gel es transferido a un bote de polipropileno y mantenido durante 24 horas a 100°C.

El producto obtenido tras la cristalización es lavado y centrifugado a 12000 rpm para recoger el sólido secándose a 100°C toda la noche.

Zeolita Beta.

El gel de síntesis se prepara mezclando 0.088 gr de NaCl (99%, Prolabo) y 0.214 gr de KCl (99.5%, Scharlau) en una disolución de 15.4 gr de Tetraethylamonio hidróxido (35%, Aldrich) y 8.58 gr de agua MilliQ. Cuando la mezcla esta disuelta se le añade 4.402 gr de silicio. El gel se mantiene media hora en agitación y, a continuación, se le añade una disolución de 0.275 gr de Aluminato sódico (32.8% Na₂O y 54% Al₂O₃), 0.056 gr de NaOH (99.999%) y 2.92 gr de agua Milli Q, manteniendo esta mezcla en agitación 30 minutos mas.

El gel, con una composición molar de 1.97 Na₂O: 1K₂O:12.5 (TEA)₂^o : Al₂O₃ :50SiO₂ : 750H₂O, se transfiere a los autoclaves de acero inoxidable y se mantienen a 140°C en agitación (60rpm) durante 3 días. El producto obtenido tras la cristalización es centrifugado a 12000 rpm, el sólido obtenido es lavado con agua destilada hasta pH = 9 y secado a 100°C toda la noche.

Zeolita ZSM - 5.

La zeolita ZSM - 5 se prepara a partir de un gel de 15.19 gr de sílice, 151.19 gr. de agua Milli Q, 1.68 gr de Al₂ (SO₄)₃ · 18 H₂O (Merck), 1.519 gr de NaOH (99.999%) y 20.112 gr de TPA - Br (99%, Aldrich). La mezcla se mantiene en agitación durante una hora a 350 rpm y una vez el gel esta completamente homogeneizado se transfiere a los autoclaves a 175° C durante 3 días. El sólido obtenido se filtra a vacío y se lava con agua destilada hasta pH=7. La composición molar del gel de síntesis es la siguiente:



Referencias Bibliográficas.

1. "Verified Syntheses of Zeolitic Materials 2^oed". Ediciones Elsevier, 2001.
2. Rodríguez Gallego M., Ed. Alambra, 1982.
3. Flanigen E. M., ACS Monograph, Ed. J. A. Rabo, 1976, **171**,81.
4. Flanigen E. M., Khatami H., Szymanski H. A., *Adv. Chem. Series*, 1971, **101**, 201.
5. Vedrine J. C., Ed. D. Barthomeuf, *Plenum Press*, 1990, 121.
6. Tielen M., Huelen M., Jacobs P. A., Eds. P. Fejes & D. Kallo, Siofok, 1985, 1.
7. Woolery G. L., Alemany L. B., Dessau R. M., Chester A. W., *Zeolites*, 1986, **6**, 14 -21.
8. Boccuti M. R., Rao M. K., Zecchina A., Leofante G., Petrini G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1989, **48**, 133-145.
9. Kosslick H., Tuan V. A., Fricke R., Pencker Ch., Pilz W., Sterek W., *Journal Physical Chemistry*, 1993, **97**, 4678- 5684.
10. Jacobs P. A., Ed. J. B. Uytterhoeven, *Journal of Catalysis*, 1971, **22**, 193 - 199.
11. Lohse U., Löffler E., Hunger M., Stöckner J., Patzelová. V., *Zeolites*, 1987, **7**, 11-18.
12. Lowe I. J., *Phys. Rev. Letter.*, 1959, **2**, 285.
13. Datka J., Tuznik E., *Zeolites*, 1985, **5**, 230 - 237.
14. Engelhardt. G., *Stud. Surf. Sci. Catal*, 1991, **58**, 285.
15. Clague. A. D. H., Alma. N. C. M., *Analytical MNR*, Wiley, J. And Sons (Eds), Chichester, 1989.
16. Andrew, E. R., Bradbury, A., Eades, R. G., *Nature*, 1958, **182**,1659 y Andrew, E. R., Bradbury, A., Eades, R. G., *Nature*, 1959, **183**,1802.
17. Veeman, W. S., Kentgens, A. P. M., Janssen, R., *Fresenius Z. Anal. Cham*, 1987, **327**,63.
18. Fyfe, C. A., Feng, Y., Kokotailo, G.T., Grondy, H., Gies, H., *Bruker Report*, 1993, 139,29.
19. Thomas, J.M., Klinowski, J., *Adv. In Catal*, 1985, **33**, 199.
20. Fyfe, C. A., Feng, Y., Kokotailo, G. T., Grondy, H., Gies, H., *Bruker Report*, 1993, **139**, 29.
21. Cambor, M. A., Corma, A., Valencia. S., *J. Chem Soc Chem Commun*, 1992, 1578.
22. Ivanova, I., Derouane, E. G., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, **85**, 357.
23. Datka, J., Kolodziejski, W., Klinowski, J., Sulikowski, B., *Catal. Lett*, 1993, **19**, 159.
24. Tuel, A., Ben Taarit, Y., *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1992, 1578.
25. Lippmaa, E., Magi, M., Samoson, A., Engelhart, G., Grimmer, A. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**,4889.

26. Lippmaa, E., Magi, M., Samoson, A., Engelhart, Tarmak. M. J. *Am. Chem. Soc.*, 1980, **103**,4992.
27. Loewenstein, W., *Am. Mineral*, 1954, **39**, 92.
28. Koller, H., Lobo, R. F., Burkett. S. L., Davis, M. E., *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**,12588.
29. Bourger - Lami, E., Massiani, P., Di Renzo, F., Espiau, P., Fajula, F., Des Courières, T., *Appl. Catal.* 1991, **72**, 39.
30. Anderson, J. R., Pratt K. C., Academic Press, 1982.
31. Fieroo J. L. G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1990, 57, 1-9.
32. Golstein J. I., Nenbury D. E., Chelin P., Joy D. C., Foiri C., Lifshin E., *Plenum Press*, 1981.
33. Brunauer S., Emmett P. H., Teller. E., *Journal American Chemical Society*, 1938, **60**, 309.
34. Sousa - Aguiar E. F., Liebisch A, Chaves. B. C., Costa A. F., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **5**, 185 - 192.
35. De Boer, J. H., Lippens, B. C., Linsen, B. G., Broekhoff, J. C. P., Van der Heavel, A., Osinga, Th. V., *J. Colloid Interface Sci.* 1966, **21**, 405.
36. Harkins, W. D., Jura. G., *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 431.
37. Kruk M., Jaroniec M., Sayari,A., *Journal Physical Chemistry B*, 1997, **101**, 583 - 589.
38. Kruk M., Jaroniec M., Sayari,A., *Langmuir*, 1997, **13**, 6267 - 6273.
39. Horvath, G., Kawazoe, K., *J. Chem, Eng. Jpn.*, 1983, 16, 470.
40. Anderson, J. R., Pratt, K. C., Introduction to characterization and testing of catalist. Academic Press Auntralia. 1985, Capítulo 7, 353.
41. Wendlandt, W. W., Hecht, H. G., Reflectance spectroscopy, Wiley Interscience, NY, 1996.
42. An Introduction to Transition Metal Chemistry, Ligan - Field Theory. L. E. Orgel. New York; Wiley, 1960.
43. Basic Inorganic Chemistry. F.A. Cotton, A. Wilkinson y P. L. Gauss.2^a ed. New York; Wiley, 1987.
44. R.A. Fletcher, D. H. Bibby, *Clays and Clay Minerals*, **35** (1987) 318.
45. Ballmoos, R. Von. Collection of Simulated XDR Powder Patterns for Zeolites. Butterworth, UK., 1984.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSION

1. Síntesis y Caracterización de Ácidos Silícicos.

Incorporación de Aluminio.
Incorporación de otros metales.

2. Tratamientos post - síntesis. Modificación de las propiedades de superficie.

Pilarización de Ácidos Silícicos.
Deslaminación de Ácidos Silícicos.

3. Actividad Catalítica.

3.1. Hidroisomerización - Hidrocraqueo de n - hexadecano.
Parte Experimental.
Actividad Catalítica.

4. Síntesis de Zeolitas con metales incorporados.

4.1. Síntesis y caracterización de la Zeolita Y, Beta y ZSM-5.

Referencias Bibliográficas.

Este capítulo se divide en tres partes, en la primera se trata la preparación y caracterización de los ácidos silícicos Kenyaita y Magadiita. En la segunda parte se estudian los diferentes procesos de post - síntesis o modificación introducidas a los materiales sintetizados. En la tercera parte se trata una novedosa aplicación de los ácidos silícicos como fuente de Silicio para la síntesis de zeolitas y, por último, se estudia la actividad catalítica que presentan los materiales obtenidos.

1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÁCIDOS SILÍCICOS.

El nuevo método desarrollado para la obtención de Kenyaita y Magadiita en forma pura sílice introduce el empleo de un agente director de estructura (ADE). La preparación de Kenyaita y Magadiita mediante el uso de un agente director de estructura se puede denominar *sistema SiO₂ / ADE / NaOH / H₂O*¹, siendo el ADE la molécula de Tyramina, en el caso de la Kenyaita, y Trans - 4 - aminociclohexanol en el caso de la Magadiita.

Los ADEs empleados son moléculas orgánicas pertenecientes a la familia de los amino - alcoholes. En la Figura 4.1 se muestran los ADEs, Tyramina (a) y Trans - 4 - aminociclohexanol (b) observándose los grupos funcionales amina y alcohol en los extremos separados, en el caso de la Tyramina, por una cadena hidrocarbonada y un anillo aromático de seis carbonos y, en el caso del Trans - 4 - aminociclohexanol, por un anillo hidrocarbonado de seis carbonos.

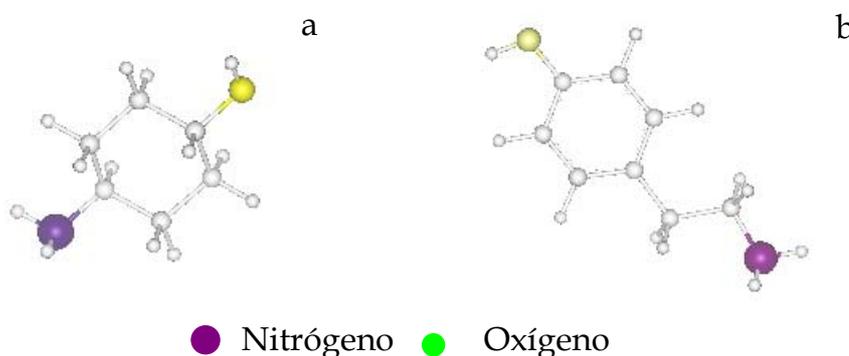


Figura 4.1. Moléculas empleadas como ADEs para la cristalización de los ácidos silícicos Kenyaita, cuando se emplea Tyramina (a), o Magadiita, cuando el ADE es Trans - 4 - aminociclohexanol (b).

Síntesis

La Kenyaita y Magadiita en forma pura sílice obtenidas mediante el sistema $SiO_2/ADE/NaOH/H_2O$ se preparan tal y como se describe a continuación:

Kenyaita

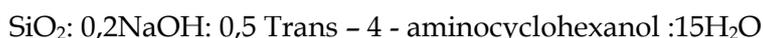
La composición molar del gel de síntesis es la siguiente:



El gel se prepara disolviendo 39.37g de Tyramina (98% en peso) y 84.37 g de Sílice (LUDOX AS-40) en una disolución básica formada por 4.45 g de NaOH (pura) y 98.55 g de agua MilliQ. La mezcla es agitada vigorosamente durante tres horas hasta que se obtiene un gel homogéneo, con un pH aproximado de 12. El gel resultante se introduce en fundas de teflón que se ajustan en autoclaves de acero inoxidable, los cuales se introducen en estufas a 150° C en agitación durante 7días. Finalmente el sólido se recupera por filtración a vacío, se lava con agua desionizada y se seca a 100° C durante 12 horas aproximadamente

Magadiita

La composición molar del gel de síntesis es la siguiente:



La preparación del gel se realiza disolviendo 39.36 gr de Trans - 4 - aminociclohexanol (97% en peso) y 98.25 g de sílice (LUDOX AS - 40) en una disolución básica que contiene 5,31 g de hidróxido sódico puro y 118g de agua MilliQ. El gel se agita durante tres horas aproximadamente, hasta obtener un gel homogéneo con un pH alrededor de 12.5. La mezcla resultante se introduce en fundas de teflón que se ajustan en autoclaves de acero inoxidable, los cuales se mantienen a 150° C en agitación durante tres días. El sólido se recupera por filtración a vacío, se lava con agua desionizada y se seca a 100° C durante 12 horas aproximadamente.

Los ácidos silícicos Kenyaita y Magadiita en forma pura sílice obtenidos mediante el sistema $\text{SiO}_2/\text{ADE}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$, presentan un diagrama de Rayos X (Figura 4.2a y b) que, comparado con el del mismo material obtenido sin ADE² por el método estándar descrito en el página 83 del capítulo anterior, indica una mayor cristalinidad (mayor intensidad de picos y menor anchura a media altura), es decir, la presencia del ADE favorece la cristalinidad del material. En efecto, el proceso de síntesis con ADE es ligeramente mas lento y la formación del material no se produce por una rápida precipitación como en el método estandar, favoreciendo la cristalinidad del material final.

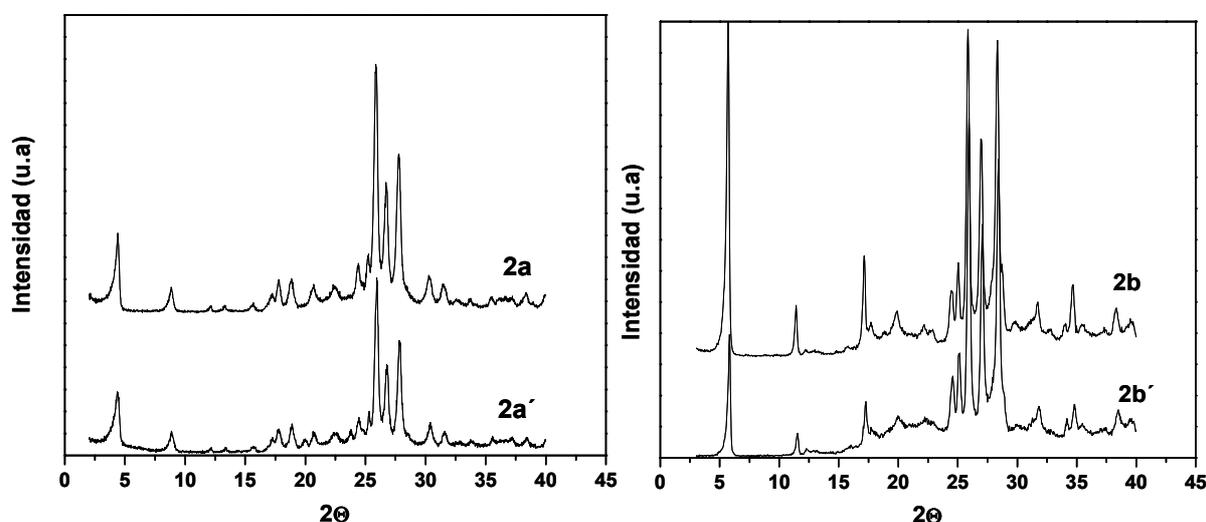


Figura 4.2. Diagramas de difracción de Rayos X de los ácidos silícicos Kenyaita (2a) y Magadiita (2b) obtenidos mediante el sistema $\text{SiO}_2/\text{ADE}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ y obtenidas sin ADE (2 a', 2b').

Caracterización

Además de las diferencias de cristalinidad entre los materiales obtenidos con y sin ADE, estos materiales han sido estudiados y comparados por diferentes técnicas de caracterización.

Mediante análisis químico y elemental, se ha determinado la composición molar de la Kenyaita sin y con ADE (KS y KC respectivamente). La KS posee ~ 130 mmoles de Na en 100 gr de muestra, mientras que a KC posee ~ 78 mmoles de Na/100gr muestra y ~ 31mmoles de ADE/100gr, estando el resto de los silanoles compensados con protones. A partir de estos datos podemos concluir que la KC tiene la mitad de los

silanoles compensados por iones sodio (tomando como referencia la KS) y el resto se encuentran compensados por el ADE y H⁺.

A partir de análisis termogravimétricos (Figura 4.3) comprobamos que, en efecto, en la KC se produce una pérdida de peso mas pronunciada, a partir de 200 - 250°C, que corresponde a la materia orgánica, alrededor de 30mmoles/100 g muestra, presente en el espacio interlaminar de la KC, dato que coincide con el resultado obtenido a partir del análisis elemental. La ligera pérdida de peso que se observa a elevadas temperaturas en el caso de la KS y la KC se debe a deshidroxilación³.

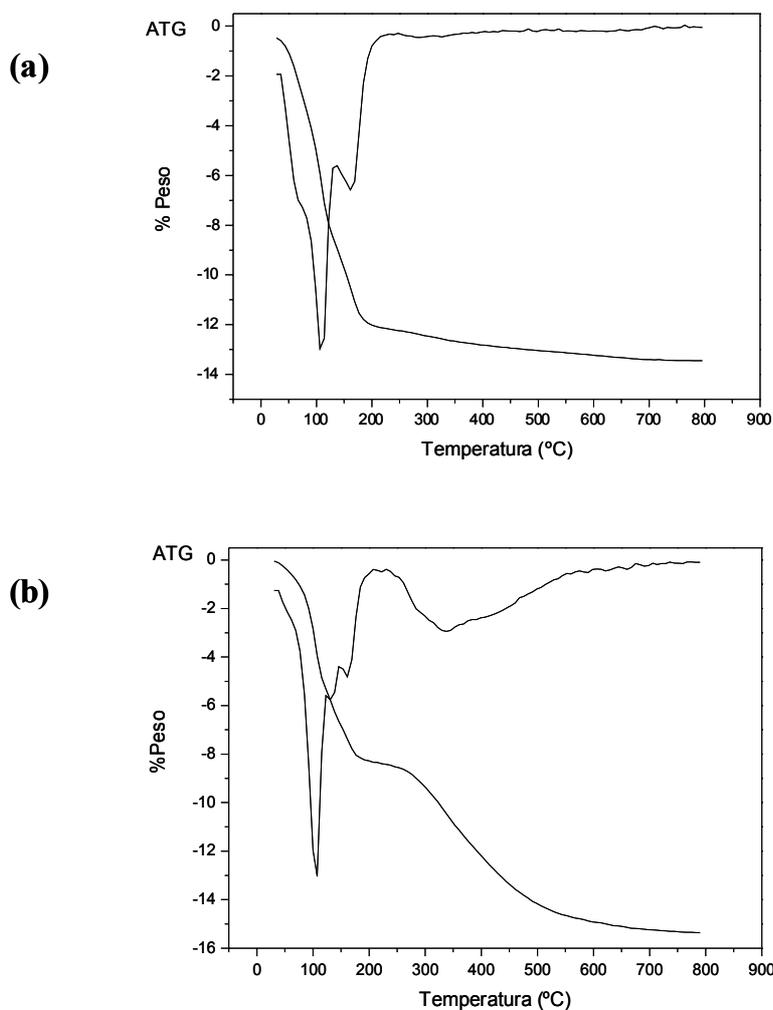


Figura 4.3. Análisis termogravimétrico de la Kenyaita obtenida mediante el sistema SiO₂ /NaOH / H₂O (a), y el sistema SiO₂ / Tyramina /NaOH / H₂O (b)

En el caso de la Magadiita sin y con ADE, MS y MC respectivamente, el análisis atómico indica que en ambos materiales la cantidad de sodio es similar, alrededor de 156 mmoles/100 gr de muestra para la MS y 152 mmoles/100gr muestra en el caso de MC. A partir de los análisis químicos podemos concluir que la formación de la Magadiita pura sílice se produce sin apenas incorporación de materia orgánica. Mediante análisis termogravimétrico (Figura 4.4) observamos cómo prácticamente la única pérdida de peso que se produce en la MS y MC es la debida a agua de hidratación, por debajo de 200°C, y la ligera pérdida observada a altas temperaturas que es atribuida a la deshidroxilacion de los silanoles externos³.

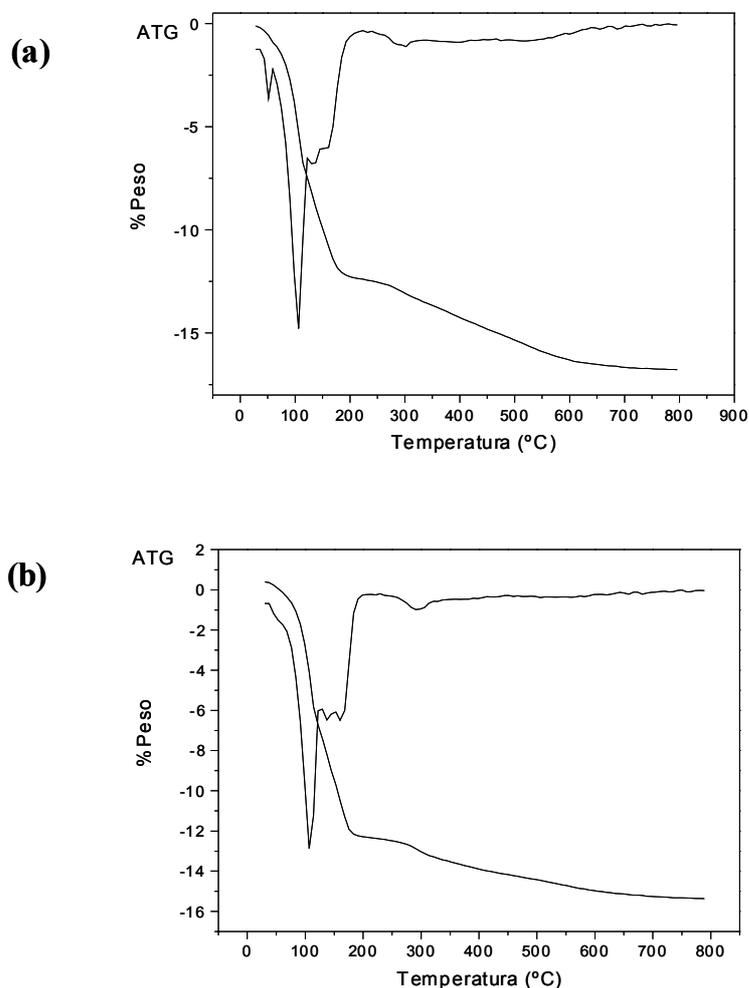


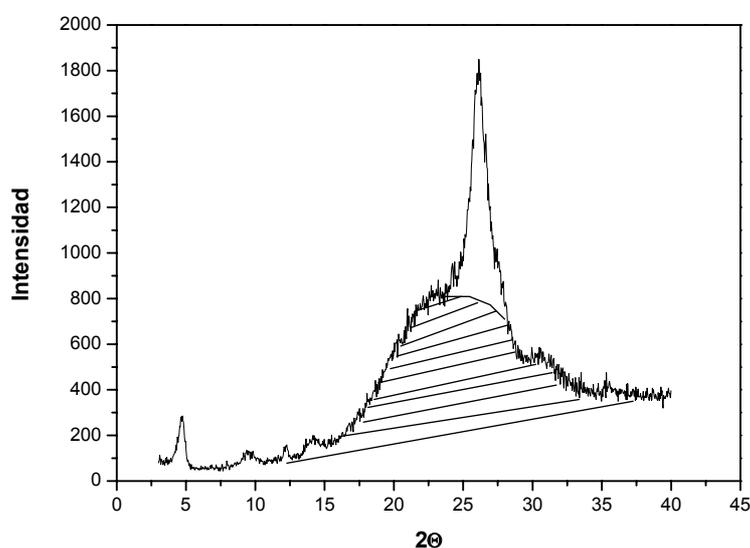
Figura 4.4. Análisis termogravimétrico de la Magadiita obtenida mediante el sistema SiO_2 /NaOH / H_2O (a), y el sistema SiO_2 / Trans - 4 - aminociclohexanol /NaOH / H_2O (b)

De los datos expuestos se deduce que los materiales obtenidos por los dos métodos son similares en cuanto a estructura y composición química. Sin embargo, como veremos mas adelante la presencia de ADE en el gel de síntesis modifica las propiedades del mismo y permite la síntesis de Magadiita y Kenyaita con metales incorporados en la red del silicato.

Una vez optimizado el método de síntesis con ADE de los ácidos silícicos Kenyaita y Magadiita, en su forma pura sílice, el estudio sobre estos laminares se centrará en la incorporación de otros elementos. Así, se realizarán una serie de síntesis incluyendo en los gels diferentes metales para proporcionar acidez al material, mediante la introducción de Aluminio, o propiedades redox con la incorporación de metales de transición, Co, Ni, Cu, Ti ...

Incorporación de Aluminio.

El ácido silícico laminar Kenyaita conteniendo aluminio, se puede obtener mediante el sistema $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{KOH} / \text{H}_2\text{O}$. La preparación del gel consiste en la



homogeneización de una disolución formada por 100 gr de H_2O y 6.42 gr de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, en 150gr de sílice (Ludox AS -40), para posteriormente añadir una disolución básica formada por 12 gr de KOH y 100 gr de H_2O .

Figura 4.5. Difractograma de Rayos X de la Kenyaita aluminio.

La mezcla se introduce en autoclaves de acero inoxidable recubiertos con fundas de teflón que se mantienen a 150°C en agitación durante 8 días. Siendo la relación molar Si/Al, en el gel de partida, de 100, la relación final es de 132, que corresponde a un 1.2 % de Al en peso, Mediante difracción de Rayos X podemos observar (Figura 4.5) que el método de síntesis permite la obtención de Kenyaita de baja cristalinidad (vease la

banda ancha barrada correspondiente a material amorfo). Pese a ello, todo el aluminio incorporado en la red es tetraédrico, tal y como se puede concluir a partir del espectro de RMN de ^{27}Al en la Figura 4.6.

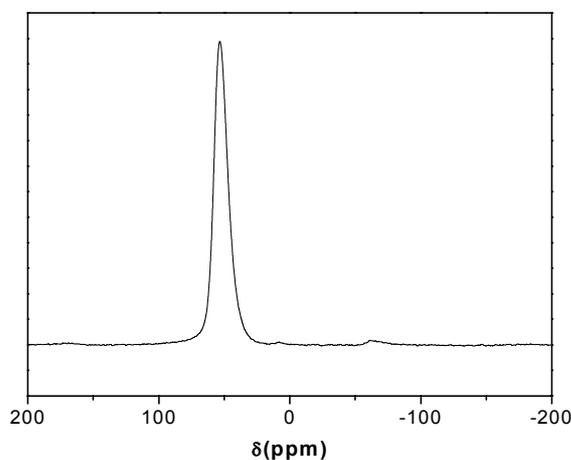


Figura 4.6. Espectro de RMN de ^{27}Al de una muestra de Kenyaita conteniendo Al.

El ácido silícico laminar Magadiita conteniendo Aluminio se puede obtener mediante el sistema $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}^{4,5}$ (MAIS) o mediante el sistema $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Trans - 4 - aminociclohexanol}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ (MAIC).

La preparación del gel de síntesis sin ADE, consiste en la disolución de 0.4748 gr de Al_2O_3 (32.8% Na_2O , 54% Al_2O_3) y 1.924 gr de NaOH en 47.76 gr de H_2O Milli Q. A esta disolución se le añaden 50 gr de sílice (Ludox AS-40). El gel es introducido en autoclaves de acero inoxidable recubiertos con funda de teflón y se calientan a 150 °C en estático durante 4 días. La composición molar del gel final es: SiO_2 : 0,2NaOH: 0,01 Al_2O_3 :15 H_2O .

La preparación de Magadiita conteniendo aluminio mediante el sistema $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Trans - 4 - aminociclohexanol}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$, método de síntesis desarrollado en ésta Tesis Doctoral¹, consiste en la disolución de 0.47 gr de NaAlO_2 (32.8% Na_2O , 54% Al_2O_3) y 1.92 gr de NaOH en 47.2 gr de H_2O milli Q. A esta disolución se le añaden 15.7 gr de Trans - 4 - aminociclohexanol (Across 97%) y 50 gr de sílice (Ludox AS-40). El gel es introducido en autoclaves de acero inoxidable recubiertos con funda de teflón y se calientan a 150 °C en agitación durante 3 días. La composición molar del gel de partida es: SiO_2 : 0,2NaOH: 0,5 Trans - 4 - aminociclohexanol : 0,01 Al_2O_3 :15 H_2O .

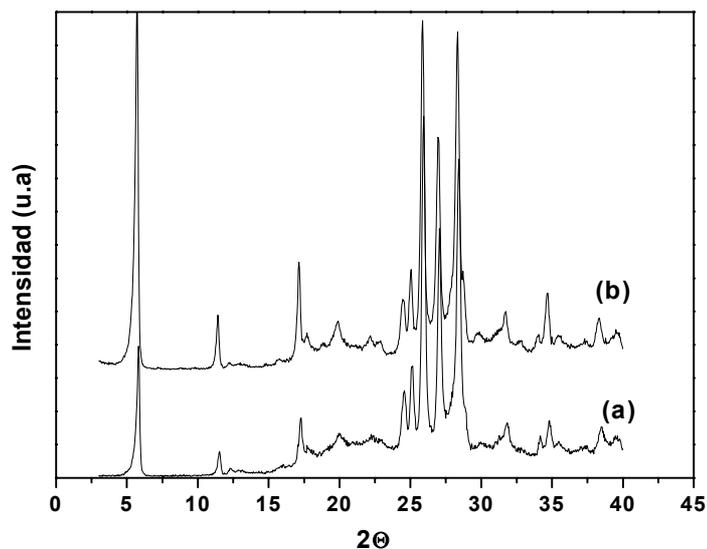


Figura 4.7. Diagramas de Rayos X de las Magadiitas - Al obtenidas sin (a) y con (b) ADE.

Mediante Difracción de Rayos de X (Figura 4.7) podemos observar que la diferencia fundamental entre MAIC y MAIS es la mayor cristalinidad que presenta la Magadiita obtenida con ADE.

A partir del análisis químico de sodio, se ha determinado que en el caso de la MAIS la cantidad de Na incorporado, compensando la mayoría de los silanoles externos es de 156 mmoles/100gr de muestra, mientras que en el caso de la MAIC únicamente tenemos 78 mmoles, estando el resto de silanoles compensados por, ~ 20 mmoles de ADE, dato obtenido mediante análisis elemental, y 58mmoles atribuidas a H⁺.

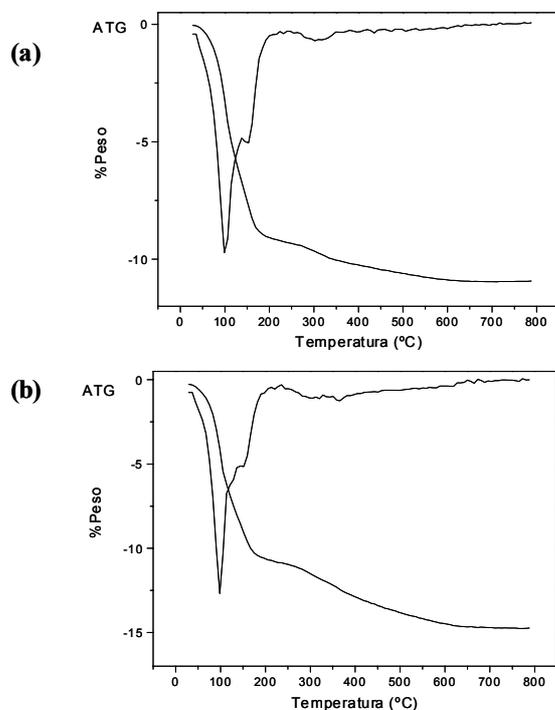


Figura 4.8. Análisis termogravimétrico de la Magadiita - Al obtenida sin ADE (a) o con ADE (b).

En el análisis termogravimétrico realizado a estos materiales (Figura 4.8), se observa la mayor diferencia a partir de 200°C, cuando ya se ha eliminado toda el agua de hidratación. En el caso de la MAIC se da una mayor pérdida de peso que corresponde a la materia orgánica presente en el espacio interlaminar de la Magadiita.

A partir de este resultado podemos decir que la formación de Magadiita con cationes, en este caso aluminio, se ve facilitada por la presencia de ADE que, como veremos más adelante, es crucial para la incorporación de metales de transición.

La espectroscopía infrarroja proporciona información adicional relacionada con la presencia de las moléculas de ADE en el espacio interlaminar. La muestra de MAIC presenta bandas IR alrededor de 2930 y 1460 cm^{-1} , correspondientes a los enlaces C - H del ADE presente en el espacio interlaminar, mientras que en el caso de la MAIS estas bandas no aparecen (Figura 4.9).

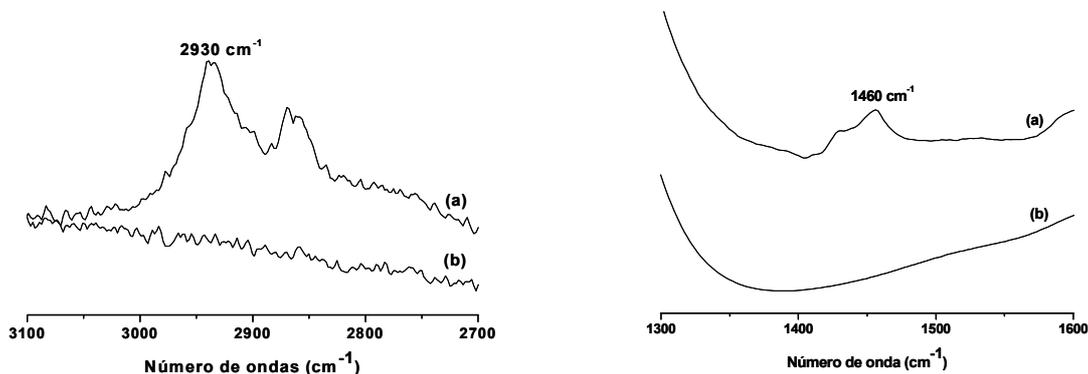


Figura 4.9. Espectro de infrarrojo en la zona de red de las muestras: (a) MAIS, (b) MAIC.

Teniendo en cuenta que el espaciado basal de la MAIC es de $\sim 1.55 \text{ nm}^6$ (reflexión 001) y que el espesor de la lámina es 0.95 nm^7 , el espacio libre interlaminar de la Magadiita es de $\sim 0.60 \text{ nm}$, por lo que el agente director de estructura, Trans - 4 - aminociclohexanol, con una longitud de aproximadamente 0.73 nm , debe situarse en el

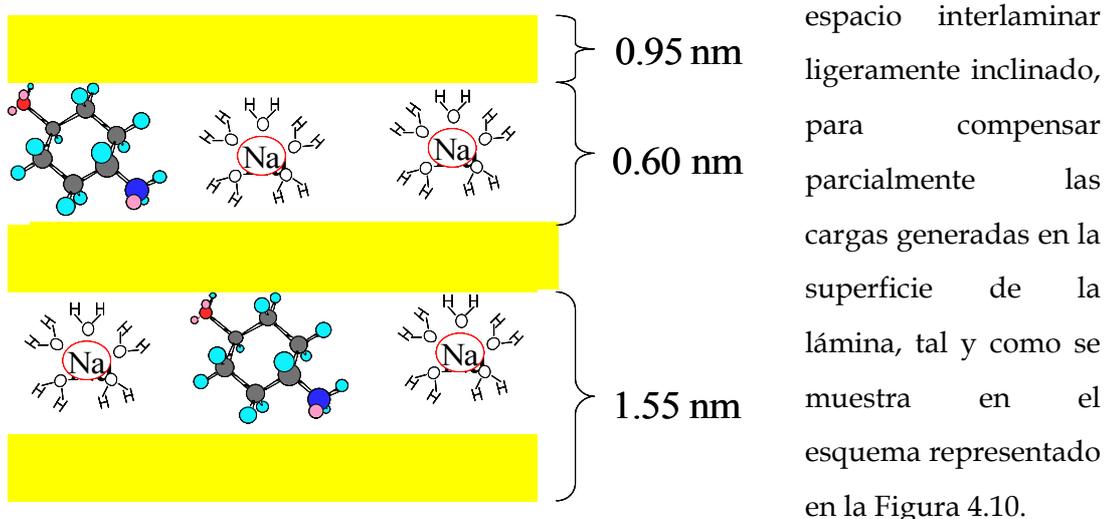


Figura 4.10. Esquema de la Magadiita recién sintetizada empleando ADE.

Se ha estudiado mediante Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al (Figura 4.11) la incorporación de aluminio en la red de Magadiita tanto en el caso de la MAIC como de

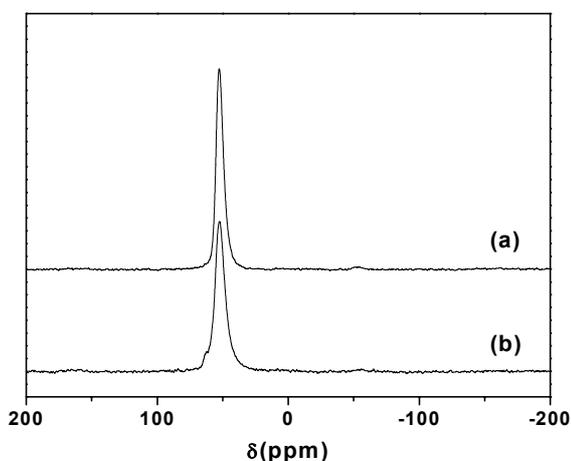


Figura 4.11. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al de la MAIC (a) y MAIS (b).

la MAIS con una relación Si/Al de 50. En ambos casos, todo el aluminio presente en la estructura es de naturaleza tetraédrica (Al^{IV}) ocupando posiciones de red en la Magadiita, como se refleja con la presencia de la banda centrada a ~ 56 ppm.

La presencia de Aluminio isomórficamente sustituido en la red de la Magadiita produce una deficiencia de carga que, compensada con protones, daría lugar a un material con acidez Brönsted, tal como ocurre en las zeolitas. En efecto, la Figura 4.12

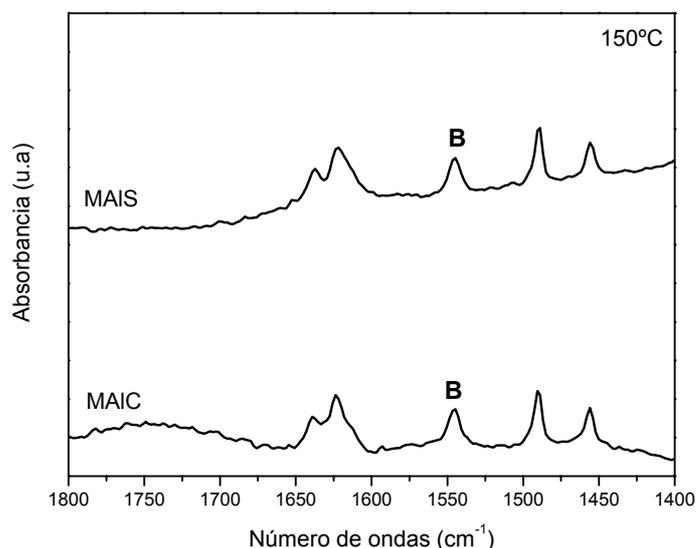


Figura 4.12. Espectro infrarrojo de la piridina adsorbida en MAIC y MAIS. B indica la presencia de centros ácidos Brönsted.

representa los espectros de piridina adsorbida a 150°C y vacío de Magadiitas - Al (Si/Al=50) obtenidas con y sin ADE. Los espectros indican claramente la existencia de acidez Brönsted en ambos casos, banda IR a 1545 cm^{-1} .

Las muestras han sido previamente tratadas mediante un intercambio ácido para eliminar tanto la materia orgánica como el Na interlamilar que se encuentra compensando las cargas superficiales y rellenando el espacio interlamilar. Al extraer la

materia orgánica / Na, las láminas colapsan, obteniéndose un material sin espacio libre entre ellas, por lo que la acidez medida no es la acidez real del material, sino que únicamente es una parte de esta, correspondiente a la acidez externa. De hecho, una parte importante de este trabajo se dedicará a incrementar la superficie accesible de estos materiales para su posible aprovechamiento como catalizadores ácidos.

Debido al interés que pueden presentar estos materiales como catalizadores ácidos se realizó un estudio complementario de condiciones de síntesis para obtener Magadiita con mayor cantidad de aluminio en red, responsable de la acidez del material.

Se estudió la preparación de materiales con relación Si/Al de 40, 30 y 20 utilizando ambos métodos, con y sin ADE. Las variables estudiadas fueron: fuente de aluminio, relación TO_4/H_2O , temperatura de síntesis y la influencia de la agitación en el proceso de envejecimiento del gel.

Sin embargo los resultados obtenidos fueron poco alentadores, tanto en el caso de MAIC como en la MAIS. Únicamente se obtiene Magadiita con menor relación Si/Al en el caso de síntesis sin ADE, alargando los tiempos de síntesis hasta siete días a $150^\circ C$ en estático, para las relaciones molares de Si/Al 40, 30 y 20. En todas las Magadiitas sintetizadas con una menor relación Si/Al, se confirma que la totalidad del Al (hasta un 2.3% en peso) se encuentra coordinado tetraédricamente, tal y como se puede observar en el espectro de ^{27}Al MAS RMN (Figura 4.13), donde se detecta un único pico a 56 ppm, correspondiente a aluminio en coordinación tetraédrica (Al^{IV}).

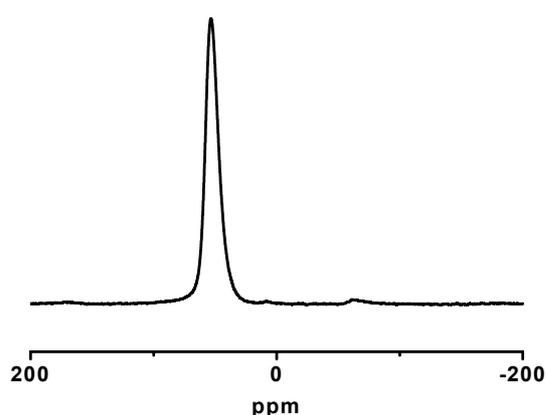


Figura 4.13. Espectro RMN de ^{27}Al de la Magadiita - Al con relación Si/Al=20.

Sin embargo, un aumento del Aluminio en red provoca una considerable disminución de la cristalinidad del material, tal y como se observa en el diagrama de Rayos X (Figura 4.14).

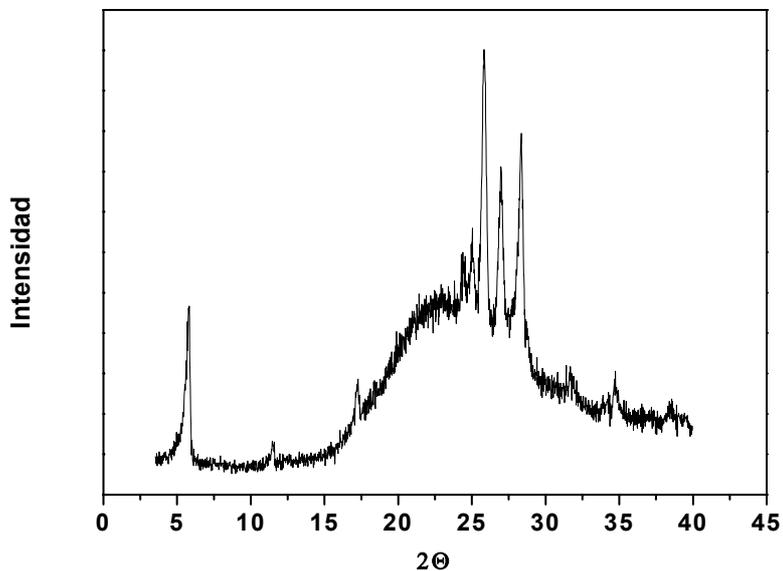


Figura 4.14. Diagrama de Rayos X de Magadiita de baja relación de Aluminio.

Pese a la baja cristalinidad que presentan las Magadiitas con mayor cantidad de Al, mediante IR se pueden observar las bandas características del material (Figura 4.15) alrededor de 600 cm^{-1} , tres bandas Si - O características de la lámina de Magadiita, indicando que efectivamente el material está estructurado, aunque la cristalinidad es baja.

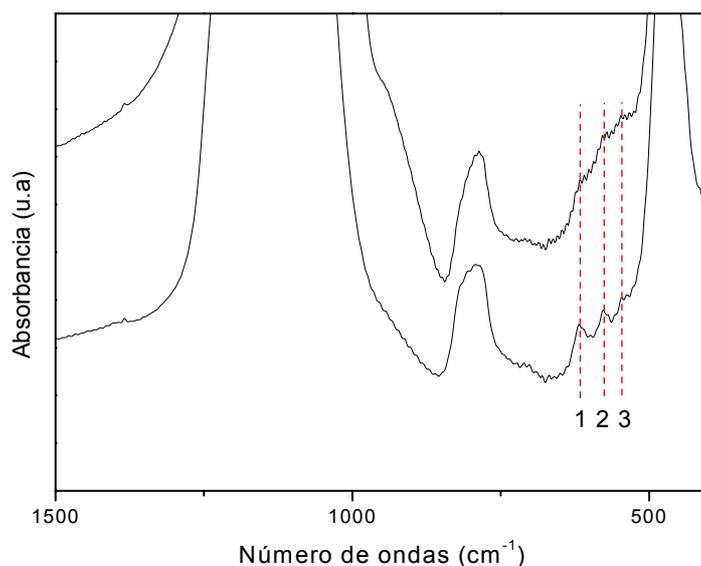


Figura 4.15. Espectros en la zona del Infrarrojo cercano de una MAI de relación Si/Al=50 (a), y de una MAI de relación Si/Al=20 (b).

Hasta éste momento se ha descrito la síntesis, con y sin ADE, y caracterización de los ácidos silícicos Magadiita y Kenyaita en forma pura sílice y conteniendo aluminio. Por ambas metodologías se obtienen materiales con características similares, ya sea cristalinidad, contenidos en aluminio, etc. Sin embargo, es en la incorporación de otros metales donde el ADE juega un papel clave, como veremos a continuación.

Incorporación de otros metales.

En la red estructural de silicatos bidimensionales (laminares), como los ácidos silícicos, y tridimensionales, como las zeolitas, es posible incorporar cationes diferentes del silicio sin que se modifique su estructura. En éste contexto, sería muy interesante poder introducir metales de transición con propiedades redox en la red de los silicatos laminares tipo Kenyaita y Magadiita. En este apartado se estudiará la incorporación de estos metales de forma directa en la síntesis, lo que representa una ventaja adicional ya que se evitan procesos postsíntesis siempre costosos en lo que se refiere a tiempo y dinero.

La sustitución isomórfica de diferentes metales de transición en la red de los ácidos silícicos Kenyaita y Magadiita no ha sido descrita hasta la fecha, mientras que sí se han descrito intercambios interlaminares con cationes de transición⁸. Únicamente existe una patente del año 1988⁴ sobre síntesis de ácidos silícicos que incluye una reivindicación general sobre preparación de estos materiales con distintos cationes. Sin embargo, la patente no incluye ningún ejemplo real.

La incorporación de los diferentes metales se llevará a cabo mediante síntesis hidrotermal en medio básico empleando un ADE, la Tyramina en el caso de la Kenyaita y del Trans - 4 - aminocyclohexanol en el caso de la Magadiita. En ésta Memoria se demostrará que el hecho de emplear una molécula orgánica como ADE permite la incorporación de los diferentes metales en la red estructural de los ácidos silícicos, mientras que todos los intentos realizados utilizando métodos de síntesis sin ADE resultaron inoperantes.

Síntesis

El ácido silícico laminar Kenyaita puede ser obtenido con diversas sustituciones isomórficas¹, empleando condiciones hidrotermales en medio OH⁻ y usando la Tyramina como ADE. Los geles de síntesis empleados tienen una composición molar general:



Para preparar las Kenyaitas con diferentes sustituciones isomórficas, se disuelven 39.37g de Tyramina (98% en peso) y 84.37 g de Sílice (Ludox AS-40) en una disolución básica formada por 4.45 g de NaOH (pura) y 94.55 g de agua MilliQ. Una vez homogeneizado el gel se añade una disolución de 4 g de agua MilliQ y la cantidad adecuada del metal correspondiente disuelto, teniendo en cuenta la relación molar del gel que se está preparando. El gel es agitado vigorosamente hasta que se homogeneiza completamente. La mezcla resultante se introduce en fundas de teflón que se ajustan en autoclaves de acero inoxidable, los cuales se introducen en estufas a 150° C en agitación durante varios días, en función del metal que se emplea. Las diferentes Kenyaitas isomórficamente sustituidas se separan por filtración a vacío, se lavan con agua desionizada y se secan a 100° C durante 12 horas aproximadamente. En la Tabla 4.1 se detalla la composición de los geles de síntesis para la Kenyaita con diferentes metales obtenidos durante la realización de ésta Memoria.

<i>KENYAITA - Mⁿ⁺</i>	<i>RELACIONES MOLARES</i>	<i>DIAS DE SINTESIS</i>
Pura sílice	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O	7
Co ²⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:0.01-0.03 Co(CH ₃ COO) ₂	10
Ti ⁴⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:0.01-0.02 Ti(EtO) ₄	9
Ni ²⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:0.01-0.03 Ni(CH ₃ COO) ₂	10
Zn ²⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:50-100 Zn(CH ₃ COO) ₂	10
Cu ²⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:0.01-0.03Cu(CH ₃ COO) ₂	10
Nb ⁵⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:0.01-0.02 Nb ₂ O ₅	7
B ³⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:0.01-0.02 Na ₂ B ₄ O ₇	7
Zr ⁴⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:0.01-0.02 Zr(OH) ₄	7
Cr ³⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O: 0.01-0.02 Cr(CH ₃ COO) ₂	10
Cr ³⁺ /Co ²⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:0.01(Cr + Co)	10
Eu ³⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:0.01-0.02 Eu(CH ₃ COO) ₃	7

ADE: Tyramina

Tabla 4.1. Composición de los geles de síntesis de la Kenyaita pura sílice y con diferentes metales.

El ácido silícico laminar Magadiita también puede ser obtenido con diversos cationes, empleando siempre condiciones hidrotermales en medio OH⁻, en presencia de un ADE que en éste caso es el Trans - 4 - aminociclohexanol¹.

La composición molar de los geles de síntesis de Magadiitas conteniendo sustituciones isomórficas es:



Los geles de síntesis se preparan disolviendo 36 gr de Trans - 4 - aminociclohexanol (97% en peso) y 98.25 g de sílice (LUDOX AS - 40) en una disolución básica que contiene 5,31 g de hidróxido sódico puro y 114g de agua MilliQ. El gel formado se añade a una disolución de 4 g de agua MilliQ y la cantidad adecuada del metal correspondiente, teniendo en cuenta la relación molar del gel que se esta preparando. La mezcla se agita durante cinco horas aproximadamente, hasta obtener un gel homogéneo con un pH alrededor de 12.5. La mezcla resultante se introduce en fundas de teflón que se ajustan en autoclaves de acero inoxidable, los cuales se introducen en estufas a 150° C en agitación durante 3 días. Los sólidos se separan por filtración a vacío, se lavan con agua desionizada y se secan a 100° C durante 12 horas aproximadamente. En la Tabla 4.2 se detalla la composición de los geles de síntesis para las diferentes Magadiitas con diferentes metales obtenidos en este trabajo.

<i>MAGADIITA - M^{m+}</i>	<i>RELACIONES MOLARES</i>	<i>DIAS DE SINTESIS</i>
Pura Sílice	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O	3
Co ²⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:0.01-0.02 Co(CH ₃ COO) ₂	3
Cu ²⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:0.01-0.02Cu(CH ₃ COO) ₂	3
Ti ⁴⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:0.01- 0.02 Ti(EtO) ₄	3
Ni ²⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:0.01-0.02Ni(CH ₃ COO) ₂	3
Eu ³⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:0.01-0.02Eu(CH ₃ COO) ₃	3
Zr ⁴⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:0.01-0.02Zr(OH) ₄	3
Cr ³⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:0.01-0.02Cr(CH ₃ COO) ₃	3
Cr ³⁺ /Co ²⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:100 (Co+Cr)	3
Mn ^{3+/2+}	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:(CH ₃ COOH=C(O ⁻)CH ₃) _{3/2}	3
	Mn	
Zn ²⁺	SiO ₂ :0,2NaOH:0,50ADE:15H ₂ O:0.01-0.02Zn(CH ₃ COO) ₂	3

ADE: Trans - 4 - aminociclohexanol

Tabla 4.2. Composición de los geles de síntesis de la Magadiita pura sílice y con diferentes metales.

Caracterización

En las Figuras 16 y 17 se puede observar que las diferentes Kenyaitas y Magadiitas obtenidas con diversos cationes de transición introducidos en la red estructural presentan un diagrama de Rayos X similar al de sus formas pura sílice, por lo que podemos decir que las sustituciones isomórficas introducidas en la red de la Kenyaita y Magadiita se producen de una forma homogénea, sin provocar cambios estructurales de red y sin obtener en ningún momento especies insolubles precipitadas de los diferentes metales, ya que no se detectan otras reflexiones que las correspondientes a los ácidos silícicos.

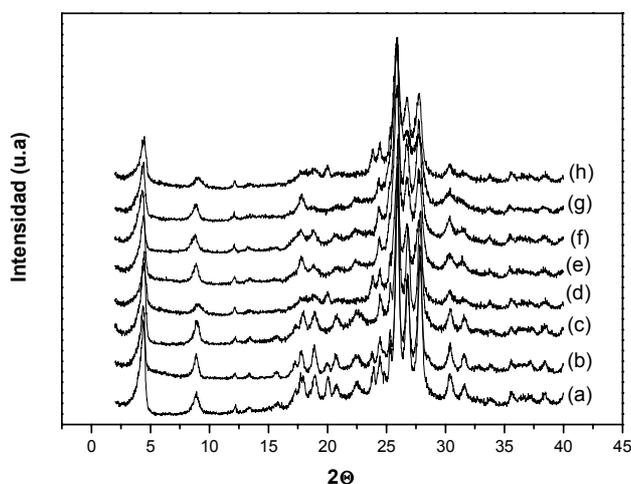


Figura 4.16. Diagramas de Rayos X de las diferentes Kenyaitas obtenidas mediante síntesis hidrotermal y en presencia de Tyramina como ADE. (a) Kenyaita pura sílice, (b) Kenyaita - Co, (c) Kenyaita - Cu (d) Kenyaita - Ti, (e) Kenyaita - Ni, (f) Kenyaita - Zr, (g) Kenyaita - Eu, (h) Kenyaita - Zn

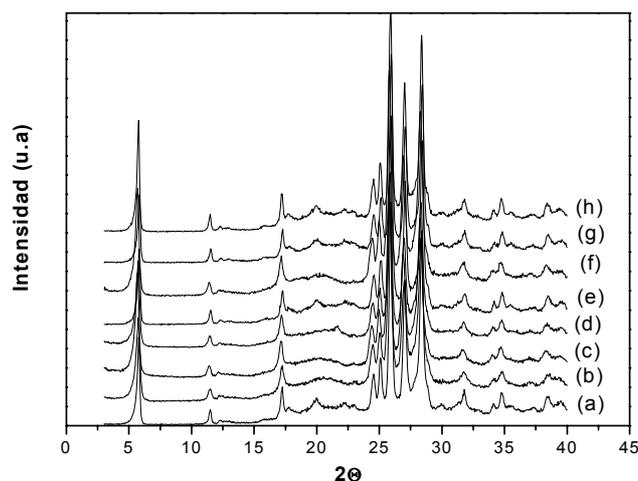


Figura 4.17. Diagramas de Rayos X de las diferentes Magadiitas obtenidas mediante síntesis hidrotermal y en presencia de Trans - 4 - aminocyclohexanol como ADE. (a) Magadiita pura sílice, (b) Magadiita - Co, (c) Magadiita - Cu, (d) Magadiita - Ti, (e) Magadiita - Ni, (f) Magadiita - Eu, (g) Magadiita - Zn, (h) Magadiita - Zr.

En la Tabla 4.3 se incluyen los análisis químicos de Kenyaitas y Magadiitas con diferentes metales y contenidos, observándose que la cantidad de metal incorporado en la red de los materiales es prácticamente, el 100% del presente en el gel inicial.

<i>Muestra</i>	<i>Gel de Síntesis</i>	<i>Producto</i>	
	<i>(Si/Metal)</i>	<i>(Si/Metal)_{A.Q}</i>	<i>%Metal</i>
Kenyaita - Co	100/50/30	100/50/30	1/2.4/3.7
Kenyaita - Cu	100/50/30	110/50/35	0.9/2.4/3
Kenyaita - Ni	100	110	0.9
Kenyaita - Ti	100/50	100/64	1/1.8
Kenyaita - Zn	100	100	1.14
Kenyaita - Nb	50/30	50/30	2.5/3.7
Kenyaita - Eu	50	50	2.3
Kenyaita - Zr	100	100	1.2
Kenyaita - Cr	100	150	0.7
Magadiita - Co	100/ 50/ 30	100/50/30	1/2.3/3.7
Magadiita - Cu	50	50	2.3
Magadiita - Ni	100	100	1
Magadiita - Cr	100	200	0.4
Magadiita - Zr	100/50	100/60	1.3/2.2
Magadiita - Ti	100	120	0.9
Magadiita - Eu	100/50/30	150/60/40	0.7/2/3.5

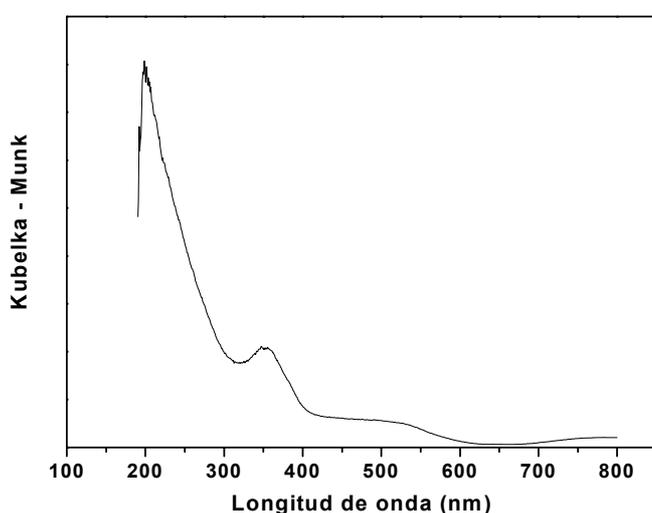
A.Q: Análisis Químico

Tabla 4.3. Análisis químico de muestras de Kenyaita y Magadiita con diferentes relaciones Si/Metal.

La caracterización exhaustiva de este tipo de muestras no es tarea fácil como veremos en los siguientes apartados de esta memoria. El objetivo es demostrar que los cationes incorporados están localizados en la red del silicato sustituyendo a silicios. Teniendo en cuenta el gran número de cationes incorporados en los ácidos silícicos estudiados y para no alargar indefinidamente esta Memoria, el estudio de caracterización se centrará en la Magadiita - Co (MCo), porque éste ácido silícico es el que mayoritariamente se empleará como fuente de silicio y metal para la síntesis de zeolitas posteriormente, y el metal elegido ha sido el Co, porque es el metal que presenta unas propiedades más interesantes desde el punto de vista catalítico y además, porque es uno de los más estudiados desde el punto de vista de la caracterización.

La Espectroscopía UV-Vis es una técnica que permite el estudio del estado de oxidación y de la coordinación de cationes de transición como el Cobalto. En una estructura como la de los ácidos silícicos, formada por tetraedros de silicio, es lógico suponer que el Co^{2+} incorporado en la red debería poseer, asimismo, una coordinación tetraédrica (Td). El espectro correspondiente a Co^{2+} (Td) presenta un triplete característico alrededor de 530, 570 y 630 nm, como se observa en los espectros de $\text{CoAPO}'\text{s}$ ^{9,10}. Este tipo de espectro, sin embargo, no ha sido observado en ninguna de las muestras estudiadas en este apartado.

El espectro UV-Vis de la MCo, que se muestra en la Figura 4.18 presenta una banda situada alrededor de 220 nm asignada en la bibliografía^{11,12} a la transferencia de carga $\text{Co}^{2+}\text{-O}$, presente en la mayoría de los compuestos de cobalto. Una segunda banda



aparece, claramente diferenciada, alrededor de 350nm y su asignación no está descrita con claridad en la bibliografía. Schoonheydt et al¹³. (1998) asignan una banda que aparece en la zona entre 300 y 400 nm a Co^{3+} .

Figura 4.18. Espectro de UV - Vis DR de la Magadiita - Co sintetizada con ADE (MCo)

Sin embargo, teniendo en cuenta el método de preparación utilizado en esta síntesis, la presencia de Co^{3+} no es probable y debe ser desechada.

Estos mismos autores asignan una banda en la misma zona a Co^{2+} en coordinación trigonal. Esta asignación ha sido confirmada posteriormente por Hartmann y Kevan¹⁴ (2002) en un artículo sobre fosfatos y por Frolova et al¹⁵ (2004) quienes, en un trabajo teórico, calculan el espectro UV-Vis de Co^{2+} low spin en coordinación trigonal (bipirámide trigonal) en el cual aparecen una serie de bandas centradas alrededor de 350nm. Una coordinación de éste tipo ya fue propuesta por Klier et al¹⁶ en 1974 para la zeolita CoA calcinada a 350°C. Los autores proponían que el cobalto se coordinaba con tres oxígenos de la red en una coordinación "casi" trigonal.

De los datos expuestos hasta el momento se deduce que el Co incorporado en la Magadiita posee un espectro UV-Vis (Figura 4.18) distinto del esperado cuya asignación no parece evidente aunque la coordinación trigonal parece la más apropiada. Sin embargo, para desechar la posible presencia de cobalto extrared se compararán los espectros UV - Vis de los compuestos de cobalto con los de la MCo.

En una síntesis de este tipo, el cobalto puede incorporarse de distintas maneras:

- como catión de intercambio: el Co^{2+} sustituiría, en el espacio interlaminar de la Magadiita, a los protones de los grupos silanoles Si-OH terminales del silicato laminar
- como Acetato de Cobalto, que es la sal utilizada en la síntesis, impregnando la Magadiita
- como CoO y/o Co(OH)_2 , que serían los posibles productos precipitados durante la síntesis en medio básico a partir del acetato.

En la Figura 4.19 se comparan los espectros de la MCo (a) y la Magadiita intercambiada con Co^{2+} (b) con la misma cantidad de metal (2.4%) incorporada. Podemos observar que la Magadiita intercambiada, a diferencia de la MCo, presenta un espectro con su característico triplete de bandas a 530, 570 y 630 nm correspondiente al Co^{2+} Td. Para explicar este resultado debemos estudiar los cambios que sufre la Magadiita al ser intercambiada.

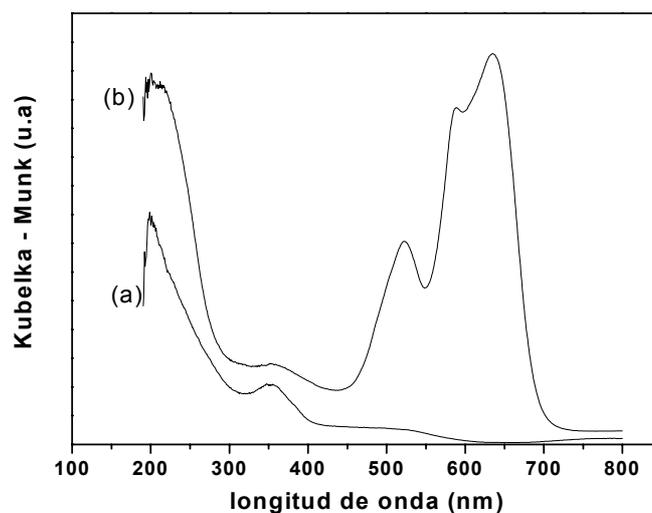


Figura 4.19. Espectros de UV - Vis DR. (a) MCo, sintetizada con ADE. (b) Magadiita pura sílice intercambiada con Acetato de Co.

La Figura 4.20 corresponde al difractograma de rayos X de la MCo y de la Magadiita intercambiada. Se observan dos hechos: la muestra intercambiada presenta una menor distancia interlaminar (1.21nm) que la MCo (1.55nm) y una menor cristalinidad.

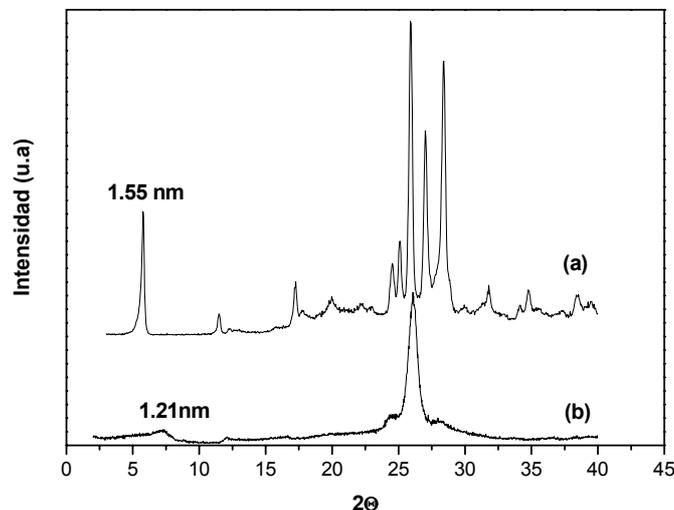


Figura 4.20. Diagrama a Rayos X. (a) Co – Magadiita de síntesis y (b) Magadiita pura sílice intercambiada con Co^{2+}

Estos dos hechos pueden explicarse teniendo en cuenta que, durante el intercambio, se produce un colapsamiento de las láminas en la muestra intercambiada, lo que daría lugar a un acercamiento de los oxígenos superficiales de la lámina que, de acuerdo con el espectro UV-Vis de la Figura 4.19(b), se coordinarían tetraédricamente con el Co. La Figura 4.21 representa esquemáticamente la localización del Co tanto en la MCo como en la Magadiita intercambiada según el modelo propuesto.

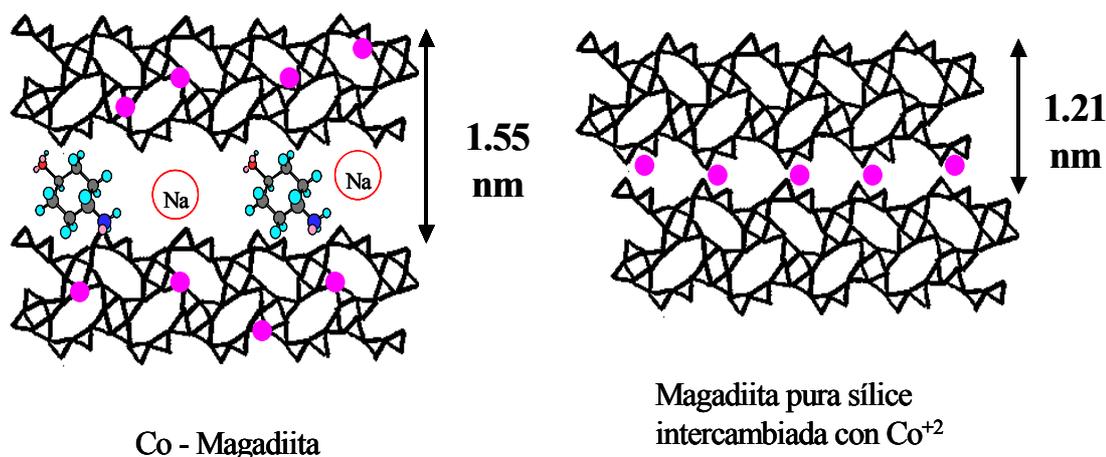


Figura 4.21. Esquema representativo de la posición del ión Co^{2+} en la red estructural de la MCo de síntesis y de éste en el espacio interlaminar de la Magadiita pura sílice intercambiada con Co.

La Figura 4.22 corresponde a los espectros UV-Vis de la MCo y la Magadiita impregnada con acetato de cobalto. Podemos observar que la muestra impregnada presenta el mismo triplete de bandas correspondiente al Co^{2+} Td en la sal. Ninguna banda aparece alrededor de 350 nm.

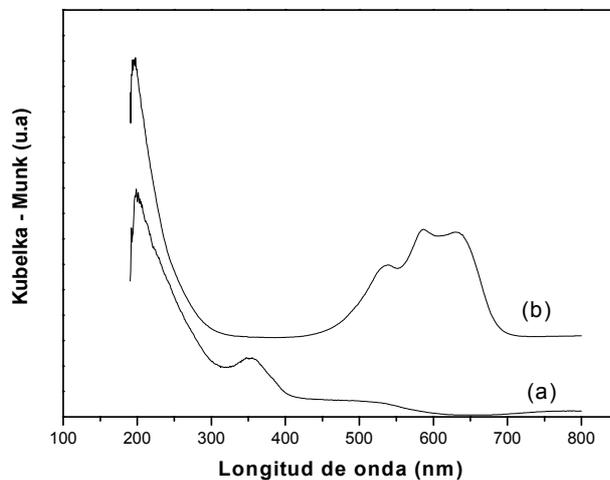


Figura 4.22. Espectros de UV - Vis DR. (a) MCo de síntesis, (b) Magadiita pura sílice impregnada con Co.

Por último, la Figura 4.23 nos muestra los espectros de la MCo y la Magadiita impregnada con CoO. Podemos comprobar que la presencia de CoO da lugar a un espectro con bandas anchas centradas alrededor de 450 y 600-700 nm en ningún caso comparable al de la MCo.

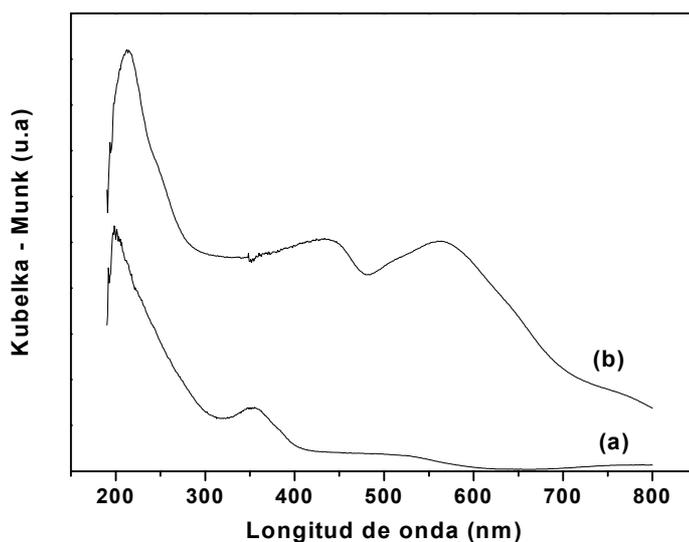


Figura 4.23. Espectros de UV - Vis DR. (a) MCo y (b) Magadiita impregnada con CoO.

Para confirmar la ausencia absoluta de cobalto extrared, ya sea como catión de intercambio ó como sal u óxido impregnando en el sólido, se procedió al lavado/intercambio exhaustivo de la MCo con una solución 2.5M de NaCl a reflujo y 80°C. El análisis de las aguas de lavado no detectó la presencia de Co y, confirmando el resultado anterior, el análisis de Co de la muestra MCo dio como resultado un 2.3% prácticamente idéntico al inicial de 2.4%. Estos resultados nos permiten asegurar que el cobalto incorporado en la MCo no se encuentra como sal u óxido ni impregnando la red como catión de intercambio.

Como resumen y conclusión de esta parte de caracterización de la MCo podríamos decir que el cobalto incorporado no está ni como catión de cambio, ni como sal impregnada ni como óxido. Por lo tanto hemos de admitir como última posibilidad su incorporación en la red del silicato. Sin embargo, esta incorporación no es puramente una sustitución isomórfica de Co por Si. En efecto, el radio (0.074 nm) y la carga (2+) de este catión Co^{2+} son muy diferentes de los del silicio al que sustituye (0.041 nm y 4+, respectivamente), por lo que podemos suponer que su presencia en la red debe provocar la deformación de la misma creando un defecto estructural estabilizado por la red de silicato en su conjunto. En efecto, Hartman y Kevan(2002)¹⁴ proponen que la presencia de Co^{2+} en la red cristalina de un CoAPO provoca vacantes de O^{2-} que distorsionan la red y podrían explicar los resultados anormales obtenidos por técnicas físicas. En consecuencia, parece lógico suponer que el Co^{2+} podría estar en la red con una coordinación Td deformada ó incluso formando una bipirámide trigonal como parecen indicar los resultados de espectroscopía UV-Vis.

La Figura 4.24 corresponde a los espectros UV-Vis obtenidos a distintas temperaturas utilizando una célula tipo Praying Mantis que nos permite calentar a vacío la muestra.

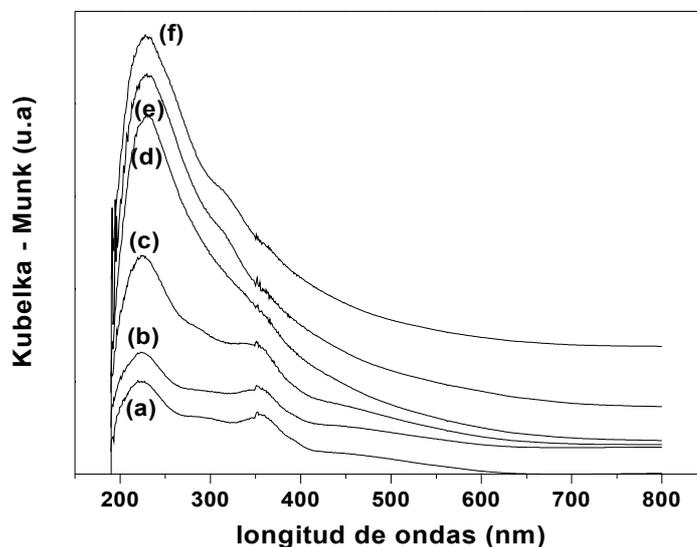


Figura 4.24. Espectro de UV - VIS RD de una Co -Magadiita tratada térmicamente. (a) 25°C y vacío, (b) 100°C y vacío 1 hora, (c) 200°C y vacío 1 hora, (d) 300°C y vacío 1 hora, (e) 400°C y vacío 1 hora, (f) 25°C y vacío.

Los espectros indican que la supuesta coordinación trigonal del Co en red (banda a 350 nm) se pierde entre 200 y 400°C y que, a partir de esta temperatura, el espectro sólo incluye la banda de transferencia de carga alrededor de 220nm. La temperatura de pérdida de la coordinación del Co coincide con la de pérdida del ADE (ver TG en Figura 4.35) lo que nos permitiría aventurar la posible interacción del mismo ADE con el Co de red completando la coordinación trigonal propuesta.

El espectro UV - Vis de los diferentes metales incorporados en los ácidos silícicos es similar al del Cobalto, tal y como se puede observar en las Figuras 4.25 y 4.26, donde únicamente se observan dos bandas de adsorción, una de ellas centrada alrededor de 220 - 250nm que corresponde a la transferencia de carga entre el oxígeno y, el metal, y una segunda banda a 350 nm, atribuida al metal en coordinación trigonal ó Td deformada en la red estructural del silicato. Por lo tanto, la caracterización realizada para la Magadiita se puede extrapolar tanto para la Kenyaita, porque son estructuralmente similares, como para el resto de los metales, Ni, Ti, Cu ... introducidos en la red.

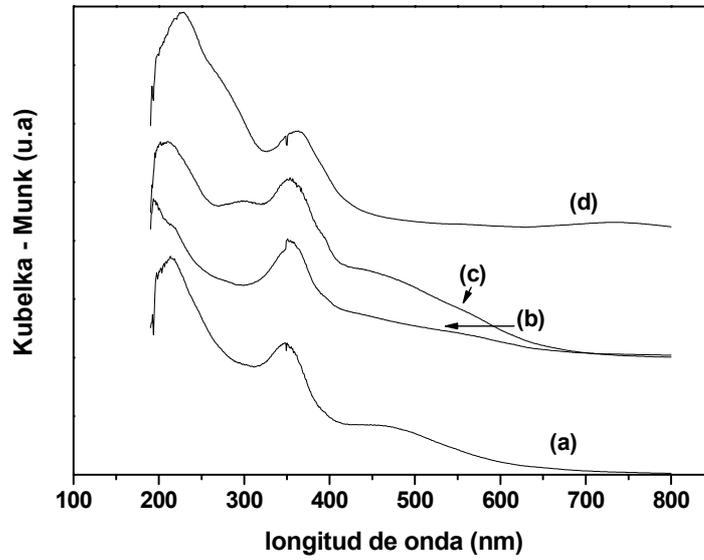


Figura 4.25. Espectros de UV - Vis DR de Magadiitas con diferentes sustituciones isomórficas. (a) Co, (b) Ni , (c) Ti y (d) Cu.

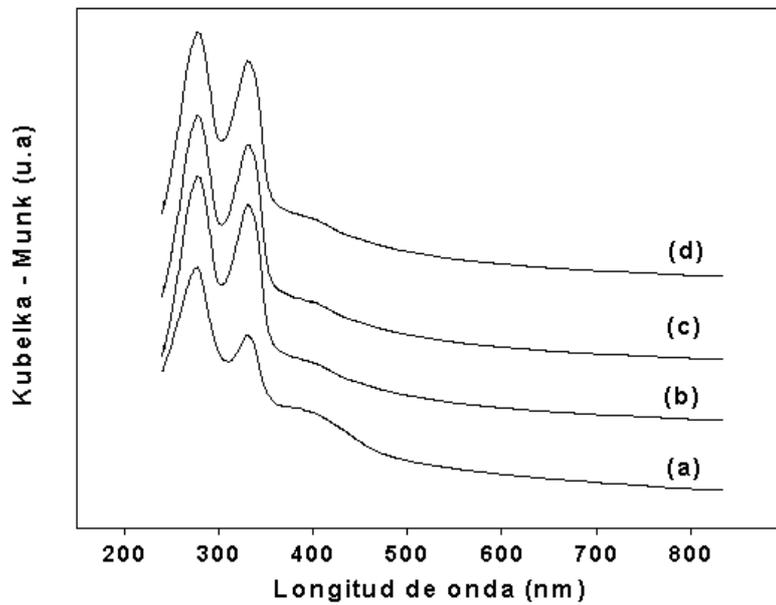


Figura 4.26. Espectros de UV - Vis DR de Kenyaitas con metales. (a) Ti , (b) Cu, (c) Ni y (d) Co

Una prueba adicional de que el Co se encuentra ocupando posiciones de red es el hecho de que al calcinar a 540°C, tanto la Kenyaita como la Magadiita conteniendo cobalto, sufren una transformación a Tridimita (Figura 4.27 a y b) que es una variedad de sílice de alta temperatura ⁸³ (>850°C). Sin embargo dicha transformación no tiene lugar en los materiales pura sílice o con Aluminio, o con cobalto fuera de la red: en todos estos casos se obtiene un material amorfo (figura 4.27 c y d) y es necesario elevar la temperatura por encima de los 800°C para su transformación en Tridimita, sin embargo la presencia de cobalto sustituyendo parcialmente al silicio disminuye sensiblemente la temperatura de transformación. Cuando ésta ha tenido lugar el espectro de UV - Vis del material obtenido (Figura 4.28) presenta el triplete característico del Co²⁺ Td mientras que la banda a 350 nm desaparece. En este material todo el Co²⁺ está en coordinación tetraédrica como corresponde a la estructura compacta de la Tridimita.

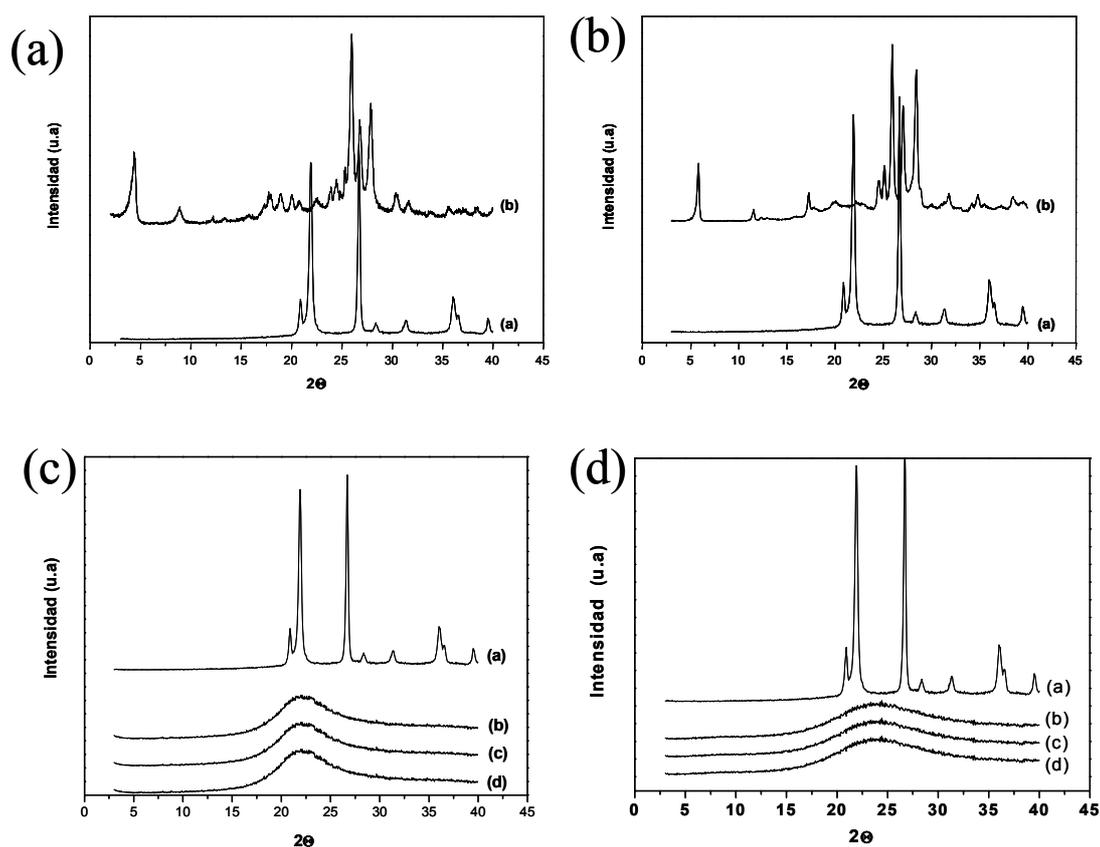


Figura 4.27. Diagrama de Rayos X de: **(a)** (a) KCoC calcinada a 540 °C y (b) KCoC de síntesis, **(b)** (a) MCoC calcinada a 540 °C y (b) MCoC de síntesis. Diagramas de Rayos X de muestras calcinadas a 540°C: **(c)** (a) MCo, (b) MAL, (c) MintCo y (d) MSi y **(d)** (a) KCo, (b) KAl, (c) KintCo y (d) KSi

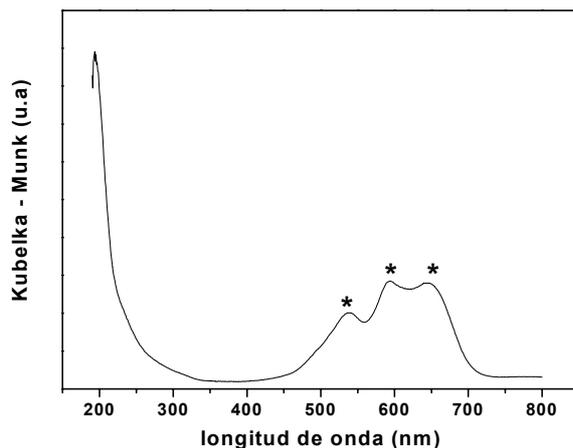
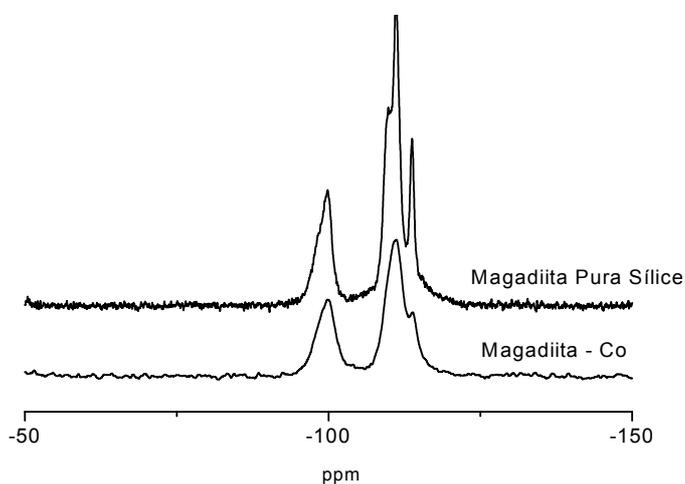


Figura 4.28. Espectro de UV - VIS RD de la muestra de Co - Magadiita calcinada a 540°C durante 10 horas.

Otras técnicas de caracterización.

En estudios previos de RMN en CoAPOs¹⁷⁻²² se observó que la presencia de cobalto en la estructura hacia disminuir o incluso desaparecer la señal de ³¹P debido a que la interacción hiperfina entre el fósforo y los electrones paramagnéticos del cobalto provocaban el desplazamiento y ensanchamiento de la señal de resonancia del fósforo. En trabajos posteriores²³ se estudió el mismo efecto en silicatos observándose las



mismas tendencias. El efecto de apantallamiento del cobalto paramagnético tiene lugar únicamente cuando el catión se encuentra incorporado en la red cristalina¹⁷⁻²³ por lo que ésta técnica podría confirmar la presencia de éste metal en la red de la Magadiita.

Figura 4.29. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹Si, de la Magadiita pura sílice y la Magadiita - Co.

Medidas cuantitativas, a peso de muestra conocido, permiten cuantificar y comparar las intensidades de la señal de ²⁹Si de las muestras. Comparando las intensidades de los espectros, I= 100 para la Magadiita pura sílice e I= 62 para la MCo (Figura 4.29)

normalizados a peso de muestra constante, se aprecia cómo la Magadiita conteniendo Co en la red, presenta un espectro de RMN - ^{29}Si muy similar al de la forma pura sílice, pero con una clara disminución de la intensidad de las señales lo que nos permite decir que efectivamente el Co^{+2} se encuentra en posiciones de red²³, confirmando los resultados de UV - Vis.

La Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), cuya señal corresponde a la energía de enlace de los electrones asociados al efecto fotoeléctrico (señal XPS), fue utilizada para estudiar la naturaleza de las especies cobalto en muestras de MCo y KCo previamente deshidratadas a 573K y vacío (10^{-6} mbar).

Los espectros XPS del Co2p de los distintos materiales se muestran en la Figura 4.30 y todos ellos presentan un doblete (2p3/2 y 2p1/2), debido al acoplamiento spin-órbita, con una separación de 16 eV característica de especies Co^{2+} ²⁴.

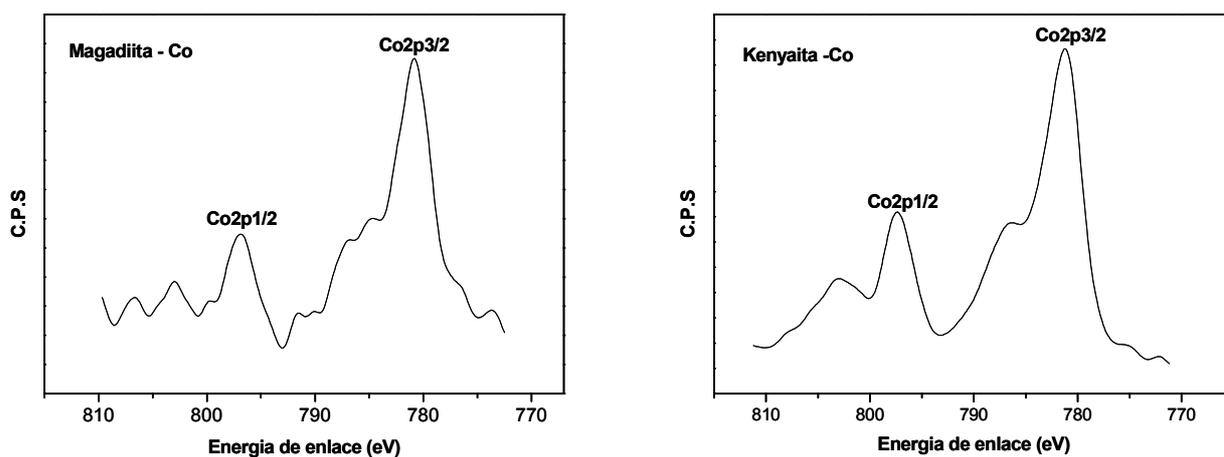


Figura 4.30. Espectros de XPS de la Magadiita y Kenyaita conteniendo Co.

La presencia, en cada una de las bandas del doblete, de una banda satélite a mayor energía de enlace se debe al proceso de relajación del átomo, asociado a un mecanismo de transferencia electrónica ligando-metal característico de especies Co^{2+} “high spin” ²⁴. La separación (ΔE_{sat}) y la relación de intensidades, I_{sat} (2p3/2) satélite/componente principal están relacionados con el número, la naturaleza y el tipo de enlace ligando-metal. En la Tabla 4.4 se incluyen estos valores, así como los de la energía de enlace (BE) y la separación entre el doblete (ΔE).

Co2p3/2				
<i>Muestra</i>	<i>Energía de enlace (BE) eV</i>	<i>FWHM eV</i>	ΔE_{SAT} eV	I_{SAT}
Magadiita - Co	780.6	3.3	3.2	1.39
Kenyaíta - Co	781.2	3.44	5	0.78
CoO	780.0	n.d	5.6	1.6

Tabla 4.4. Valores de BE, FWHM, I_{SAT} y ΔE_{SAT} de las muestras de MCo y KCo. Tomadas a 200°C y vacío.

A partir de los datos aportados en la Figura 4.30 y la Tabla 4.4 podemos decir que la energía de enlace (BE) del cobalto en la Kenyaíta y la Magadiíta (781.2 y 780.6 eV) son superiores a la del óxido CoO (780.0 eV), mientras que la relación de intensidades I_{sat} es inferior (0.8 para la Kenyaíta, 1.4 para la Magadiíta y 1.6 para el CoO). Es bien conocido²⁵ que la inclusión de heteroátomos dispersos en una matriz inorgánica provoca un aumento de la energía de enlace del metal, BE. Se han medido valores de 781.9 y 781.5 eV para aluminatos y silicatos de cobalto, respectivamente^{26,27}, atribuyendo estos valores a la alta dispersión de las especies Co^{2+} en posiciones de red. Podemos, por tanto, concluir que los altos valores de BE y bajos valores de I_{sat} encontrados para el cobalto en Kenyaíta y Magadiíta sugieren la presencia del metal altamente disperso en la red del silicato lo que implicaría su incorporación a la misma.

Como confirmación de los resultados obtenidos por XPS se realizó un estudio por espectroscopía Auger (AES). La posición de la señal Auger (energía cinética del electrón asociado al efecto Auger) y, en concreto, el valor del parámetro Auger " α ", son muy sensibles a las propiedades electrónicas del heteroátomo (estado de oxidación, coordinación, etc.), y a la naturaleza de los ligandos (número de ligandos, polarizabilidad, etc...). Según la literatura²⁷, las especies de cobalto de baja coordinación presentan valores de la señal Auger ($CoLM_{4,5}M_{4,5}$) más bajos, 766 eV, que los de alta coordinación, 779 eV. En los espectros Auger del cobalto de la Figura 4.31, se observa una única banda alrededor de 768 eV para la Kenyaíta, que correspondería a cobalto de baja coordinación (IV), mientras que la Magadiíta presenta, además, un hombro hacia 777 eV que correspondería a especies cobalto de alta coordinación, posiblemente octaédrica, sugiriendo la presencia de pequeñas cantidades de cobalto extrared.

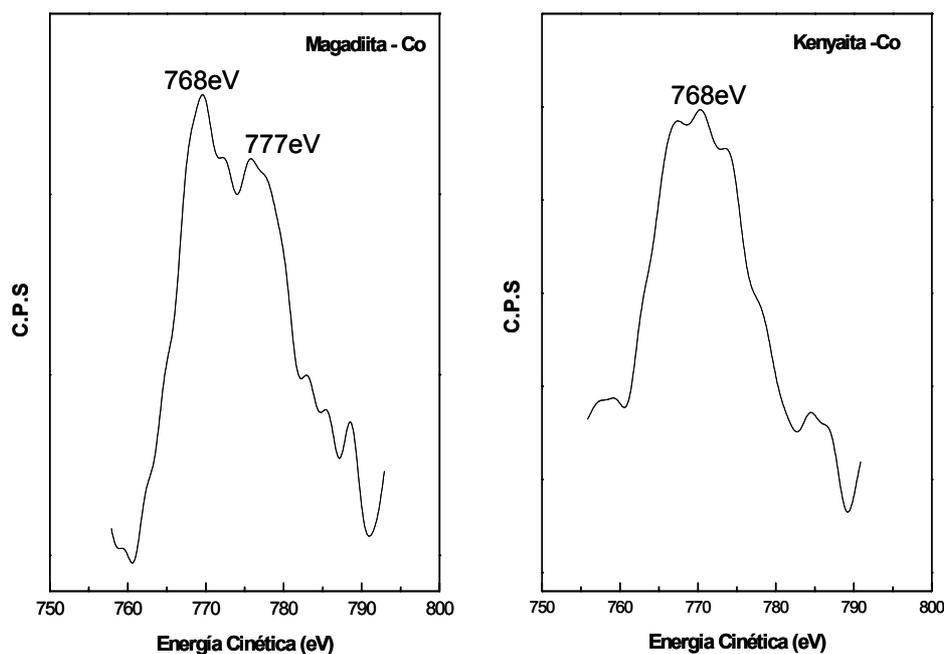


Figura 4.31. Espectros de Auger de la Magadiita y Kenyaite con Co.

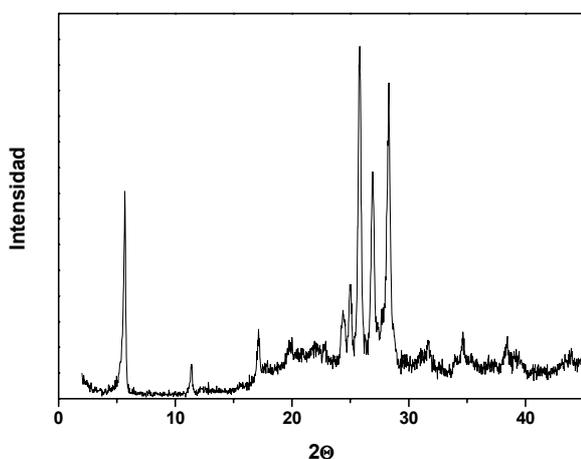
La menor energía cinética de la señal Auger unido a valores del parámetro Auger de 1552 eV para Kenyaite y Magadiita frente a los 1550 eV del CoO^{28} confirman la presencia, en ambas muestras, de cobalto altamente disperso y en coordinación tetraédrica aunque no se puede descartar la presencia de pequeñas cantidades de cobalto fuera de la red en la Magadiita.

En resumen, de los resultados de las medidas de XPS/Auger podemos concluir que el cobalto en Kenyaite y Magadiita se encuentra altamente disperso en la matriz inorgánica lo que implica, necesariamente, su presencia formando parte de la red del silicato en completo acuerdo con las conclusiones anteriores.

El conjunto de aportaciones de las distintas técnicas de caracterización, UV - Vis, RMN, XPS y Auger, han demostrado que el Co en Magadiita y Kenyaite no se encuentra como catión extrared intercambiado, ni impregnado, ni en forma de óxido, y todo parece indicar que se encuentra incorporado en la red del silicato.

Influencia del ADE en la incorporación de metales.

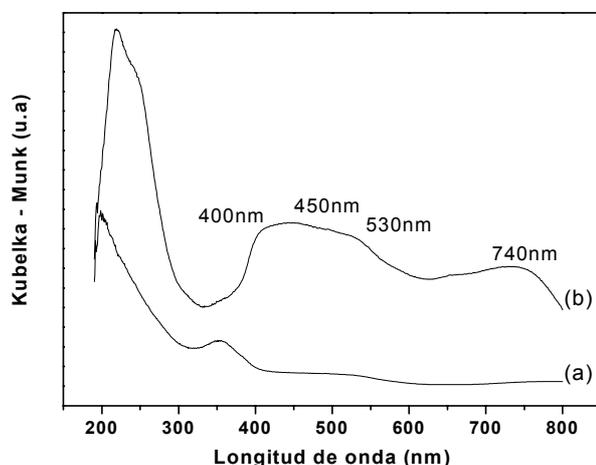
A continuación demostraremos que la incorporación del metal en la red del silicato necesita de la presencia de ADE para que sea efectiva. Para ello procederemos a sintetizar Magadiita - Co siguiendo el método estandar de preparación sin ADE de la Magadiita pura sílice, pero añadiendo cobalto en el gel de síntesis, con una relación molar Si/Co =100 (1% Co). Los resultados de análisis químico indican que el material final obtenido posee un porcentaje de Co de 0.7% en peso que corresponde a una relación molar en el material de Si/Co= 150, lo que nos indica que una parte del Co no se ha incorporado. El diagrama de Rayos X de la Magadiita - Co obtenida sin ADE se muestra en la Figura 4.32, indicando que se trata de un material perfectamente



crystalino, presentando todas las reflexiones correspondientes a la Magadiita y sin picos de difracción correspondientes a óxido de Co y/o la sal de Cobalto empleada como fuente de metal, lo que significa que el Co se encuentra altamente disperso en el sólido.

Figura 4.32. Diagrama de Rayos de X de una Magadiita - Co obtenida sin ADE.

Sin embargo, si comparamos los espectros de UV - Vis de la Magadiita - Co obtenida con y sin ADE (MCoC, MCoS), para una misma relación molar Si/Co=100 (Figura 4.33) observamos que en MCoS, se aprecian, además de la banda de



transferencia de carga $O^{2-} - Co^{+2}$ alrededor de 200 - 230 nm, una banda ~ 400 nm correspondiente a Co Oh en forma de CoO^{29} y una banda ancha ~ 450 - 530 nm que en la literatura se atribuye a Co^{+2} Oh fuera de red, como catión de intercambio²⁹⁻³¹.

Figura 4.33. Espectros UV-Vis DR de MCoC(a) y MCoS(b).

Además, la banda que aparece alrededor de 740 nm podría ser debida al óxido mixto Co_3O_4 ³²⁻³⁶ con bandas características alrededor de $\sim 428, 450, 525$ y 740 nm. Queda claro, observando ambos espectros, que la coordinación del Co, y por tanto la posición relativa de este en la red estructural de la Magadiita es diferente, indicando claramente que el Co en la MCoS se encuentra extrared formando óxidos u otro tipo de especies con coordinación octaédrica.

En la Figura 4.34 se compara el espectro de UV-Vis de la Magadiita - Co sin ADE con el del acetato de Co (fuente de Co en la síntesis) y la Magadiita impregnada con CoO. Observamos como las bandas de la MCoS coinciden con las del Acetato de Cobalto alrededor de 520 nm, asignado a la presencia de Co^{2+} Oh extrared^{29,30}, con lo que no podemos descartar la presencia de acetato de Cobalto en el material final y con las bandas que presenta la Magadiita impregnada con óxido de Cobalto.

Los resultados presentados indican claramente que la Magadiita - Co sintetizada en ausencia de ADE incorpora sólo una parte del cobalto introducido en el gel y que el metal se encuentra precipitado y disperso sobre los cristales de Magadiita formando óxidos y sales.

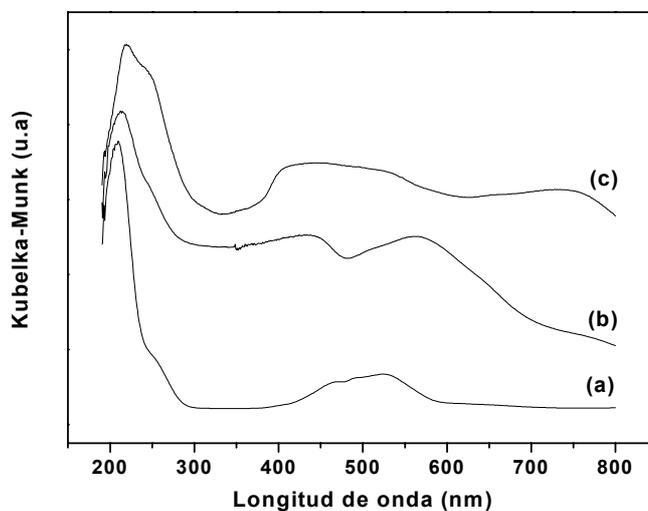


Figura 4.34. Espectros de UV - VIS DR de: (a) Acetato de Cobalto, (b) Magadiita - Co impregnada con CoO y (c) Magadiita - Co obtenida sin ADE.

A partir de estos resultados se puede especular sobre los efectos de la presencia de ADE orgánico en el gel de síntesis que harían factible la incorporación de metales en la red del silicato. La síntesis de un ácido silícico laminar en ausencia de ADE se asemeja a una precipitación casi instantánea y la presencia de ADE ralentiza la reacción. Por

otro lado, en el medio básico en que tiene lugar la reacción las sales metálicas tienden a precipitar hidróxidos del metal correspondiente, impidiendo la incorporación de éste en la red. El ADE orgánico podría acomplejar los cationes metálicos manteniéndolos disponibles para el proceso de cristalización del ácido silícico laminar. En efecto hay una relación directa entre la presencia de ADE y la incorporación de Co en la Magadiita. Mediante análisis termogravimétrico (Figura 4.35) y mediante análisis elemental y químico se observa como la cantidad de ADE incorporado en el material final está relacionada con la cantidad de cobalto presente en la Magadiita. A medida que la cantidad de Co es mayor, aumenta la cantidad de ADE incorporado, obteniendo una relación molar ADE/Co de ~ 1.33 -1.44. En cualquier caso es evidente que la presencia de ADE es imprescindible para la preparación de ácidos silícicos laminares con metales incorporados.

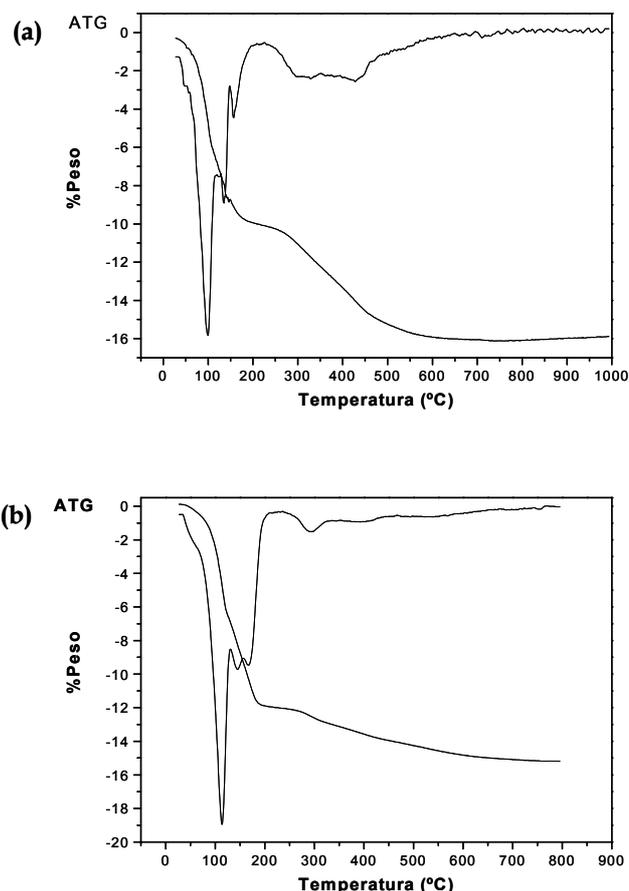


Figura 4.35. Análisis termogravimétrico de MCoC, con relación Si/Co=50 (a) y Si/Co=100 (b).

Todos los resultados obtenidos con la Magadiita cobalto son extrapolables a la Kenyaita y a los diferentes metales incorporados durante la realización de esta memoria.

Resumiendo, hemos obtenido mediante síntesis directa ácidos silícicos laminares, Kenyaita y Magadiita, conteniendo diferentes metales, Co, Ni, Cu, Mn, Ti..., en posiciones de red. La obtención de estos materiales con sustituciones isomórficas de metales de transición, abre un nuevo campo para la preparación de catalizadores redox teniendo en cuenta los tratamientos post - síntesis de pilarización y deslaminación, para aumentar la superficie específica.

Por último, este tipo de materiales nos permitirán desarrollar una nueva línea de síntesis de zeolitas con metales incorporados basada en el uso de los mismos como fuente de silicio y metal, simultáneamente.

2. TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS. MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE SUPERFICIE.

Una vez obtenidos los ácidos silícicos laminares Kenyaita y Magadiita, con diferentes sustituciones isomórficas, procederemos a modificarlos con el objetivo de aumentar su superficie externa y hacerlos, de esta forma, susceptibles de ser empleados como catalizadores en diferentes reacciones de interés, en función del catión que posean. La facilidad que presentan los materiales laminares a ser modificados mediante diferentes tratamientos post - síntesis se debe a su estructura constituida por repeticiones sucesivas de láminas individuales, dispuestas en planos paralelos a lo largo del eje c. Las láminas se encuentran débilmente unidas entre ellas mediante fuerzas de Van der Waals o por puentes de hidrógeno lo que permite su separación y con ella, la posibilidad de introducir pilares o deslaminar.

Para la obtención de la Kenyaita y Magadiita pilareada o deslaminada, el proceso de hinchamiento es el paso previo. Normalmente se emplea un alquilamonio de cadena larga como agente hinchante y el mas empleado es el hexadecyltrimetilammonium (CTMA⁺ OH⁻) aunque existen multitud de moléculas que son usadas con tal fin. En general se trata de moléculas de cadena larga ó voluminosa con un grupo amina en un extremo, como son la Tetrapropilamina, Tetrabutilamina, n - Hexilamina⁴⁰ o Dodecilamina³⁷⁻³⁹. En el caso de utilizar cationes alquilamonio el proceso es un intercambio del Na⁺ del silicato por el catión orgánico. Sin embargo, si utilizamos aminas tipo R - NH₂ debemos proceder previamente a la protonación de la amina, R - NH₃⁺, y posterior intercambio ó bien primero se intercambia el Na⁺ del silicato por H⁺, proceso muy simple y que se realiza como una valoración^{3,41-44} y, a continuación, al poner en contacto el ácido silícico con la amina neutra, esta se introduce en el espacio interlaminar protonandose. En cualquier caso el resultado final es el mismo: introducción de una molécula orgánica de cadena larga ó voluminosa que separa las láminas.

El proceso de hinchamiento puede ser seguido en todos los casos por difracción de Rayos X. Así, por ejemplo, cuando el agente hinchante empleado es $\text{CTMA}^+ - \text{OH}^-$, se observa un aumento de la distancia interlaminar aproximadamente de 2.07 nm a 3.61 nm ($\Delta=1.54\text{nm}$) para la Kenyaita (Figura 4.36) y de 1.55 nm a 3.21 nm ($\Delta=1.66\text{nm}$) para la Magadiita (Figura 4.37).

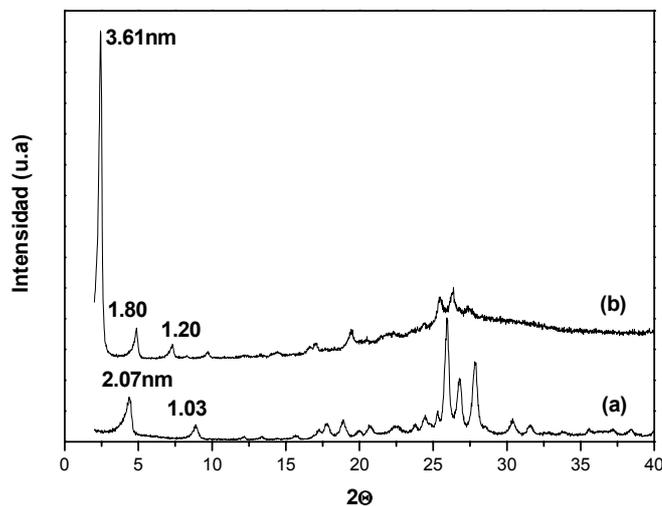


Figura 4.36. Diagrama de rayos X de la Kenyaita pura sílice. (a) Kenyaita pura sílice recién sintetizada, sin hinchar, (b) Kenyaita pura sílice hinchada con ($\text{CTMA}^+ \text{OH}^-$).

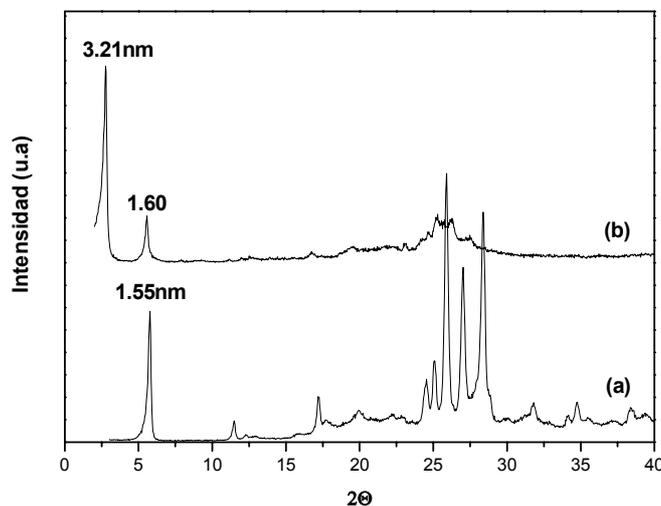


Figura 4.37. Diagrama de rayos X de muestras de Magadiita pura sílice. (a) Magadiita pura sílice de síntesis, sin hinchar (b) Magadiita pura sílice hinchada con ($\text{CTMA}^+ \text{OH}^-$).

Existen varios parámetros que pueden influir en el proceso de hinchamiento, tales como el tiempo de hinchamiento, el pH de la disolución hinchante y la concentración del agente hinchante. En primer lugar se estudió el grado de hinchamiento de la

Kenyaita en función del tiempo, manteniendo constantes el resto de las variables. Las relaciones en gramos de los diferentes geles es 1 gr de sólido:4 gr de H₂O: 20gr de CTMA - OH/Br :6 gr de TPA - OH/Br, las condiciones para todos los experimentos son un tratamiento a reflujo de 80 °C durante 1, 2, 5, 9 y 16 horas, este último es el tratamiento normal⁴⁵⁻⁴⁷. Como se puede observar mediante difracción de Rayos X (Figura 4.38) el proceso de hinchamiento se completa después de una hora de tratamiento, aumentando en todos los casos la distancia interlaminar de 2.07 a 3.61 nm. El estudio realizado para el ácido silícico laminar Kenyaita, puede extrapolarse a la Magadiita, ya que ambos materiales son idénticos estructuralmente, en éste caso el espaciado basal varía de 1.55 a 3.21 nm.

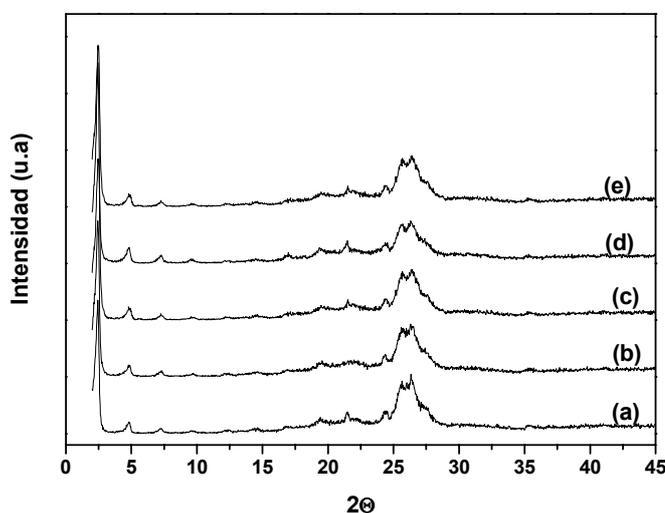


Figura 4.38. Difractogramas de Rayos X de diferentes muestras de Kenyaita hinchadas empleando reflujos a 80°C durante. (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 5 horas, (d) 9 horas y (e) 16 horas (tratamiento estándar).

Otro factor a tener en cuenta durante el proceso de hinchamiento es el pH, ya que en determinados casos cuando un laminar es tratado con CTMA⁺OH⁻ a temperatura relativamente altas, entre 90 - 95°C y a pH básico ~13, se puede producir la formación de materiales mesoporosos tipo MCM - 41⁴⁸. El estudio de la influencia del pH en el proceso de hinchamiento se llevo a cabo con el ácido silícico laminar Magadiita, ya que tal y como se ha dicho anteriormente, la lámina de la Magadiita es de menor espesor, teóricamente menos resistente que la de la Kenyaita y por ello con más tendencia a formar un material mesoporoso. Se realizaron tres experimentos, Tabla 4.5, uno de

ellos con las condiciones habituales y los otros variando la basicidad de los geles hinchantes.

Relaciones del gel hinchante para un gramo de Magadiita (en gramos)				
Experimento*	CTMA	H ₂ O	TPA	pH
1 (referencia)	20 CTMA-OH/Br 54%int	4	6 TPA-OH/Br 30%int	13.2
2	20 CTMA-Br 0.1 Molar	4	6 TPA-Br 0.1 Molar	10.6
3	20 CTMA-Br 0.1 Molar	4	-----	8

* Las condiciones de hinchamiento son iguales en todos los casos, 16 horas de reflujo a 80°C.

Tabla 4.5. Cantidades y condiciones empleadas en los diferentes experimentos de hinchado del ácido silícico laminar Magadiita.

Mediante difracción de Rayos X se observa que en todos los casos se obtiene Magadiita hinchada (Figura 4.39), pudiendo ver claramente en todas ellas el incremento de la distancia laminar de 1.55 a 3.21 nm. Estos resultados nos indican, por un lado que la Magadiita no tiene tendencia a transformarse en un material mesoporoso cuando está en condiciones extremas y, por otro lado, que es capaz de hincharse sin necesidad de emplear un medio excesivamente básico.

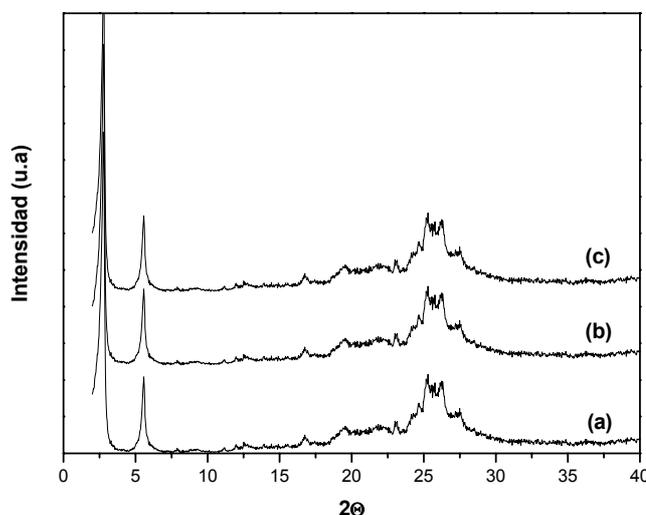


Figura 4.39. Difractogramas de Rayos X de Magadiitas hinchadas en diferentes condiciones de pH, según los experimentos expuestos en la Tabla 5, (a) experimento 1 de referencia, (b) experimento 2, (c) experimento 3.

Por último, se realizó un estudio sobre cómo influye, en el grado de hinchamiento de los ácidos silícicos, la concentración del agente hinchante. Para ello se efectuaron varios experimentos manteniendo constantes todos los parámetros y variando únicamente la cantidad del agente hinchante. En la Tabla 4.6 se muestran las diferentes Kenyaitas hinchadas variando la cantidad de CTMA - OH⁻ en el gel de hinchamiento y en la

Figura 4.40 se muestran los difractogramas de cada una de ellas, observándose que el hinchamiento se produce de manera similar, independientemente de la concentración de CTMA - OH-, siempre tomando como referencia el tratamiento habitual de hinchamiento⁴⁹.

Relaciones del gel hinchante para un gramo de Kenyaita (en gramos)				
<i>Experimento*</i>	<i>CTMA</i>	<i>H₂O</i>	<i>TPA</i>	<i>pH</i>
1 (standar)	20CTMA-OH-/Br- 54%int	4	6 TPA-OH-/Br- 30%int	13.2
2 (HDC1)	16CTMA-OH-/Br- 54%int	4	6 TPA-OH-/Br- 30%int	13.16
3(HDC2)	12CTMA-OH-/Br- 54%int	4	6 TPA-OH-/Br- 30%int	12.93
4(HDC3)	6 CTMA-OH-/Br- 54%int	4	6 TPA-OH-/Br- 30%int	12.56
5(HDC4)	2 CTMA-OH-/Br- 54%int	4	6 TPA-OH-/Br- 30%int	12.45

*Las condiciones de hinchamiento son iguales en todos los casos, 16 horas de reflujo a 80°C.

Tabla 4.6. Cantidades de agente hinchante empleadas en el estudio del grado de hinchamiento de la Kenyaita en función de la concentración de CTMA - OH-.

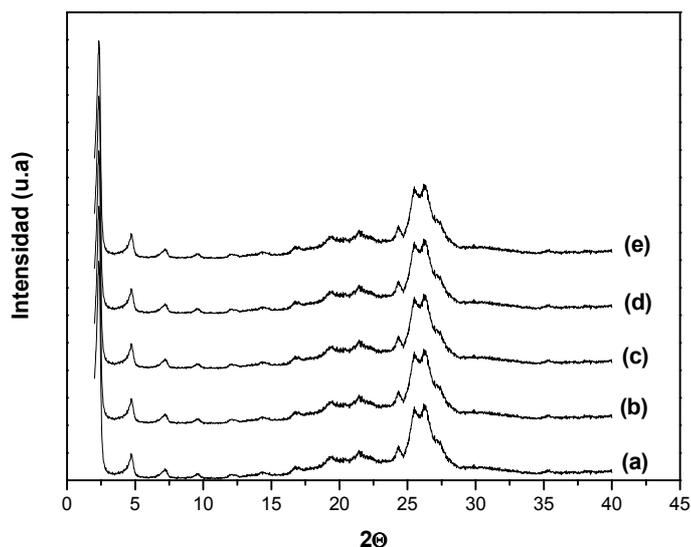


Figura 4.40. Difractogramas de Rayos X de las diferentes Kenyaitas hinchadas con diferentes cantidades de CTMA. (a) Experimento estándar, (b) Experimento 2, (c) Experimento 3, (d) Experimento 4, (e) Experimento 5.

A partir de los resultados obtenidos podemos concluir que el proceso de hinchamiento en los ácidos silícicos Kenyaita y Magadiita se da satisfactoriamente en todos los casos, sin observar grandes influencias en el proceso debidas a variaciones de pH, tiempo de hinchamiento o temperatura, y lo que es más importante, sin la formación de mesoporosos tipo MCM-41.

El paso siguiente es aumentar el área del material mediante diferentes procesos, bien sea por intercalación de pilares de sílice entre las láminas, creando mesoporosidad o bien mediante la separación completa de las láminas, deslaminación del material, haciendo que prácticamente todo el área de la Magadiita y Kenyaita sea externa y accesible.

Pilarización de los Ácidos Silícicos.

La Kenyaita y Magadiita pilareadas se obtienen mediante la intercalación, entre las láminas de los materiales previamente hinchados, de pilares de sílice (SiO_2), aumentando de esta forma el área superficial de los ácidos silícicos laminares Kenyaita y Magadiita. El proceso experimental para su preparación se ha descrito en el apartado 3.2 del capítulo 3, mostrándose en la Figura 4.41 un esquema ilustrativo del procedimiento seguido para la Kenyaita (éste esquema es idéntico para la Magadiita)

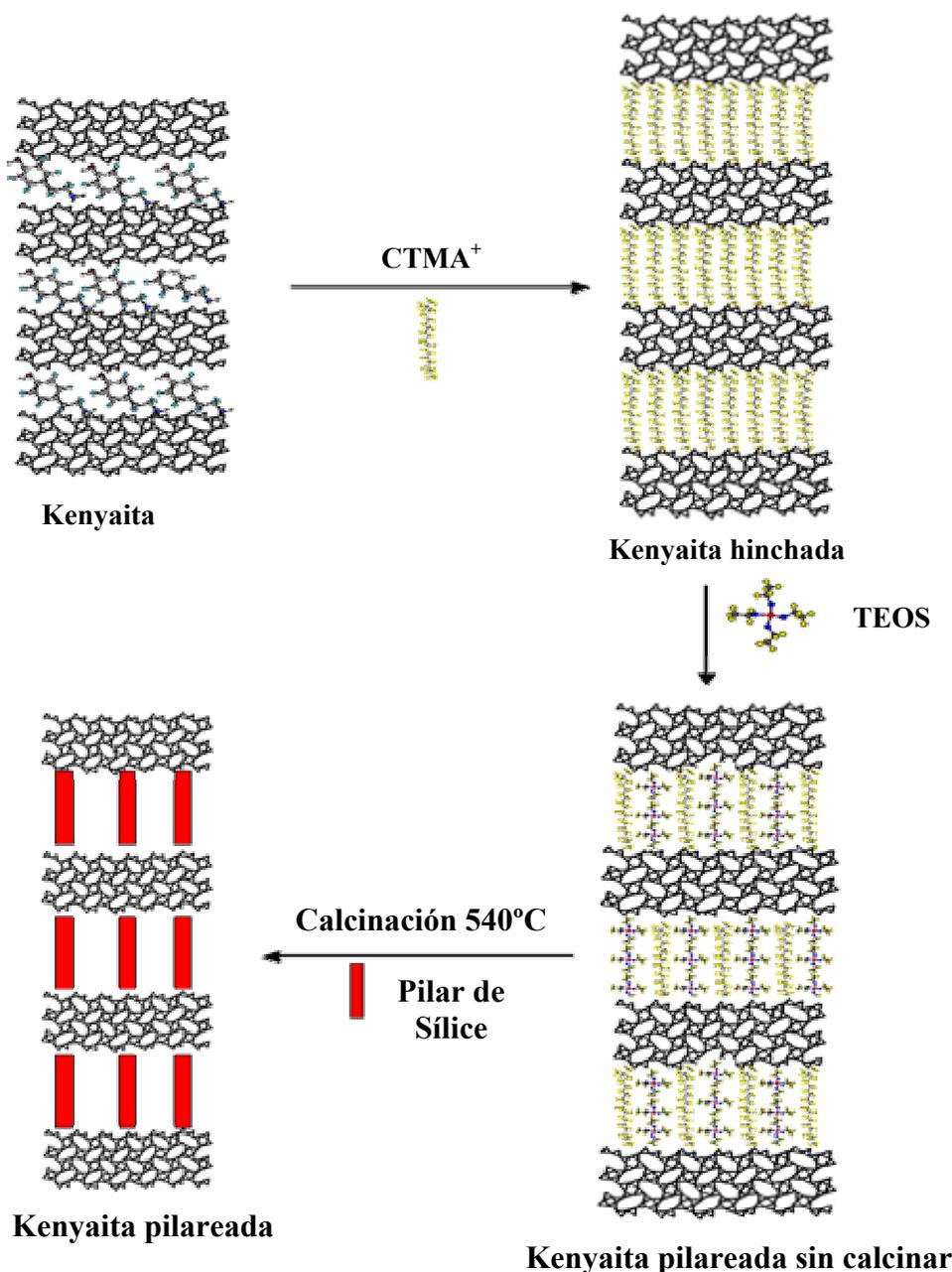


Figura 4.41. Esquema ilustrativo de la preparación de la Kenyaita pilareada.

Los ácidos silícicos poseen grupos OH y O⁻ en la superficie externa de cada lámina donde se sitúan las moléculas de ADE en forma neutra o protonada. Si estos ácidos silícicos son intercambiados en condiciones apropiadas con cetiltrimetilamonio (CTMA⁺), las moléculas de ADE interlaminares son sustituidas por las del surfactante, obteniéndose la Kenyaita y Magadiita hinchadas. Cuando estos materiales hinchados son tratados con tetraetilortosilicato (TEOS), se produce la intercalación, a modo de pilares⁵⁰, de estas moléculas en el espacio libre entre las láminas, dando lugar, con la posterior hidrólisis, calcinación y consiguiente eliminación de la materia orgánica, a los materiales pilareados.

La Kenyaita y Magadiita pilareadas están constituidas por láminas de ~ 1.50 nm⁷ y de ~ 0.95 nm⁷ de espesor respectivamente, separadas unas de otras por pilares de sílice, formándose un sistema de canales mesoporosos entre las láminas y los pilares⁵¹. En la Figura 4.42 se muestra un esquema de la Kenyaita y Magadiita pilareadas.

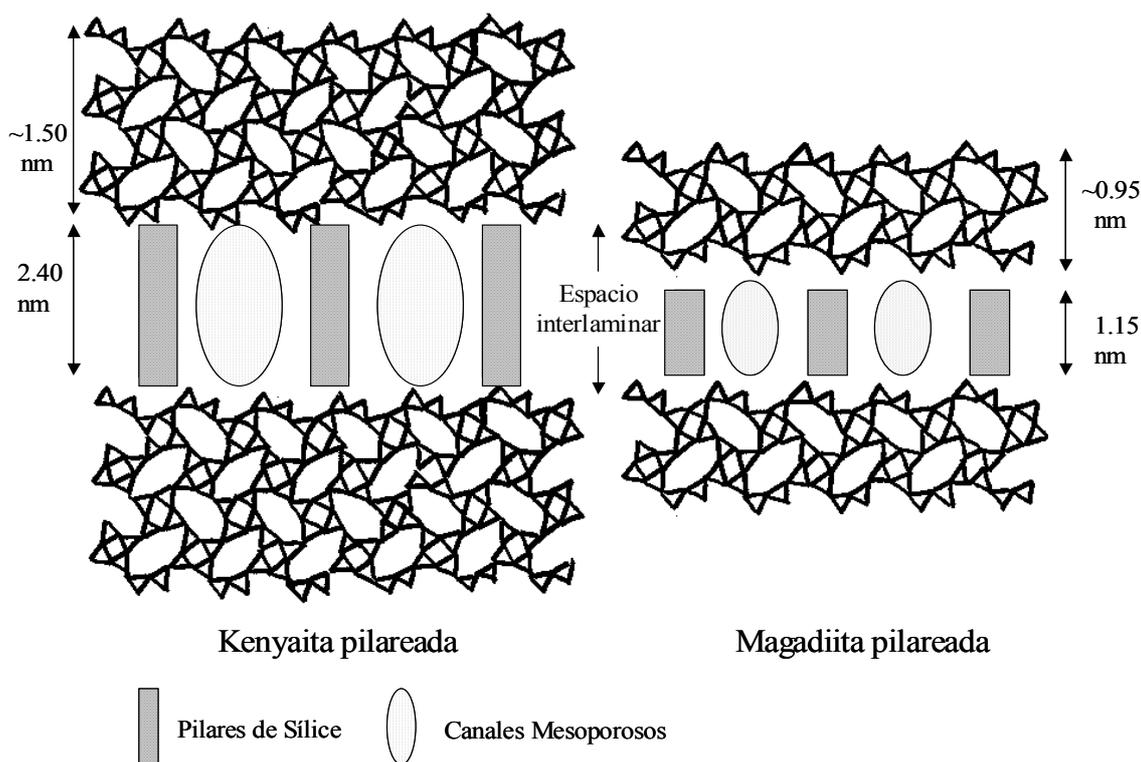


Figura 4.42. Esquema ilustrativo de las estructuras de Kenyaita y Magadiita pilareadas.

Los difractogramas de Rayos X mostrados en la Figura 4.43 y 4.44, corresponden a los diferentes materiales obtenidos en el proceso de pilarización a partir de la Kenyaita y Magadiita recién sintetizadas.

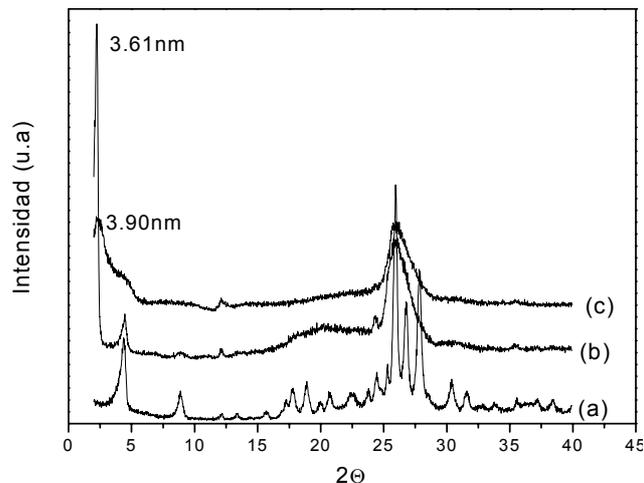


Figura 4.43. Difractogramas de Rayos X: (a) Kenyaita, (b) Kenyaita hinchada, (c) Kenyaita pilareada

Cuando se intercambia el ADE por un agente hinchante, como $\text{CTMA}^+ \text{Br}^- / \text{OH}^-$, se forma la Kenyaita hinchada con una distancia interplanar de 3.61 nm correspondiente a un aumento de ~ 2.11 nm respecto al espesor de las láminas, de acuerdo con el tamaño de la molécula del CTMA^+ (2.19 nm). Al tratar el precursor hinchado con TEOS^{52} , para llevar a cabo la pilarización, el producto final, tras la hidrólisis y calcinación, presenta un espaciado basal de 3.90 nm, lo que significa que los pilares formados tienen ~ 2.40 nm de altura. El difractograma de la Kenyaita pilareada indica que se trata de un material parcialmente desordenado y de baja cristalinidad.

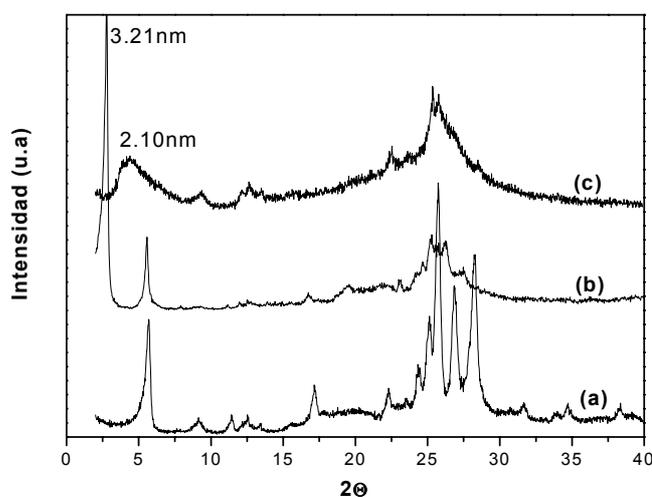


Figura 4.44. Difractogramas de Rayos X: (a) Magadiita, (b) Magadiita hinchada, (c) Magadiita pilareada.

En la Kenyaita la posición de la reflexión (001) indica que el espaciado basal es 2.07 nm, correspondiendo a ~ 1.50 nm del espesor de cada lámina más ~ 0.57 nm del espacio ocupado por la molécula de ADE.

En el caso de la Magadiita, la posición de la reflexión (001) indica que el espaciado basal de la Magadiita es 1.55 nm, correspondiendo a ~ 0.95 nm del espesor de cada lámina más ~ 0.60 nm del espacio ocupado por la molécula de ADE, el mismo aproximadamente, que en la Kenyaita.

Cuando se intercambia el ADE por un agente hinchante, como CTMA⁺ Br⁻ /OH⁻, se forma la Magadiita hinchada con una distancia interplanar de 3.21 nm correspondiente a un aumento de ~ 2.26nm respecto al espesor de las láminas, ajustándose al tamaño de la molécula del CTMA⁺ (2.19 nm). Al tratar el precursor hinchado con TEOS⁵² para llevar a cabo la pilarización, el producto final, tras la hidrólisis y calcinación presenta un espaciado basal de 2.10 nm, lo que significa que los pilares formados tienen ~1.15 nm de altura. El difractograma de la Magadiita pilareada indica que se trata de un material parcialmente desordenado y de baja cristalinidad.

Las isothermas de adsorción de N₂ de los materiales originales y pilareados se comparan en la Figura 4.45. Las isothermas de los laminares pilareados corresponden a sistemas mesoporosos con cambios de pendiente en valores de P/P₀ de 0.1 - 0.2 en la Magadiita y de 0.2 - 0.3 en la Kenyaita. La Tabla 4.7 presenta los valores de superficie específica y volumen de poro correspondientes a los distintos materiales. A resaltar las variaciones de área BET en Magadiita (de 27 a 716 m²g⁻¹) y Kenyaita (de 30 a 755 m²g⁻¹) debidas a la pilarización.

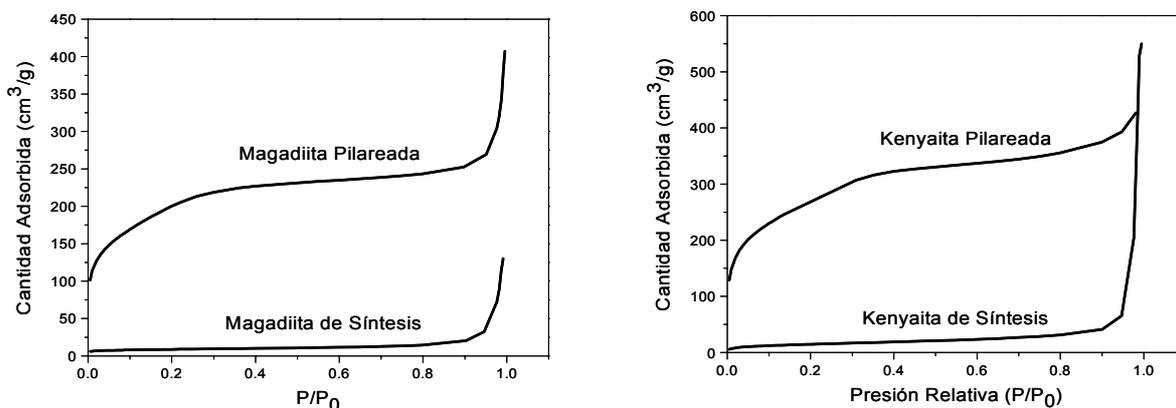


Figura 4.45. Isothermas de adsorción de N₂ de las muestras de Kenyaita y Magadiita de síntesis y para sus respectivas pilareadas

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{EXT} (m ² g ⁻¹)	S _{MESO} (m ² g ⁻¹)	S _{MICRO} (m ² g ⁻¹)	V _{TOTAL} (cm ³ g ⁻¹)	V _{MICRO} (cm ³ g ⁻¹)	V _{MESO} (cm ³ g ⁻¹)
Kenyaita	30	17	9	<4	0.25	0.006	0.04
Kenyaita pilareada	760	324	436	n.d	0.61	n.d	0.31
Magadiita	27	16	10	<5	0.25	0.007	0.03
Magadiita pilareada	726	306	420	n.d	0.62	n.d	0.20

Tabla 4.7. Superficie específica y volumen de poro calculado para muestras de Kenyaita y Magadiita de síntesis y pilareadas.

La aplicación de la ecuación de Howart - Kawazoe⁵³ a las isotermas de adsorción de Ar permite determinar el tamaño de poro. La Figura 4.46 indica que la Magadiita pilareada posee mesoporos de ~ 2 nm mientras que la Kenyaita pilareada da lugar a la formación de poros mayores de ~ 3 nm de acuerdo con las diferencias de espaciado basal detectadas en las Figuras 4.43 y 4.44.

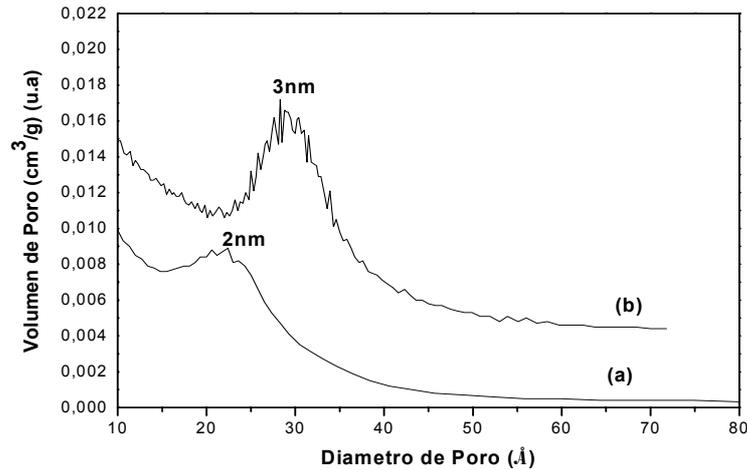


Figura 4.46. Diámetro de poro calculado por el método de Horvath - Kawazoe de las muestras de (a) Magadiita pilareada y (b) Kenyaita pilareada.

Estudio del proceso de Pilarización.

Con el objetivo de optimizar el proceso de Pilarización, se llevaron a cabo una serie de experimentos variando la cantidad de agente pilareante (TEOS), para tratar de encontrar las relaciones óptimas que producen un material homogéneamente pilareado y con la máxima área mesoporosa.

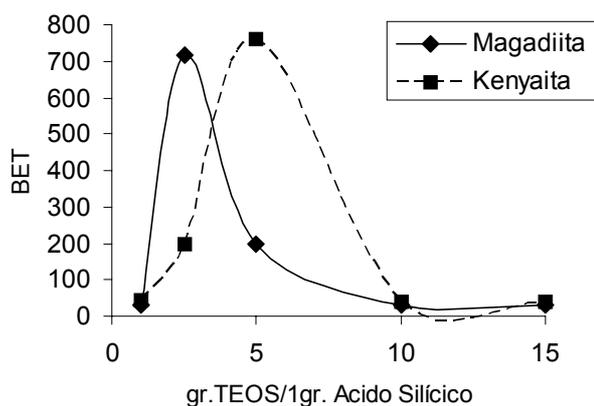
El estudio de optimización del proceso se llevó a cabo siguiendo el método de preparación descrito en el capítulo anterior (apartado 3.2).

Material	Etapas de hinchamiento	Etapas de Pilarización	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
KP - 1	1gr Kenyaita:4 gr H ₂ O:20grCTMA-OH:6gr TPA-OH	1gr kenyaita hinchada:15 gr TEOS	39
KP - 2	1gr Kenyaita:4 gr H ₂ O:20grCTMA-OH:6gr TPA-OH	1gr kenyaita hinchada:10 gr TEOS	40
KP - 3	1gr Kenyaita:4 gr H ₂ O:20grCTMA-OH:6gr TPA-OH	1gr kenyaita hinchada:5 gr TEOS	760
KP - 4	1gr Kenyaita:4 gr H ₂ O:20grCTMA-OH:6gr TPA-OH	1gr kenyaita hinchada:2.5 gr TEOS	200
KP - 5	1gr Kenyaita:4 gr H ₂ O:20grCTMA-OH:6gr TPA-OH	1gr kenyaita hinchada:1 gr TEOS	42
MP - 1	1gr Magadiita:4 gr H ₂ O:20grCTMA-OH:6gr TPA-OH	1 gr Magadiita hinchada: 15 gr TEOS	30
MP - 2	1gr Magadiita:4 gr H ₂ O:20grCTMA-OH:6gr TPA-OH	1 gr Magadiita hinchada: 10 gr TEOS	30
MP - 3	1gr Magadiita:4 gr H ₂ O:20grCTMA-OH:6gr TPA-OH	1 gr Magadiita hinchada: 5 gr TEOS	200
MP - 4	1gr Magadiita:4 gr H ₂ O:20grCTMA-OH:6gr TPA-OH	1 gr Magadiita hinchada: 2.5 gr TEOS	716
MP - 5	1gr Magadiita:4 gr H ₂ O:20grCTMA-OH:6gr TPA-OH	1 gr Magadiita hinchada: 1 gr TEOS	30

KP=Kenyaita Pilareada, MP= Magadiita Pilareada

Tabla 4.8. Datos de las diferentes relaciones en peso empleadas en el estudio de pilarización de los ácidos silícicos laminares Kenyaita y Magadiita.

De la representación gráfica de los datos de la Tabla 4.8, se deduce que la relación en



peso silicato/TEOS en la etapa de pilarización es muy importante para el resultado final. Así, según estos resultados (Figura 4.47), la relación que da lugar a materiales con mayor área es para la Kenyaita 1:5 y para la Magadiita 1:2.5.

Figura 4.47. Representación gráfica de la superficie específica frente a la cantidad de TEOS usada en el proceso de pilarización.

En los casos en que la cantidad de TEOS es mayor, se produce, una “pilarización excesiva”, es decir, la concentración de TEOS existente en el medio es demasiado elevada, produciéndose una incorporación masiva de éste, llenando prácticamente todo el espacio interlaminar. Aunque el material se ha pilareado, tal y como se puede observar mediante Difracción de Rayos X en la Figura 4.48, no se obtienen superficies elevadas porque todo el espacio interlaminar esta ocupado por sílice. Sin embargo, a medida que disminuimos la cantidad de TEOS en el medio se observa como aumenta el área del material, pasando de valores de 30-40 m²g⁻¹, a mas de 700 m²g⁻¹ y creando mesoporosidad en la Kenyaita y la Magadiita. Si disminuimos aún mas la cantidad de agente pilareante, lo que ocurre es que no hay suficiente cantidad de TEOS para mantener separadas y estables las láminas obteniendo materiales con áreas superficiales muy inferiores.

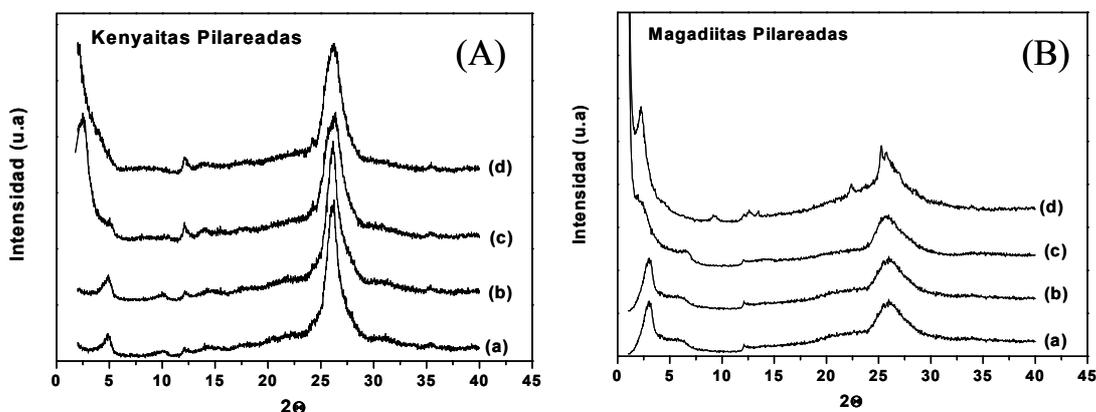


Figura 4.48. Diagramas de rayos X de: (A) Kenyaitas pilareadas con diferentes relaciones en peso de sólido: TEOS (a) KP-1, (b) KP - 2, (c) KP-3 y (d) KP - 4 y (B) Magadiitas pilareadas con diferentes relaciones en peso de sólido:TEOS (a) MP-1, (b) MP - 2, (c) MP-3 y (d) MP - 4

En la Figura 4.49 se muestra un esquema de lo que suponemos que ocurre en los diferentes casos de pilarización, en función de la cantidad de TEOS usada y de los valores de área y del espaciado interlaminar obtenidos.

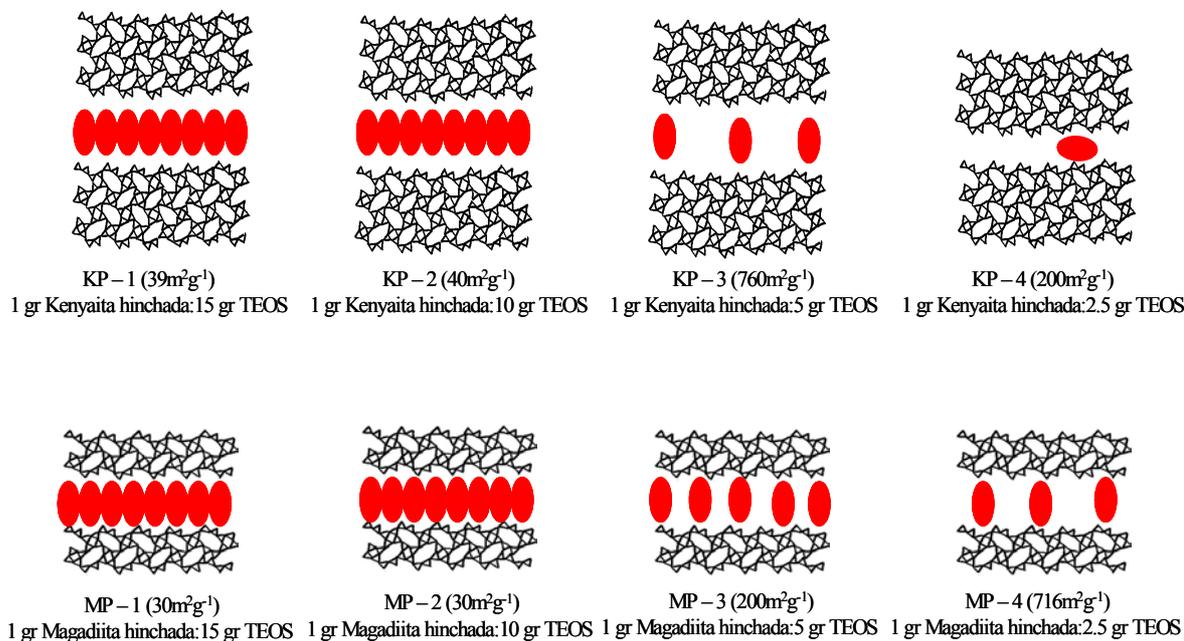
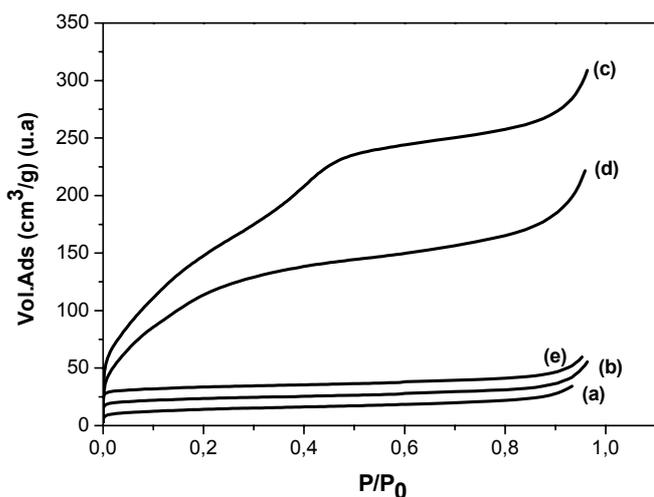


Figura 4.49. Esquema ilustrativo de los diferentes casos de Pilarización en función de la cantidad de TEOS empleada.

La Figura 4.50 incluye las isothermas de adsorción de Ar de las diferentes muestras. Los resultados indican que las Kenyaitas KP - 1 y 2 no poseen apenas porosidad. Sin



embargo, la muestra KP - 3 presenta una isoterma típica de un material mesoporoso, con un cambio pronunciado de pendiente para presiones relativas p/p_0 entre 0.3 y 0.4, característica de un material pilareado⁵⁴.

Figura 4.50. Isothermas de Adsorción de Ar de Kenyaitas pilareadas

- (a) 1gr sólido: 15 TEOS, KP-1, (b) 1gr sólido: 10 TEOS, KP-2,
- (c) 1gr sólido: 5 TEOS, KP-3, (d) 1gr sólido: 2.5 TEOS, KP-4
- y (e) 1gr sólido: 1 TEOS, KP-5.

La aplicación de la ecuación de Howarth - Kawazoe⁵³ a las isotermas de adsorción de Ar permite determinar que la Kenyaita pilareada KP - 3 posee mesoporos de ~3nm de diámetro correspondientes a los huecos entre pilares (Figura 4.51).

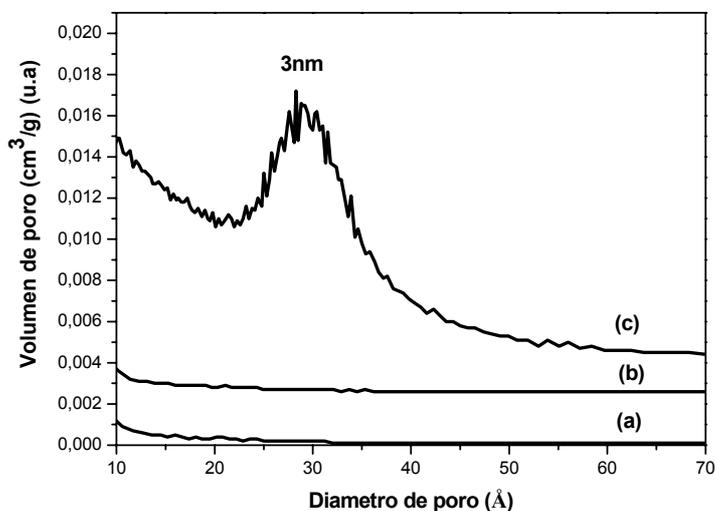


Figura 4.51. Distribución del tamaño de poro obtenida con la ecuación de Horvath-Kawazoe para las muestras de Kenyaita pilareadas con las relaciones en peso. (a) KP-1, (b) KP-2, (c) KP-3.

Resultados similares se obtuvieron con las Magadiitas pilareadas (Figura 4.52): a medida que la cantidad de TEOS disminuye, aumenta la adsorción de N₂, hasta obtener una Magadiita pilareada con áreas de ~ 700 m²g⁻¹, muestra MP-4, con la isoterma típica de un material mesoporoso y un salto pronunciado para una presión relativa, p/p_0 entre 0.2 - 0.3.

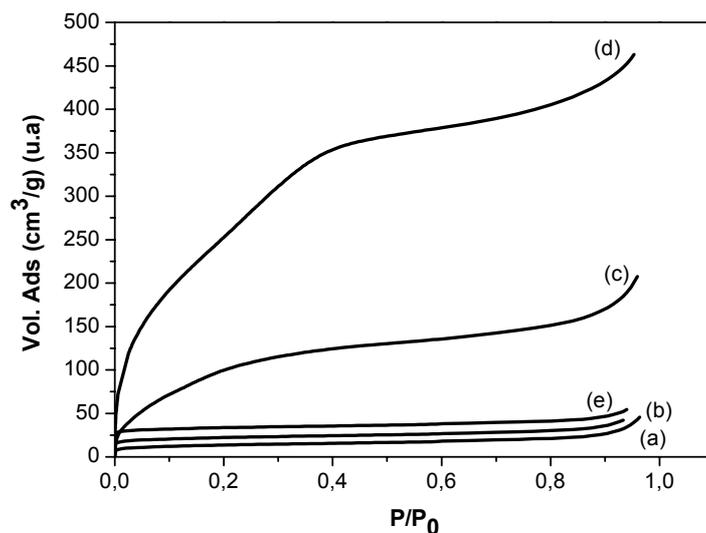


Figura 4.52. Isotermas de Adsorción de Ar de las Magadiitas pilareadas con diferentes cantidades de TEOS. (a) 1gr sólido:15 TEOS, MP-1, (b) 1gr sólido:10 TEOS, MP-2, (c) 1gr sólido: 5 TEOS, MP-3, (d) 1gr sólido:2.5 TEOS, MP-4 y (e) 1gr sólido:1 TEOS, MP-5.

La aplicación de la ecuación de Howarth - Kawazoe (Figura 4.53) permite determinar un poro medio de 2.3 nm para la Magadiita pilareada, algo inferior al obtenido en las Kenyaitas. Es curioso el resultado de la muestra MP - 3 que con $\sim 200\text{m}^2\text{g}^{-1}$ de área BET muestra dos máximos correspondientes a mesoporos de ~ 2.2 y 1.4 nm indicando probablemente un exceso de pilares en una parte del material que reduce el tamaño del poro.

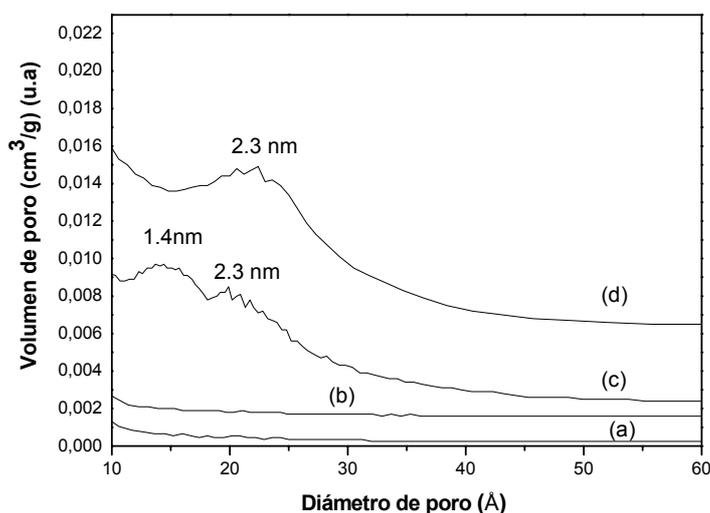


Figura 4.53. Distribución del tamaño de poro obtenido con la ecuación de Horvath-Kawazoe de las muestras de Magadiitas pilareadas con las relaciones en peso. (a) MP-1, (b) MP-2, (c) MP-3, (d) MP-4.

De los resultados presentados en este apartado se puede concluir que, en el proceso de pilarización, el factor de mayor importancia es la cantidad de TEOS utilizada. Así, cantidades pequeñas de sílice no permiten la pilarización (KP-5, MP-5); si aumentamos las cantidades de TEOS obtenemos materiales intermedios con poros de tamaño medio e incluso mezclas con poros de distinto tamaño (MP-3, KP-4). Finalmente, en todos los casos existe una relación óptima laminar/TEOS (MP-4, KP-3) y cuando se sobrepasa bloqueamos el espacio interlaminar obteniéndose materiales con áreas de $30\text{-}40\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

La acidez de las muestras pilareadas de Kenyaita y Magadiita que contienen Aluminio en posiciones de red fue determinada por adsorción de piridina. La Tabla 4.9 presenta las cantidades de piridina que se adsorben en los centros Lewis y Brönsted a diferentes temperaturas.

Tras la pilarización se aumenta considerablemente la superficie accesible de los ácidos silícicos laminares; hay que recordar que tanto la Kenyaita como la Magadiita de síntesis conteniendo Al presentan una superficie específica muy baja y, por lo tanto, una acidez muy débil, debido a su estructura formada por láminas con canales de 8 que dejan la superficie activa inaccesible. Por otro lado, el proceso de pilarización produce un bloqueo parcial de los centros ácidos producidos por la presencia de pilares. Por tanto, la mayor accesibilidad lograda tras la pilarización³⁹ no hace que todos los centros sean aprovechables, ya que, en parte, se encuentran apantallados e inaccesibles. Aun así, la acidez de la Magadiita y Kenyaita pilareadas aumenta considerablemente respecto a los materiales de partida.

Muestra	Acidez ($\mu\text{molPy g}^{-1}$)					
	150°C		250°C		350°C	
	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted
Kenyaita	<2	2	<2	<2	<2	<2
KP	4	14.4	3.3	13	3	7.5
Magadiita	<2	2	<2	<2	<2	<2
MP	11	7	10	6	6.3	2.3

KP: kenyaita pilareada, MP: Magadiita pilareada.

Tabla 4.9. Cantidades de piridina adsorbida ($\mu\text{molPy g}^{-1}$ muestra) en los centros ácidos Lewis y Brönsted a diferentes temperaturas de las muestras de Kenyaita y Magadiita originales y pilareadas con relación molar Si/Al=50.

El mismo procedimiento de pilarización se aplicó a los materiales con metales de transición incorporados. El proceso no modificó las características iniciales, sólo se observó un ligero aumento de la relación Si/M^{tn} debido a la incorporación de los pilares de sílice. En la Tabla 4.10 se resumen los resultados analíticos de los distintos materiales pilareados.

Muestra	(Si/Metal) síntesis	(Si/Metal) pilareado	S _{BET} (m ² /g)
Kenyaíta pura sílice	----	----	1000
Kenyaíta - Al	50	58	600
Kenyaíta - Co	28	30	740
Kenyaíta - Cu	27	50	640
Kenyaíta - Ti	62	76	600
Magadiíta pura sílice	----	----	550
Magadiíta - Al	50	108	690
Magadiíta - Co	50	62	560
Magadiíta - Ni	50	60	580
Magadiíta - Cr	100	200	500
Magadiíta - Cr/Co	100	200	540

Tabla 4.10. S_{BET} y análisis químicos para diferentes Kenyaítas y Magadiítas pilareadas conteniendo diferentes metales.

En la Figura 4.54 se comparan los espectros UV - Vis de las muestras Magadiíta - Co y Kenyaíta - Co antes (a) y después (b) de pilarear. Podemos observar que los espectros son muy similares concluyendo, por lo tanto, que el proceso de pilareado no provoca cambios en la localización y coordinación del Cobalto en la red de los silicatos

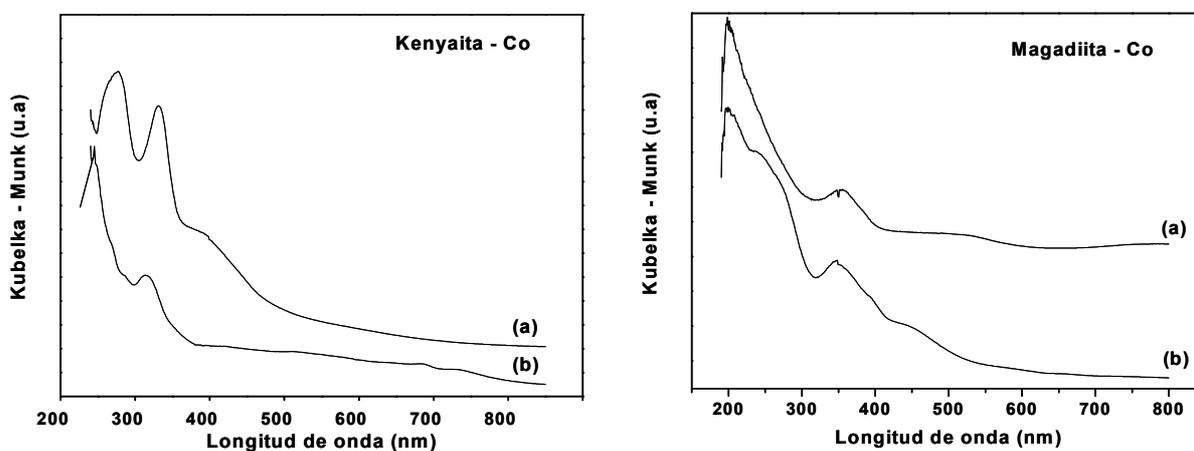


Figura 4.54. Espectro UV - VIS DR de muestras de Kenyaíta - Co y Magadiíta - Co conteniendo Co, (a) antes y (b) después de pilarear.

A partir de los resultados obtenidos, para las Kenyaítas y Magadiítas conteniendo principalmente Co y otros metales de transición, así como Aluminio, observamos que el proceso de pilarización genera una estructura esencialmente mesoporosa, creando unos materiales formados por laminas separadas mediante pilares que dan lugar a la

formación de mesoporos en un amplio rango entre 2 y 3.5 nm de diámetro. De esta forma, la Kenyaita y Magadiita pilareadas pueden ser empleadas como catalizadores en diversos procesos de reacción, en los que sea necesaria acidez o centros redox y una selectividad a moléculas de reactivo/producto de tamaño medio, ya que para moléculas excesivamente grandes se necesitan catalizadores con toda la superficie externa accesible ó, lo que es lo mismo, materiales deslaminados.

Deslaminación de Ácidos Silícicos.

El segundo proceso post - síntesis ideado para la mejora de las propiedades de superficie de los ácidos silícicos laminares es la DESLAMINACIÓN. El procedimiento empleado ha sido descrito con todo detalle en Capítulo 3, apartado 3.3 y consiste, básicamente, en hinchar el material para, a continuación, aplicarle un tratamiento de ultrasonidos que disperse las láminas individuales. Tras un proceso de calcinación, que sirve para la eliminación de toda la materia orgánica, se obtiene un producto final deslaminado, de alta superficie específica, compuesto por láminas individuales desordenadas a modo de “castillo de naipes”. En algunos casos, una parte de las láminas permanecen más o menos ordenadas, constituyendo agrupaciones de láminas que, después de la calcinación, condensan, dando lugar a pequeños cristales mezclados con láminas completamente desordenadas.

Este procedimiento ha resultado efectivo en el caso de la Magadiita, obteniéndose un material, UVL-1 (Universidad politécnica de Valencia Laminar - 1), con las propiedades previstas. Sin embargo, en el caso de la Kenyaita, el proceso a resultado totalmente ineficaz por lo que, a partir de ahora, el estudio se centrará en los resultados obtenidos con la Magadiita de relación Si/Al=50.

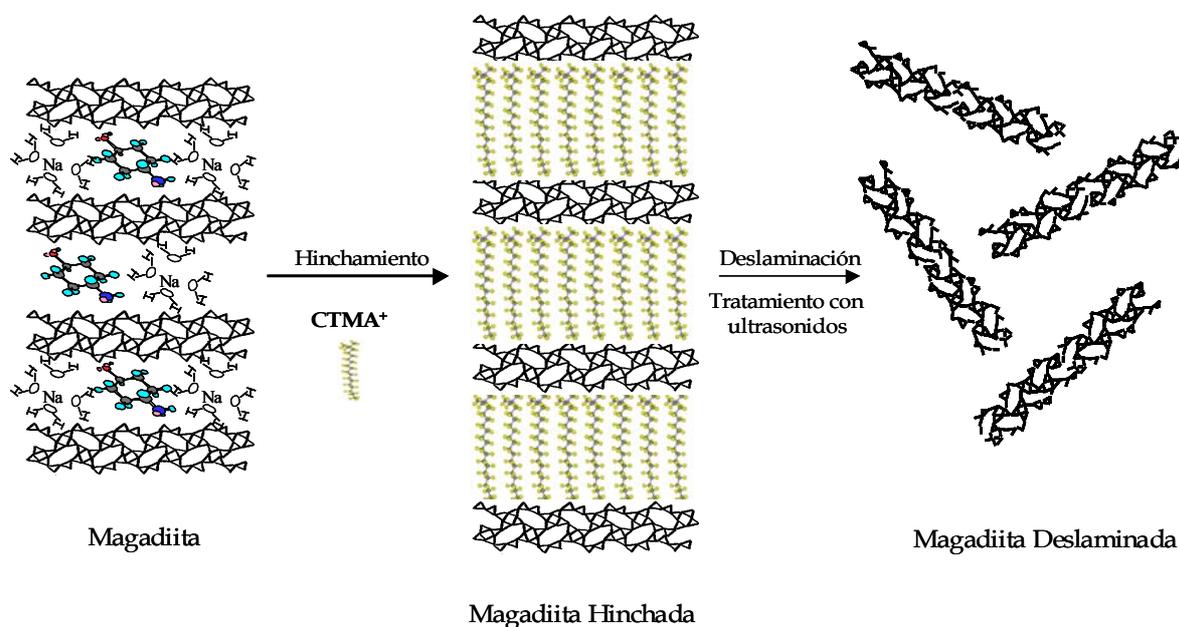
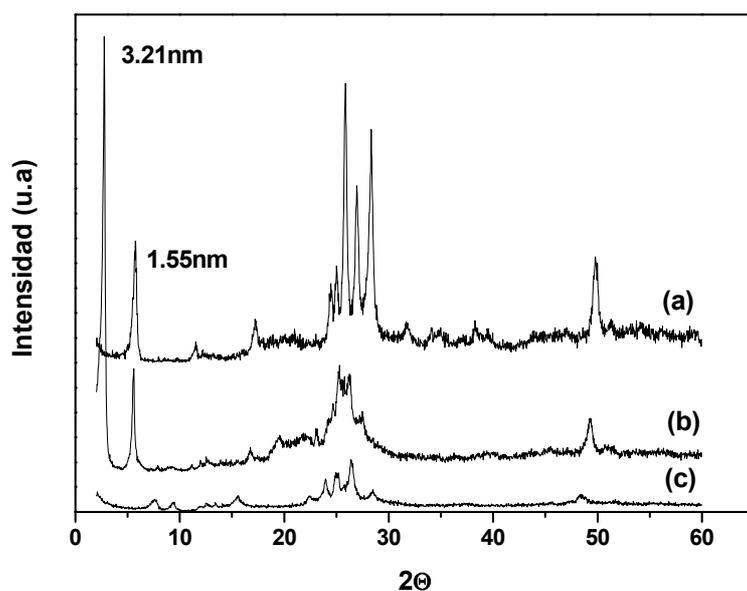


Figura 4.55. Esquema de preparación del material UVL - 1 (Magadiita deslaminada)

En la Figura 4.55 se presenta el esquema de deslaminación propuesto para la preparación de UVL - 1. El precursor laminar (Magadiita) está formado por láminas ordenadas, perpendiculares al eje c , que presentan grupos OH y O^- en su superficie, y por moléculas de Trans - 4 - aminociclohexanol y cationes Na^+ hidratados, que se sitúan en la región interlaminar. Si el precursor es calcinado, las moléculas de ADE^+ y agua son eliminadas condensando las láminas entre si y obteniéndose un material amorfo. Sin embargo, si el precursor es sometido a un proceso de intercambio en condiciones apropiadas, por ejemplo, con un alquilamonio cuaternario, las moléculas de ADE^+ y los cationes Na^+ son sustituidos y se obtiene un material hinchado. La gran distancia entre las láminas hace que las fuerzas interlaminares, que las mantienen unidas, disminuyan fuertemente, haciendo más fácil la posterior desorganización de las mismas. En estas condiciones, un tratamiento con ultrasonidos separa y dispersa las láminas individuales proporcionando un material desordenado. Tras el proceso de calcinación, que sirve para la eliminación de toda la materia orgánica, se obtiene un producto final deslaminado compuesto por láminas individuales desordenadas y pequeños cristales de material laminar sin deslaminar, dependiendo del grado de deslaminación alcanzado.

En la Figura 4.56 se comparan los difractogramas de Rayos X de los materiales obtenidos en el proceso de deslaminación. La Magadiita de síntesis tiene un espaciado basal 1.55 nm (Figura 4.56a), que aumenta hasta valores de 3.21 nm cuando el ADE o Na interlaminar es intercambiado por $CTMA^+$ para obtener el precursor hinchado. El



material hinchado posee una elevada cristalinidad y orden, como lo demuestra el hecho de que muestre claramente, en su difractograma de Rayos X, tres bandas (3.21 nm, 1.60 nm y 1.07 nm) correspondientes a las tres primeras reflexiones basales (Figura 4.56b).

Figura 4.56. Difractogramas de Rayos X: (a) Magadiita de síntesis, (b) Magadiita hinchada y (c) Magadiita deslaminada (UVL - 1).

Después del proceso de deslaminación, la intensidad total de los picos del difractograma disminuye considerablemente indicando una elevada pérdida del orden interlaminar. Esto es debido a que el material ha sido completamente dispersado en láminas individuales que no son detectadas por los rayos X, ya que su tamaño es inferior al dominio mínimo de difracción. Finalmente cuando este material es calcinado a 540°C la reflexión (001) con un espaciado basal de 3.21 nm desaparece, indicando desorden total entre las láminas, observándose únicamente una pequeña banda a ~1.1 nm que correspondería a una pequeña fracción de Magadiita no deslaminada y colapsada (Figura 4.56c). Aunque con la deslaminación se ha perdido el orden a lo largo del eje c, se mantiene el orden en el plano ab de cada lámina. Esto quiere decir que las reflexiones con índices de Miller en los que el eje c no intervenga se podrán detectar en el difractograma⁵⁵. Ellas son, de hecho, las responsables de las bandas que aparecen en la Figura 4.56c.

La isoterma de adsorción de N₂ de la Magadiita deslaminada se muestra en la Figura 4.57.

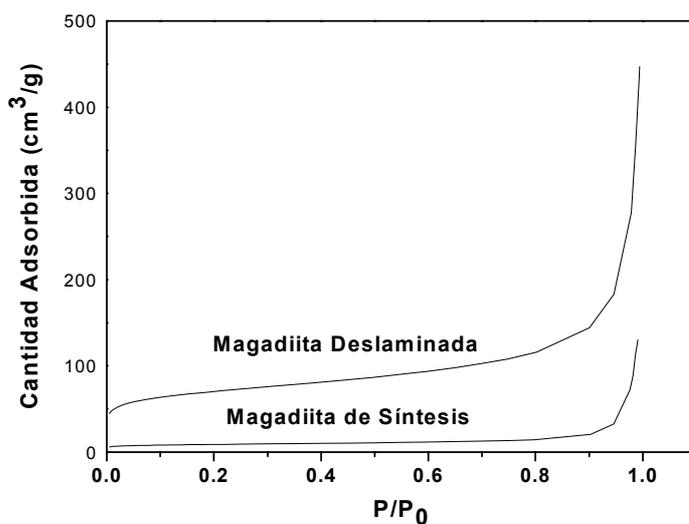


Figura 4.57. Isotermas de adsorción de N₂ de las muestras de Magadiita de síntesis y deslaminada (UVL-1).

Se observa como el material deslaminado adsorbe mayor cantidad de N₂ que la Magadiita original indicando que el proceso de deslaminación se ha llevado a cabo satisfactoriamente, aumentando el área BET de ~27 -30 m²g⁻¹ a 245 m²g⁻¹ tal y como se muestra en la Tabla 4.11. Además, la práctica totalidad de la superficie específica obtenida corresponde a superficie externa y mesoporosa como cabe esperar de un material deslaminado⁴⁹.

Muestra	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_{MICRO} (m^2g^{-1})	S_{EXT} (m^2g^{-1})	S_{MESO} (m^2g^{-1})	V_{TOTAL} (cm^3g^{-1})	V_{MESO} (cm^3g^{-1})
Magadiita	30	<5	16	10	0.25	0.03
Magadiita deslaminada	280	<5	104	176	0.69	0.20

Tabla 4.11. Superficie específica y volumen de poro calculado de las muestras de Magadiita de síntesis y Magadiita deslaminada (UVL-1).

La acidez de la Magadiita deslaminada conteniendo Aluminio en posiciones de red es determinada por adsorción de piridina. En la Tabla 4.12 se presenta las cantidades de piridina adsorbidas en los centros Lewis y Brönsted a diferentes temperaturas. Se puede apreciar como en el caso de la Magadiita deslaminada los centros ácidos presenta mayor fuerza, obteniendo valores mayores en acidez.

El proceso de deslaminación implica un aumento considerable de la acidez de la Magadiita, ya que al separar las láminas y hacer que prácticamente todo el área del material sea externa los centros ácidos que posee se hacen totalmente accesibles, pudiéndose cuantificar la acidez real de la Magadiita.

MUESTRA	Acidez ($\mu\text{molPy g}^{-1}$)					
	150°C		250°C		350°C	
	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted
Magadiita	<2	2	<2	<2	<2	<2
Magadiita deslaminada	6	9	5	7	4	4

Tabla 4.12. Cantidades de piridina adsorbida ($\mu\text{molPy g}^{-1}$ muestra) en los centros ácidos Lewis y Brönsted a diferentes temperaturas de las muestras de Magadiita y Magadiita deslaminada

El mismo procedimiento de deslaminación se aplicó a los materiales con metales de transición incorporados. El proceso no modificó las características iniciales, únicamente se produce un aumento considerable del área del material, obteniendo áreas de $\sim 300\text{m}^2\text{g}^{-1}$.

En la Figura 4.58 se comparan los espectros de UV - Vis de las muestras Magadiita - Co antes (a) y después (b) de deslaminar. Podemos observar que los espectros son muy similares, presentando ambos la banda típica ~ 350 nm debida a Co en coordinación trigonal o de bipirámide trigonal^{13,14,15}. Además de esta banda, en el caso de la Magadiita deslaminada y calcinada se observan unas pequeñas bandas alrededor de 512, 580 y 650 nm que según Schoonheydt et al. (1997) se asignan a Co^{+2} en muestras calcinadas en un entorno tetraédrico^{9,56}.

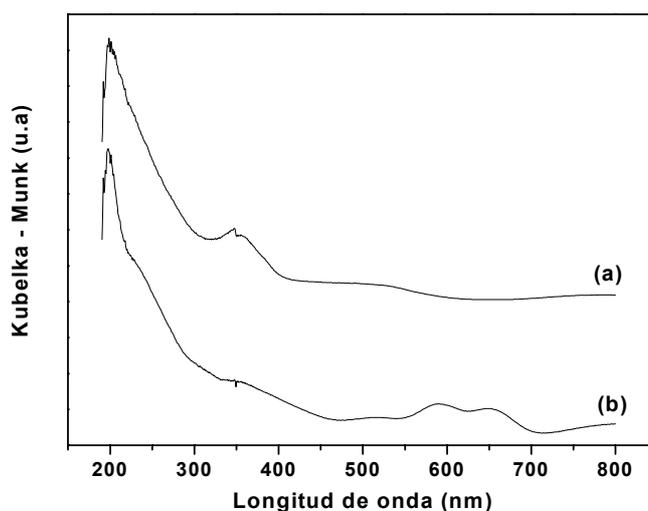


Figura 4.58. Espectros de UV - Vis de las muestras de Magadiita - Co (a) antes y (b) después de deslaminar.

A partir de los resultados obtenidos, para la Magadiita conteniendo Al y otros metales, Co principalmente, observamos como el proceso de deslaminación genera una estructura en la que prácticamente toda el área es externa, haciendo que todos los centros sean accesibles. De ésta forma la Magadiita deslaminada puede ser empleada como catalizador en diversos procesos de reacción en los que sea necesaria la presencia de centros ácidos o redox, sin limitación en el tamaño de la molécula de reactivo.

Deslaminación en función del contenido de Aluminio.

El proceso de deslaminación se ha ensayado en Magadiitas con contenidos crecientes de aluminio, Si/Al = 50, 40, 20. En las mismas condiciones de tratamiento el grado de deslaminación obtenido crece a medida que el contenido de Al es mayor, debido a que el grado de cristalinidad o el tamaño de cristal de las Magadiitas precursoras es menor. En la Tabla 4.13 se muestran los diferentes valores de superficie específica obtenidos

con distintas relaciones Si/Al. Se observa claramente como a medida que el contenido de Al aumenta, y por tanto disminuye la cristalinidad de la Magadiita empleada como precursor, aumenta el área del material.

Muestra	Si/Al	S _{BET} (m ² /g)	S _{EXT} (m ² /g)	S _{MESO} (m ² /g)
UVL-1-50	50	280	104	176
UVL-1-40	40	417	50	368
UVL-1-20	20	607	89	518

Tabla 4.13. Superficie específica de muestras UVL - 1 con diferentes grados de deslaminación en función del contenido de Al y el grado de cristalinidad que presentan.

En la Figura 4.59 se presentan los espectros de RMN de ²⁷Al para los diferentes UVL -1 y sus respectivas Magadiitas de partida. En todos los casos se observa una señal ~ 56 ppm correspondiente a Aluminio tetraédrico (Al^{IV}) presente en la red de la Magadiita. En ningún caso se detectan máximos centrados alrededor de 0 ppm que corresponderían a Aluminio octaédrico (Al^{VI}) fuera de la red. Sin embargo, en el caso de la Magadiita deslaminada se observa de forma muy clara cómo al aumentar el grado de deslaminación se produce una ligera desaluminización del material. En particular, para el material UVL-1-20 con el máximo grado de deslaminación (Figura 59-3b), se observan una serie de bandas correspondientes a: Al^{IV} (~ 56 ppm), Al^{VI} (~ 0 ppm) y Al^Vpentagonal (~ 25 ppm)⁵⁷.

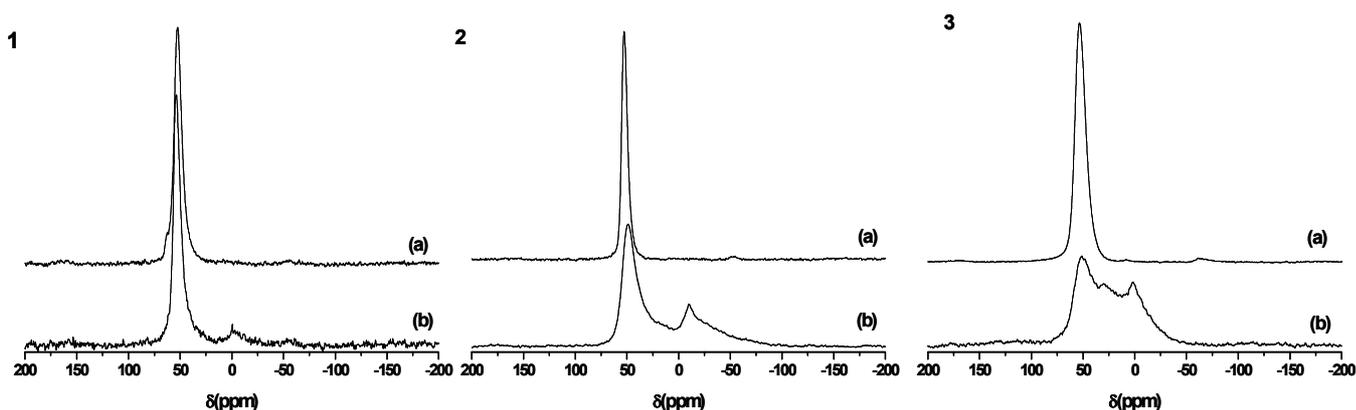


Figura 4.59. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ²⁷Al MAS/NMR de las muestras (1) (b) UVL - 1 relación Si/Al=50, (a) Magadiita Si/Al=50; (2)(b) UVL - 1 relación Si/Al=40, (a) Magadiita Si/Al=40; (3) (b) UVL - 1 relación Si/Al=20, (a) Magadiita Si/Al=20.

El proceso de desaluminización que sufren las Magadiitas con mayor cantidad de aluminio, se refleja en la acidez Brönsted final de los materiales, con valores inferiores que en el caso de la UVL - 1 - 50 (Tabla 4.14). A partir de estos datos podemos concluir que el aumento de la cantidad de aluminio y superficie específica de estos materiales no favorece sus propiedades ácidas, debido a la desaluminización que sufren. De hecho la UVL-1-50 con menor grado de deslaminación y menor cantidad de aluminio es la más ácida.

Muestra	Acidez ($\mu\text{molPy g}^{-1}\text{muestra}$)					
	150°C		250°C		350°C	
	Brönsted	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted	Lewis
UVL-1-50	9	6	7	5	4	4
UVL-1-40	4	22	<2	15	<2	8
UVL-1-20	4	14	2.5	12	<2	5

Tabla 4.14. Cantidades de piridina adsorbida ($\mu\text{molPy g}^{-1}\text{muestra}$) en los centros ácidos Lewis y Brönsted a diferentes temperaturas de las Magadiitas deslaminadas con cantidades crecientes de Al.

3. ACTIVIDAD CATALÍTICA

En éste apartado se estudiará la actividad catalítica que presentan los materiales sintetizados durante esta Tesis. En particular se aprovecharán las propiedades ácidas que poseen los ácidos silícicos laminares, Kenyaita pilareada y Magadiita pilareada y deslaminada, con sustituciones de Si por Al y que les confieren características muy interesantes para ser empleados como catalizadores. Además, la Magadiita deslaminada, UVL - 1, presenta una elevada superficie externa con centros ácidos accesibles a las moléculas de reactante y, de la misma forma, la Magadiita y Kenyaita pilareadas presentan una estructura muy abierta debida a las cavidades mesoporosas creadas en el espacio interlaminar. Teniendo en cuenta las características estructurales y ácidas que presentan estos materiales se ha estudiado su posible utilización como catalizadores en reacciones de hidrocrqueo. La reacción escogida, hidrocrqueo de n - hexadecano, se utiliza como test catalítico que permite confirmar las características porosas propias de cada material y las ventajas que de ellas se pueden derivar.

3.1. Hidroisomerización - Hidrocraqueo de n-Hexadecano.

Los catalizadores de hidrocraqueo son bifuncionales, constituidos por un soporte ácido ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ o zeolita) y una función metálica. En éste tipo de catalizadores la función de craqueo la proporciona el soporte ácido mientras que la función de hidrogenación - deshidrogenación viene dada por el metal. El hidrocraqueo de n - hexadecano⁸⁴ constituye un buen test catalítico para comprobar la porosidad de un material deslaminado y/ó pilareado y poder, de esta forma, obtener información sobre su estructura, comparando los resultados catalíticos obtenidos con los de otros catalizadores de porosidad conocida. En este sentido numerosos trabajos en la literatura han demostrado que la distribución de productos de craqueo obtenida en el hidrocraqueo de hexadecano varía considerablemente según se lleve a cabo la reacción con una zeolita de poro medio o con una de poro grande⁸⁸. Así, para catalizadores basados en zeolitas de poro grande como la Pt/Y se ha obtenido una distribución de productos simétrica, centrada en los hidrocarburos con 8 átomos de carbono (C_8)⁸⁹. Por otro lado, catalizadores basados en zeolitas de poro medio como Pt/ZSM-5 muestran una distribución de productos de craqueo centrado en los hidrocarburos de 4 - 5 átomos de carbono ($\text{C}_4 - \text{C}_5$)^{88,89}. La ausencia de simetría observada en al distribución de productos de craqueo para Pt/ZSM-5 se atribuye a un craqueo secundario de los fragmentos de hidrocarburos más grandes formados por craqueo primario.

En éste apartado se estudiará el comportamiento catalítico de los ácidos silícicos laminares en el hidrocraqueo de hexadecano, para tratar de obtener información sobre su estructura. Para ello se propone un catalizador bifuncional de platino soportado en los materiales sometidos a estudio (Kenyaíta pilareada, Magadiíta pilareada y deslaminada) que se compararán con los del catalizador comercial Pt/Sílice-alúmina amorfa (Pt/ASA13) con un 13% de Al_2O_3 .

Parte Experimental.

Preparación de catalizadores de Pt soportados.

Los catalizadores de Pt soportado en Kenyaita y Magadiita se preparan por impregnación a volumen de poro del sólido con una solución acuosa que contiene la cantidad de ácido hexacloroplatinico (H_2PtCl_6 , Sigma) necesaria para obtener un contenido en platino del 1% en peso en el catalizador final. Después de la impregnación de Pt, las muestras se secan a 100°C durante 3 horas y se calcinan en mufla a 450°C en el caso de la Sílice Alúmina (Pt/ASA-13) y a 350°C para los ácidos silícicos Pt/MAID (Magadiita deslaminada), Pt/MAIP (Magadiita pilareada) y Pt/KAIP (Kenyaita pilareada) durante 3 h.

Test catalítico.

El hidrocrackeo del n-hexadecano (n-C₁₆, Sigma, 99%) se lleva a cabo en un reactor continuo de lecho fijo a 4.0 MPa de presión, una relación molar H₂/n-C₁₆ de 95, y velocidad espacial WHSV de 3.6 h⁻¹. En estos experimentos la variación de conversión del n-C₁₆ se realiza mediante cambios en la temperatura de reacción. En cada experimento se utiliza un gramo de catalizador tamizado a tamaño de partícula entre 0.2-0.4 mm y diluido con CSi (0.6-0.8 mm de tamaño de partícula) hasta volumen constante de 5.5 cm³. Antes de comenzar los experimentos de hidrocrackeo, el catalizador es reducido *in situ* a presión atmosférica con un flujo de H₂ puro (300 cm³/min) durante 2 h a 400°C en el caso de Pt/ASA13 y a 350°C para los catalizadores de Pt soportados en Magadiita y Kenyaita. Una vez completada la reducción, la temperatura se disminuye hasta la temperatura inicial de reacción y la presión se aumenta hasta 4.0 MPa. El n-hexadecano puro es alimentado por medio de una bomba de HPLC de alta precisión (GILSON 305) con un flujo de 3.6 g/h. Todos los productos que salen del reactor son analizados *on-line* en un cromatógrafo de gases (CG, Varian Star 3800 CX) equipado con una columna capilar (Petrocol DH 50.2TM, 50 m x 0.2 mm, 0.5 μm film, SUPELCO) y un detector de ionización de llama (FID). Para evitar la condensación de los hidrocarburos mas pesados todas las líneas que van del reactor al CG son calentadas a 275°C, y los productos de reacción se diluyen en una corriente de nitrógeno de 2900 cm³/min.

Las condiciones del reactor se mantienen hasta que se obtiene una composición constante de productos de reacción. Los resultados que a continuación se muestran corresponden a resultados obtenidos en el estado estacionario.

Caracterización de los soportes ácidos.

En la Tabla 4.15 se muestra la acidez ($\mu\text{mol/g}$ muestra) y superficie específica (S_{BET} m^2/g) que presentan los diferentes catalizadores utilizados en la reacción. En la tabla también se muestra como referencia las características que presenta la sílice - alúmina comercial (ASA13) empleada como catalizador habitual para este tipo de reacción. Se puede observar como los materiales pilareados (MAIP y KAIP) presentan una mayor superficie específica que la Magadiita deslaminada (MAID) y la sílice - alúmina comercial (ASA13). En cuanto a la cantidad y fuerza de los centros ácidos Brönsted que poseen, se observa como, en los materiales pilareados, la acidez (cantidad y fuerza) es ligeramente superior, en parte porque la superficie accesible es mayor, siendo la sílice alúmina amorfa la que menor densidad de centros ácidos Brönsted presenta.

Muestra	S_{BET} (m^2/gr)	Acidez ($\mu\text{mol}/\text{gr}$ muestra)					
		150°C		250°C		350°C	
		Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted
MAID	280	7	7	6	6	4	2
MAIP	726	11	8	10	6	6	2
KAIP	630	4	10	3	7	3	6
ASA13	502	49	7	31	2	19	0

Tabla 4.15. Propiedades texturales y de acidez de los diferentes catalizadores usados en reacción.

Actividad Catalítica.

En la Figura 4.60, se muestra la variación de la conversión de n - hexadecano con la temperatura de reacción para los catalizadores Pt/MAID, Pt/ MAIP, Pt/KAIP y Pt/ASA13. Hay que resaltar el hecho de que todos los catalizadores ensayados presentan mayor actividad que la sílice-alúmina comercial y que, la Magadiita pilareada (Pt/MAIP) presenta la actividad mas alta en todo el rango de temperaturas de reacción estudiado. A una temperatura de reacción constante, la conversión de n-hexadecano aumenta en el orden: Pt/ MAIP>Pt/MAID> Pt/KAIP> Pt/ASA13. Hay

que destacar, asimismo, el hecho de que los materiales obtenidos a partir de Magadiita son más activos que los derivados de la Kenyaita a pesar de que su acidez es menor.

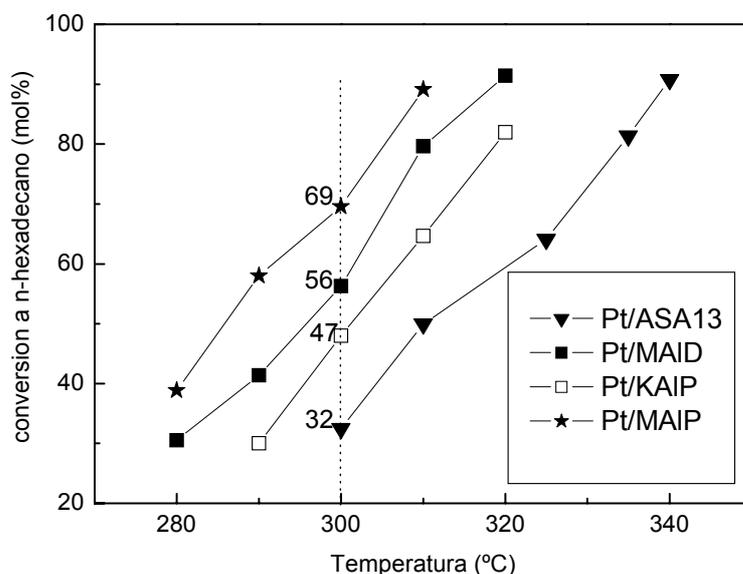
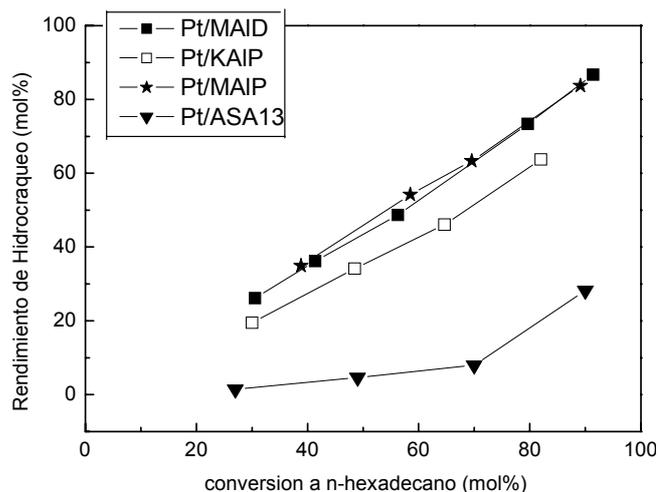


Figura 4.60. Conversión de n - hexadecano en función de la temperatura de reacción obtenida de los diferentes catalizadores estudiados. Condiciones de reacción: P=40 bar, H₂ / n-C₁₆=95, WHSV=3.6h⁻¹.

En la Figura 4.61 se muestra la variación del rendimiento a productos de hidro craqueo con la conversión de n - hexadecano para los mismos catalizadores. Como puede observarse, los catalizadores basados en los ácidos silícicos resultan mas selectivos a productos de hidro craqueo que el basado en sílice - alúmina debido a la



mayor densidad de centros ácidos fuertes que presentan los ácidos silícicos sintetizados (Tabla 4.15) A resaltar nuevamente la similitud de comportamiento de los catalizadores basados en un ácido silícico determinado (Magadiita) independientemente del tratamiento sufrido ya sea deslaminación ó pilarización.

Figura 4.61. Rendimiento a productos de hidro craqueo en función de la conversión de n - hexadecano obtenido de los diferentes catalizadores estudiados

Distribución de productos de Hidrocraqueo.

En la Figura 4.62 se muestra la distribución de productos de craqueo, agrupados por número de átomos de carbono, que presentan para un rendimiento a productos de hidrocraqueo constante del 50% los diferentes catalizadores estudiados. Los resultados muestran que los catalizadores basados en los ácidos silícicos presentan una distribución centrada en los hidrocarburos C₄ - C₅, probablemente debido a un recraqueo de los productos de craqueo primario obtenidos a partir del hexadecano. Además, para el catalizador basado en Kenyaita se observa un importante rendimiento a metano y etano (2,5 y 5 % en peso respectivamente) lo que indica una mayor actividad de hidrogenolisis para este catalizador. Por otro lado, el catalizador basado en sílice alúmina (ASA13) presenta una distribución de productos de craqueo más amplia y con un menor rendimiento en hidrocarburos de cadena corta.

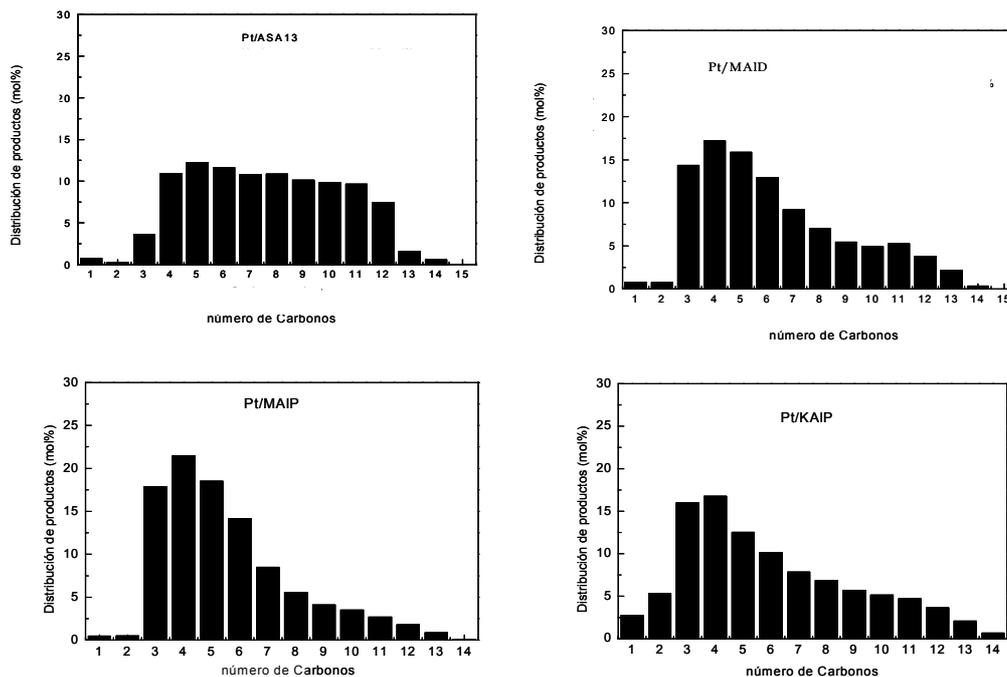


Figura 4.62. Distribución de productos de hidrocraqueo de la Pt/ MAID, Pt/ MAIP, Pt/ KAIP y Pt/ ASA13 para un rendimiento a productos de hidrocraqueo constante del 50%.

Finalmente, se ha calculado la relación de alcanos iso/normal+iso para la fracción de hidrocarburos C₄ - C₈ (Figura 4.63), cuyo valor se relaciona, teniendo en cuenta la diferencia de coeficientes de difusión, con la accesibilidad de los centros activos y, por tanto, con la microporosidad del sistema. Los valores encontrados, 0,5 - 0,6 para la ASA13 sin problemas de difusión (únicamente superficie externa) y ~0,3 para los catalizadores derivados de los ácidos silícicos indican que estos últimos se comportan como si se tratara de materiales microporosos con canales de 10 MR.

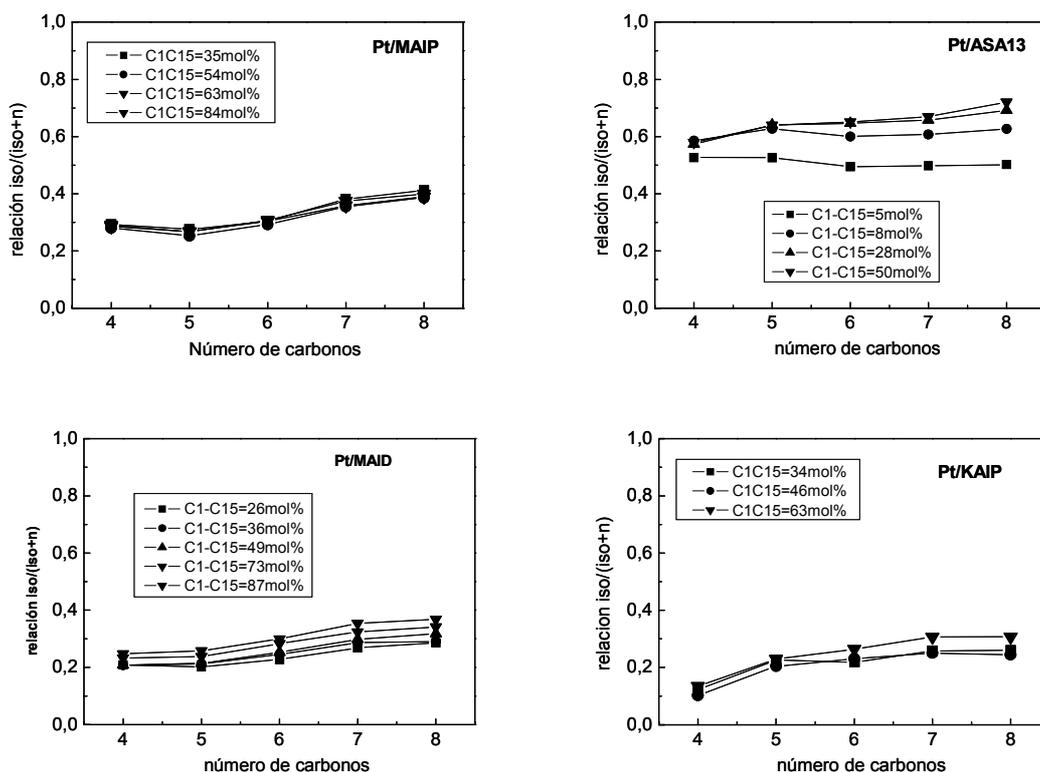
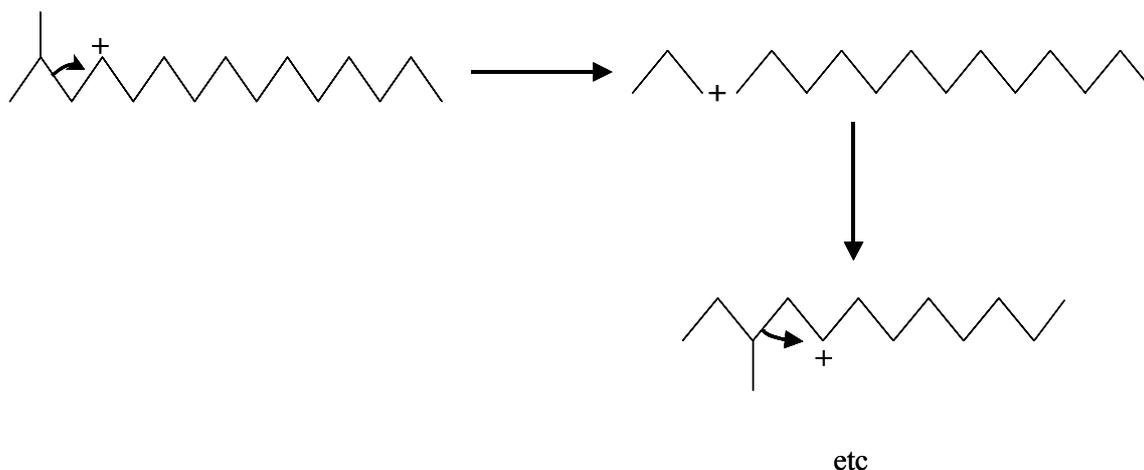


Figura 4.63. Relación Iso/(iso+normal) de ASA13 y Magadiita deslaminada como función del número de carbonos a diferentes rendimiento de hidrocrackeo obtenidos.

Desde el punto de vista del mecanismo de reacción, los resultados obtenidos con éste tipo de catalizadores indican que no se produce una gran isomerización previa al hidrocrackeo y que, por tanto, el craqueo ocurre principalmente por un mecanismo de reacción tipo γ^{85} :



Este tipo de mecanismo es el que tiene lugar en materiales de tamaño de poro medio⁸⁶, lo que sugiere que las láminas de los ácidos silícicos Magadiita y Kenyaita poseen canales de 10MR. Sin embargo, la estructura propuesta para estos materiales⁹⁰ (ver Figura 1.49) indicaría la presencia en las láminas de canales de 8 MR pero no de 10 MR. Además, las isothermas de adsorción de Argon (ver Figura 4.50 y 4.52) no detectan la presencia de canales de 10MR o mayores. Estos datos se encuentran en desacuerdo con las conclusiones a partir de los resultados de reacción, por lo que, para aclarar este punto, el trabajo se completó con un estudio de adsorción. El estudio consiste en medir la adsorción de dos hidrocarburos de tamaños diferentes y coeficientes de difusión distintos: butano, que no debe de tener problemas difusionales en canales de 8 o 10MR (0.30 - 0.45 nm y 0.45 - 0.55 Ø respectivamente) e isobutano que, como es conocido, difunde más lentamente en canales con anillos de 10 MR y es excluido en estructuras con canales formados por anillos de 8 miembros. Los resultados permiten detectar una adsorción preferencial de n-butano respecto a isobutano, especialmente a bajas presiones, cuando la difusión es debida únicamente a la forma del adsorbato ya que a elevadas presiones la difusión de las moléculas aumenta y se puede producir una ligera adsorción del isobutano (Figura 4.64).

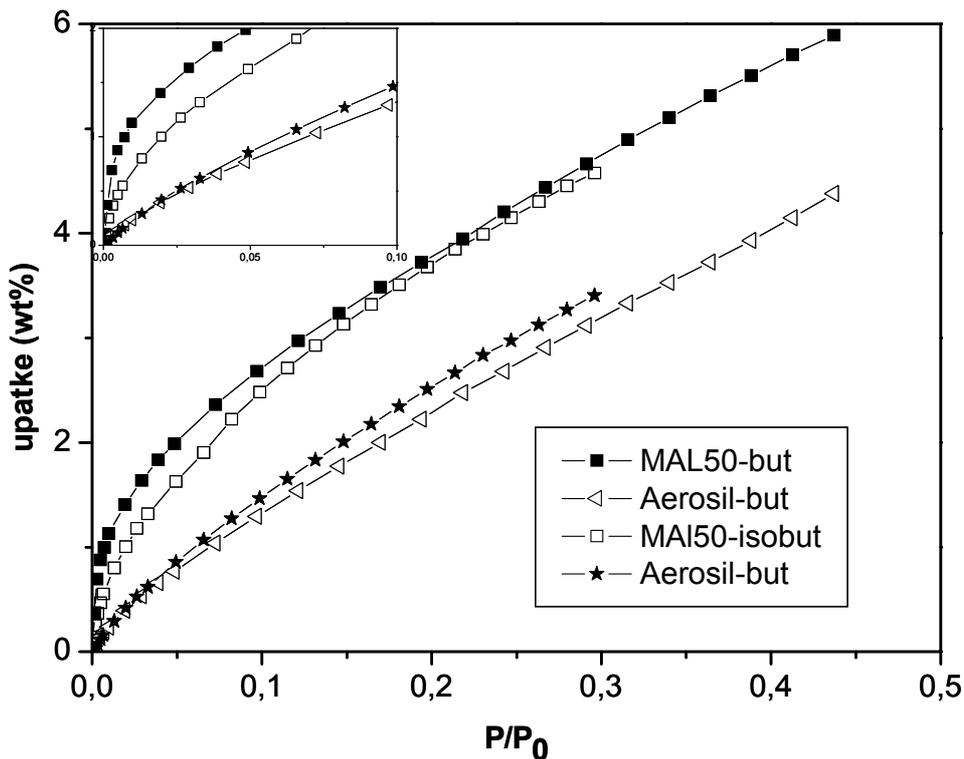
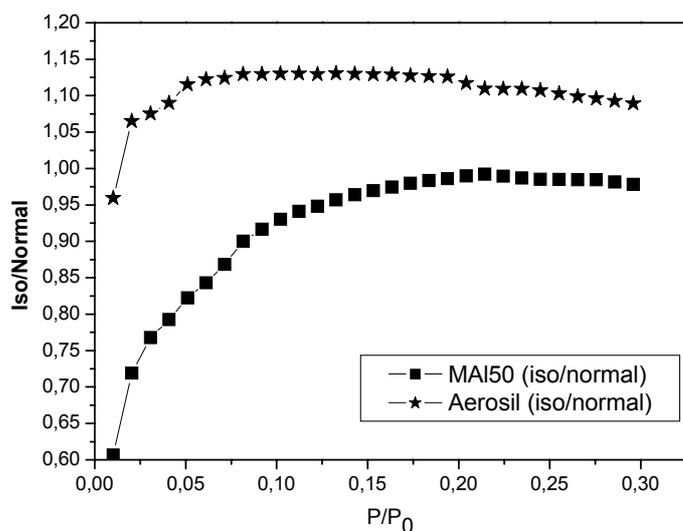


Figura 4.64. Adsorción de iso y n-butano de Magadiita deslaminada y Aerosil.

Como referencia se ha medido, en las mismas condiciones, una sílice amorfa (Aerosol) en la que únicamente puede darse adsorción superficial ya que no posee ninguna red de canales. Los resultados indican que, en éste caso, la adsorción del normal y del iso butano se produce por igual en la superficie externa del material y no se detecta adsorción preferencial alguna.

Para poder observar claramente la mayor adsorción del n-butano respecto al iso-butano en el caso de la Magadiita y confirmar los resultados anteriores, se ha representado la relación iso/n-butano, comparándola con la de la sílice amorfa (Figura 4.65). En la figura podemos ver, para la sílice amorfa, cómo la relación desde un principio es 1 ó muy próxima a 1, ya que la adsorción de ambos hidrocarburos se produce indistintamente sobre la superficie externa del material. Sin embargo, en el caso de la Magadiita la relación iso/n-butano es muy inferior a 1 a bajas presiones,



aumentando a medida que aumenta la presión y por tanto la difusión de los gases, pero sin llegar en ningún caso a 1, lo que nos indica que la adsorción del n-butano es claramente preferencial con respecto a la del isobutano.

Figura 4.65. Relación iso/n-butano de la Magadiita deslaminada y el Aerosil.

Una vez confirmados, estos resultados se podrían explicar de dos maneras: suponiendo que la lámina de la Magadiita esta constituida por una red de canales microporosos de 10MR ó teniendo en cuenta que su superficie externa presenta las características estructurales de las zeolitas deslaminadas que recuerdan a las hemicavidades y canales de la estructura zeolítica⁸⁷ (Figura 4.66) lo que podría explicar la adsorción preferencial del n-butano versus i-butano. Esta segunda suposición es la más probable, ya que la densidad de red para la Magadiita es aproximadamente $21,2T/1000\text{\AA}^3$, valor indicativo de que se trata de un material con poco volumen vacío⁹¹, sin canales ó que, si los posee, son de tamaño inferior a 8 ó 10MR.

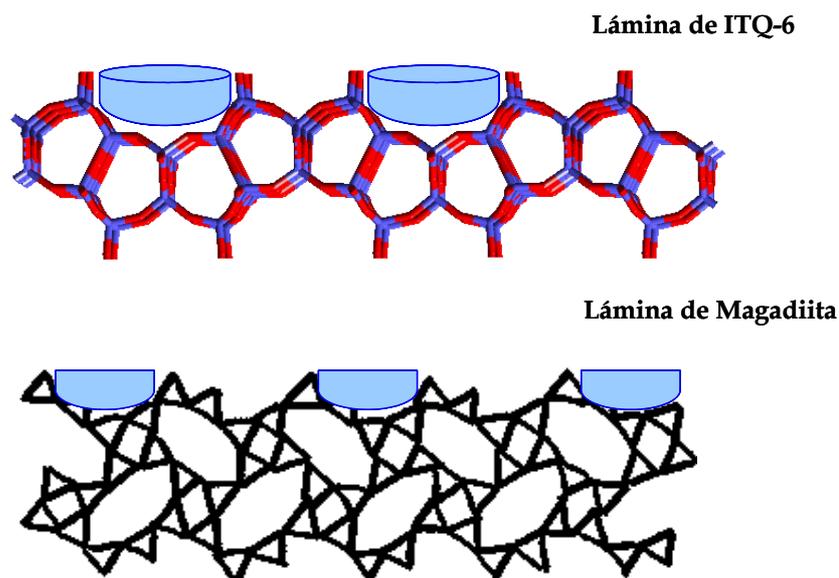


Figura 4.66. Esquema ilustrativo de la lámina de ITQ-6 y Magadiita.

Resumiendo, los catalizadores ácidos derivados de los ácidos silícicos Magadiita y Kenyaita se comportan como buenos catalizadores para hidroconversión, con una actividad superior a los actuales basados en sílice alúmina pero con una selectividad muy pronunciada hacia hidrocarburos de cadena corta C_3 - C_5 . Su comportamiento catalítico y los resultados de adsorción indican que, probablemente, poseen láminas con superficie externa irregular.

4. SÍNTESIS DE ZEOLITAS CON METALES INCORPORADOS.

La incorporación de los metales en la red de las zeolitas ha sido descrita en la bibliografía mediante sustituciones isomórficas en etapas posteriores a la síntesis del material⁶⁴. Sin embargo, utilizando este método, la incorporación de los metales no siempre es factible ya que se produce una destrucción parcial de la estructura y, además, supone un tratamiento postsíntesis poco interesante desde el punto de vista industrial.

La obtención de zeolitas conteniendo metales por síntesis directa ha sido descrita, asimismo, en ciertos casos tales como la Ti - Beta⁵⁹, la Ti - Silicalita⁶⁰, la Zn - Beta⁶¹, CoAlPO con estructura Chabazita⁶² y la Beta Ga - Si⁶³. Sin embargo, este tipo de síntesis no es posible para toda clase de metales, ya que el pH de los geles es fuertemente básico, y metales tales como el Co, Cu, Ni y otros precipitan en el medio de síntesis, imposibilitando su incorporación en la red de la zeolita.

En este apartado se describe un nuevo método⁵⁸ para la obtención de zeolitas que consiste en la síntesis directa utilizando una fuente de sílice estructurada, que puede contener diferentes cationes además del silicio. En la bibliografía se han propuesto diferentes fuentes de silicio para la síntesis de zeolitas, como por ejemplo TEOS, sílice, sílice coloidal, zeolitas y/o ácidos silícicos⁶⁵. En particular, Zones et al.^{66,67} (1987) proponen el uso de Magadiita en forma pura sílice, como fuente de silicio para la síntesis de las zeolitas ZSM - 5, ZSM - 48, ZSM - 12, ZSM - 39 y SSZ - 15 demostrando que la Magadiita es particularmente interesante, en términos de coste, para la síntesis de zeolitas. Del mismo modo, Hogan y Martin⁶⁸ (1984) utilizan como fuente de silicio la Magadiita pura sílice de síntesis o la Magadiita natural para la síntesis de ZSM - 5 y Mordenita. Ko y colaboradores utilizan, a su vez, Magadiita intercambiada con Co²⁺ ⁽⁶⁹⁾ y Mn²⁺ ⁽⁷⁰⁾ como fuente de silicio y metal para la síntesis de Co/Mn - Silicalita. Sin embargo, en ambos casos el metal intercambiado está situado en el espaciado interlaminar del sólido siendo susceptible de ser extraído o intercambiado en presencia del agente director de estructura empleado en la síntesis de la zeolita impidiendo así su incorporación en la red.

Teniendo en cuenta las dificultades inherentes a la introducción de metales en la red estructural de las zeolitas, y el interés catalítico que presentan estos materiales con metales incorporados, decidimos desarrollar un método que nos permitiera introducir toda clase de metales en la red cristalina de las zeolitas de una forma simple y directa, durante el proceso de síntesis.

El método se basa en el uso de una fuente de silicio/metal que incorpore ambos componentes en coordinación tetraédrica. El uso de una fuente de Si/Metal de estas características permitiría acoplar las velocidades de disolución del metal y de cristalización de la zeolita evitando, de éste modo, altas concentraciones de cationes metálicos que favorecerían su precipitación como sales insolubles. Además, el metal podría disolverse en pequeños núcleos pero manteniendo la coordinación tetraédrica que tenía en el material de partida por lo que su incorporación en la red tetraédrica de la zeolita se facilitaría enormemente. Los ácidos silícicos laminares Kenyaita y Magadiita con metales incorporados obtenidos en la primera parte de la Memoria cumplen los requisitos para ser utilizados como fuente simultánea de Si/Mⁿ⁺.

Durante el transcurso de ésta investigación, se sintetizaron un gran número de zeolitas (Chabazita, ITQ-12, Nu-6(1), ITQ -32, Y, ZSM-5, Mordenita, Beta ...) con multitud de metales incorporados en la red (Cu, Ni, Ti, Zn, Eu, Zr, Cr, Mn) e incluso con dos metales incorporados en la misma estructura (Cr - Co). Sin embargo, para no hacer interminable esta memoria a continuación describiremos con detalle la síntesis y caracterización realizada en las zeolitas Y, Beta y ZSM - 5 conteniendo principalmente Co.

4.1. Síntesis y Caracterización de la Zeolita Y, Beta y ZSM-5.

Usando ácidos silícicos que contienen Co en posiciones tetraédricas de red⁷², se realizó las síntesis estándar de zeolitas Y, Beta y ZSM -5. No se tuvo en cuenta la cantidad de Na y/o de agente director de estructura que se añade con el laminar, porque no producen apenas variación en las relaciones molares establecidas para la síntesis de las zeolitas, y por tanto no influyen en el resultado final.

Síntesis de zeolita Y

Preparación de la semilla

Se prepara una disolución acuosa de 12.78 gr de NaOH, 3.12 gr de Al_2O_3 y 38.7 gr de agua Milli Q, se agita durante 15 minutos para homogeneizar y se le añaden 25 gr. de sílice (Ludox AS - 40, 40% en peso). La mezcla es vigorosamente agitada a 350 rpm durante 30 - 45 minutos y se transfiere a un bote de polipropileno a temperatura ambiente. Tras un día de envejecimiento ya se puede emplear la mezcla como semilla de Y. La composición molar de la semilla es $10.67 Na_2O : Al_2O_3 : 10 SiO_2 : 180 H_2O$.

Preparación del gel de síntesis

Se prepara una disolución acuosa que contiene 38.065 gr de H_2O , 1.745 gr de NaOH (99.9%) y 1.246 gr de Aluminato sódico (32.8% Na_2O , 54 % de Al_2O_3) a la que se le añaden 10 gr. de Magadiita o Kenyaita con el metal correspondiente. La mezcla se agita hasta su completa homogeneización. La composición molar de este gel es de $4.30Na_2O : Al_2O_3 : 10 SiO_2 (MCo) : 180 H_2O$. Cuando el gel se ha homogeneizado, se añaden 10.73 gr. de semilla de Y envejecida durante 24 horas. La mezcla se mantiene en agitación durante 1 hora a 350 rpm y el gel es transferido a un bote de polipropileno y mantenido durante 24 horas (cuando la fuente de silicio es Magadiita) y 48 horas (cuando la fuente de silicio es Kenyaita) a $100^\circ C$. El producto obtenido tras la cristalización es lavado y centrifugado a 12000 rpm para recoger el sólido secándose a $100^\circ C$ toda la noche.

Síntesis de zeolita Beta

El gel de síntesis se prepara mezclando 0.088 gr de NaCl (99%, Prolabo) y 0.214 gr de KCl (99.5%, Scharlau) en una disolución de 15.4 gr de Tetraethylamonio hidróxido (35%, Aldrich) y 8.58 gr de agua MilliQ. Cuando la mezcla esta disuelta se la añade 4.402 gr de Magadiita conteniendo diferentes cationes en posiciones de red. El gel se mantiene media hora en agitación y, a continuación, se le añade una disolución de 0.275 gr de Aluminato sódico (32.8% Na_2O y 54% Al_2O_3), 0.056 gr de NaOH (99.999%) y 2.92 gr de agua Milli Q, manteniendo esta mezcla en agitación 30 minutos mas.

El gel, con una composición molar de $1.97 Na_2O : 1K_2O : 12.5 (TEA)_2 : Al_2O_3 : 50SiO_2 (Magadiita) : 750H_2O$, se transfiere a los autoclaves de acero inoxidable y se mantienen

a 140°C en agitación (60 rpm) durante 14 días. El producto obtenido tras la cristalización es centrifugado a 12000 rpm, y el sólido obtenido es lavado con agua destilada hasta pH = 9 y secado a 100°C toda la noche.

Síntesis de zeolita ZSM-5.

La preparación del gel de síntesis de la zeolitas ZSM - 5 se realiza disolviendo 15.19 gr de Magadiita - metal, 1.68 gr de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, 1.519 gr de NaOH y 20.112 gr de TPA - Br en 151.19 gr de agua milliQ. El gel es homogeneizado bajo agitación constante a 350 rpm durante una hora y añadido a un autoclave de acero inoxidable recubierto con una funda de teflón donde se mantiene a 175°C en estático durante varios días. Dependiendo del metal que contenga la fuente de silicio empleada el tiempo de maduración varía desde tres hasta veinte días. Después el sólido es filtrado y lavado con agua destilada hasta pH=7 y seco a 100°C toda la noche. Las relaciones molares del gel de síntesis son $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$, $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.15$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 34.5$, $\text{ADE}/\text{SiO}_2 = 0.31$.

El tiempo de obtención de la zeolita Y estandar⁷¹, es decir, empleando una fuente de silicio convencional, es de 24 horas, coincidiendo con el tiempo de síntesis en nuestros experimentos cuando se usa Magadiita como fuente de silicio/metal. Sin embargo, el tiempo se incrementa a 48 horas en el caso de emplear la Kenyaita como fuente, debido a que el espesor de la lámina es mucho mayor y, por tanto también lo será el tiempo de redisolución de la misma en el medio básico de la reacción. Exactamente igual ocurre en el caso de la zeolita Beta y ZSM-5: con el uso de la Kenyaita los tiempos de síntesis aumentan, respecto al tiempo de la síntesis convencional, de dos a catorce días en el caso de la zeolita Beta y, entre 3 y 20 días, en el caso de la zeolita ZSM-5.

Caracterización.

A continuación se muestran los Diagramas DRX para la zeolitas Y, Beta y ZSM-5 obtenidas a partir de los ácidos silícicos laminares conteniendo cobalto.

En la Figura 4.67 se muestran los diagramas DRX de las zeolitas Y conteniendo diferentes metales obtenidas a partir de Magadiita - M^{n+} , comparándolas con el diagrama de una zeolita Y estándar. Se observa que, dejando aparte las diferencias de cristalinidad, los diagramas son idénticos, confirmando la obtención del material.

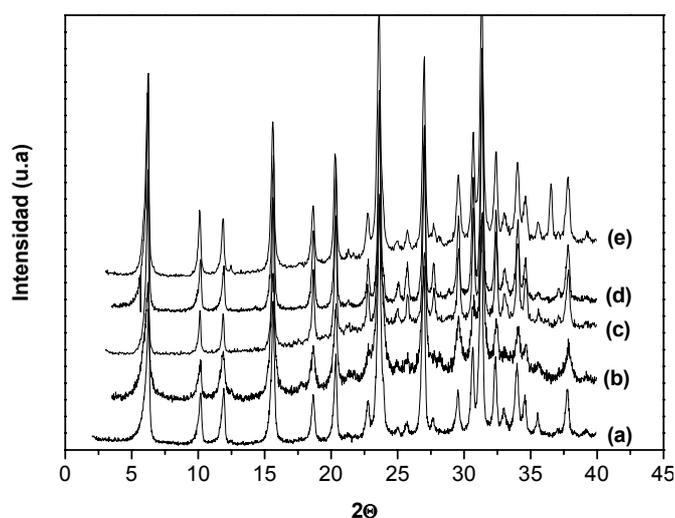


Figura 4.67. Difractograma de Rayos X de la zeolita Y. (a) Zeolita Y de referencia, (b) YCo, (c) YNi, (d) YCu y (e) YTi.

En la Figura 4.68, se muestran los diagramas de difracción de Rayos X de las diferentes zeolitas Beta obtenidas con diversos metales, observando que, para todas

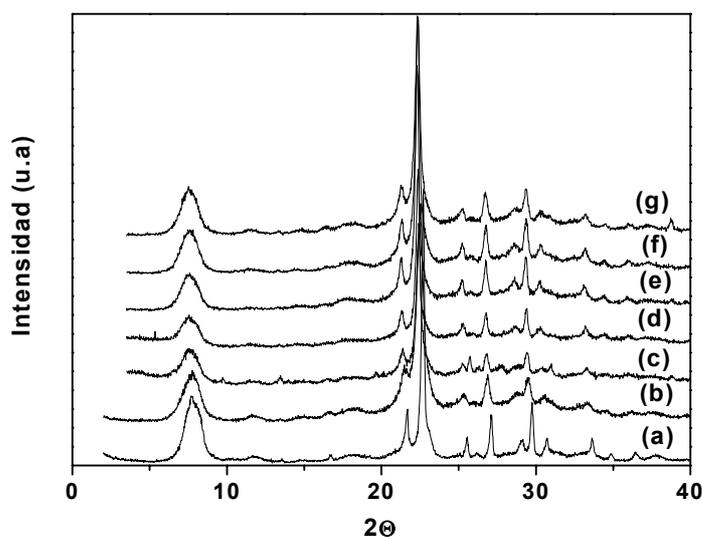
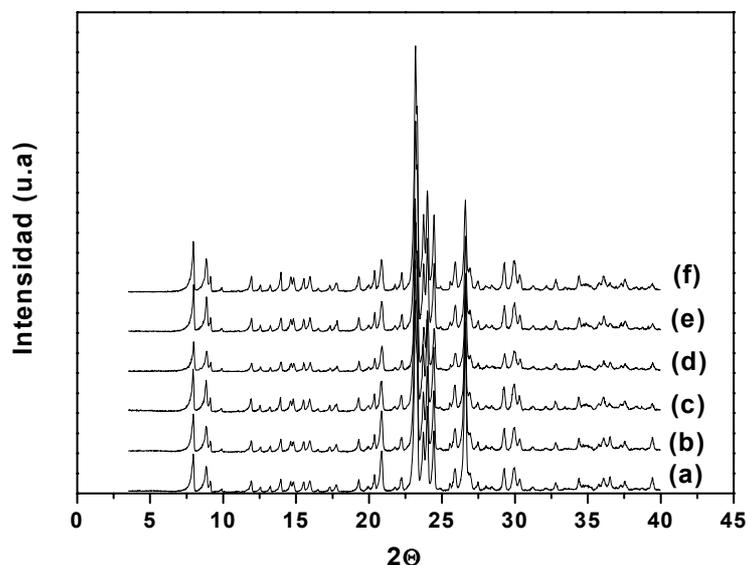


Figura 4.68. Difractograma de rayos X de las zeolitas Beta. (a) BCo, (b) BNi, (c) BCu, (d) BZr, (e) BTi, (f) BEu y (g) BMn.

ellas, únicamente se detectan los picos de difracción correspondientes a la zeolita Beta y no se detectan los correspondientes a la Magadiita empleada como fuente de silicio ó a cualquier otro compuesto.

En la Figura 4.69 se muestran los diagramas de Rayos X de las diferentes ZSM - 5 obtenidas a partir de Magadiita conteniendo diferentes metales. Para todas ellas se



observan claramente los diagramas de difracción de una ZSM - 5 convencional, y ninguna impureza.

Figura 4.69. Difractogramas de rayos X de laszeolitas ZSM - 5: (a)ZSM-5-Co,(b)ZSM-5-Cu,(c)ZSM-5-Ni,(d) ZSM-5-Eu, (e) ZSM-5-Ti y (f) ZSM-5 de referencia

En las Tablas 4.16, 4.17 y 4.18 se resumen los resultados de análisis químico de las diferentes zeolitas Y, Beta y ZSM-5 obtenidas con diferentes metales. Se puede comprobar que, en la mayoría de los casos, la incorporación del metal es prácticamente del 100%.

Muestra	Fuente de Silicio	Gel de Síntesis		Sólido			
		(Si/Al) _{gel}	(Si/M) _{gel}	(Si/Al) _{a,q}	(Si/M) _{a,q}	%Al	%M
Y(Co)	Magadiita - Co	5	50	5.5	40	7.0	2.4
Y(Co)	Magadiita - Co	5	30	4.9	31	7.9	3.7
Y(Ni)	Magadiita - Ni	5	50	4.8	52	7.9	2.0
Y(Cu)	Magadiita - Cu	5	50	4.1	60	8.3	1.2
Y(Ti)	Magadiita -Ti	5	100	4.0	80	8.9	4.0
Y(Cr)	Magadiita - Cr	5	50	4.0	31	8.8	3.7
Y(Co)	Kenyaíta - Co	5	30	3.9	40	8.9	2.4
Y(Cu)	Kenyaíta - Cu	5	30	4.2	37	8.2	2.9

M=Metal, a,q = análisis químico

Tabla 4.16. Análisis químicos realizados a las diferentes zeolitas Y sintetizadas a partir de Magadiita y Kenyaíta conteniendo metales en coordinación tetraédrica.

Muestra	Fuente de Silicio	Gel de Síntesis		Sólido			
		(Si/Al) _{gel}	(Si/M) _{gel}	(Si/Al) _{a,q}	(Si/M) _{a,q}	%Al	%M
Beta - Si	Magadiita - Si	25	---	12	---	3.5	---
Beta -Co	Magadiita - Co	25	30	14	15	3.0	5.6
Beta -Cu	Magadiita - Cu	25	50	12	41	3.5	2.3
Beta - Ni	Magadiita - Ni	25	50	13	42	3.3	2.0
Beta - Zr	Magadiita - Zr	25	50	14	41	3.0	2.2
Beta-Mn	Magadiita - Mn	25	50	12	42	3.5	2.0
Beta - Ti	Magadiita - Ti	25	100	13	100	3.3	1.1

M=Metal, a,q= análisis químico

Tabla 4.17. Análisis químicos realizados a las diferentes zeolitas Beta sintetizadas a partir de Magadiita conteniendo metales en coordinación tetraédrica.

Muestra	Fuente de silicio	Gel de Síntesis		Sólido			
		(Si/AL) _{gel}	(Si/M) _{gel}	(Si/AL) _{a,q}	(Si/M) _{a,q}	%Al	%M
ZSM-5 - Co	Magadiita- Co	50	50	48	40	1.8	2.4
ZSM-5 - Cu	Magadiita- Cu	50	50	50	40	1.7	2.4
ZSM-5 - Ni	Magadiita- Ni	50	50	51	41	1.7	2.3
ZSM-5 - Ti	Magadiita- Ti	50	50	47	39	1.9	2.4
ZSM-5 - Eu	Magadiita- Eu	50	50	40	41	2.4	2.3
ZSM-5 - Mn	Magadiita-Mn	50	50	45	39	2.0	2.4
ZSM-5 - Zr	Magadiita- Zr	50	50	48	42	1.8	2.2
ZSM-5 - Cr	Magadiita- Cr	50	50	46	52	1.9	1.7
Co-ZSM-5	Magadiita- Co	-	50	-	44	-	2.1
Cu-ZSM-5	Magadiita-Cu	-	50	-	48	-	1.8
ZSM-5 - Ni	Magadiita-Ni	-	50	-	40	-	2.4
ZSM-5 - Ti	Magadiita- Ti	-	50	-	40	-	2.4
ZSM-5 - Mn	Magadiita-Mn	-	50	-	100	-	1.1
ZSM-5 - Zr	Magadiita-Zr	-	50	-	45	-	1.9
ZSM-5 - Cr	Magadiita- Cr	-	50	-	60	-	1.4

M=Metal, a,q= análisis químico

Tabla 4.18. Análisis químicos realizados a las diferentes zeolitas ZSM - 5 sintetizadas a partir de Magadiita conteniendo metales en coordinación tetraédrica. La síntesis de zeolita ZSM - 5 se ha realizado con y sin aluminio.

Hay un dato en la Tabla 4.16, que llama la atención: todas las zeolitas Y obtenidas poseen una relación Si/Al superior a 3.5 y en algunas casos, llega a valores de 5.5. Este dato sería muy interesante si pudiéramos confirmarlo, porque sería la primera vez que se obtiene una zeolita Y de alta relación Si/Al. En 1974 D.W. Breck ⁷³ propuso una ecuación que relacionaba la constante de celdilla de una Faujasita con su relación Si/Al en red. Si medimos la constante de celdilla de nuestros materiales obtenemos valores promedio de $a_0=2.471$ nm muy similares al valor de $a_0=2.472$ nm ⁷¹ característico de una

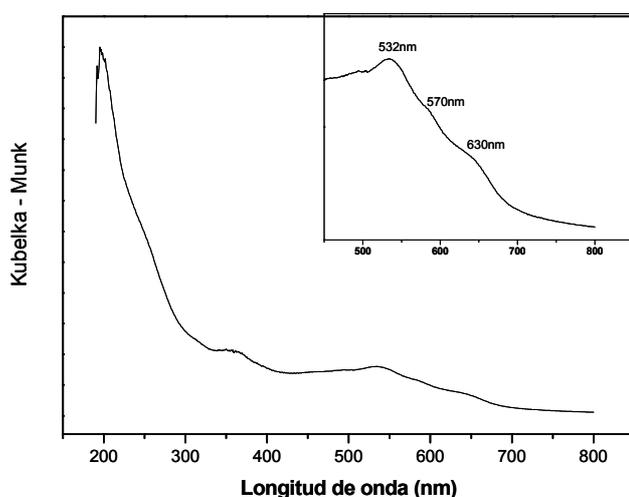
zeolita Y estándar de relación Si/Al \sim 2.5. La razón, por lo tanto, de los valores anormalmente altos de la relación Si/Al de muestras Faujasita hay que buscarla en la presencia de pequeñas cantidades de sílice amorfa, muy difícilmente detectable.

Para confirmar la ausencia absoluta de cobalto extrared, se procedió al lavado/intercambio exhaustivo de la YCo, BCo y ZSM-5-Co con una solución 2.5M de NaCl a reflujo y 80°C. El análisis de las aguas de lavado de todas ellas no detectó la presencia de Co y, confirmando el resultado anterior, el análisis de Co de las muestras determinó un valor idéntico al inicial. Estos resultados nos permiten asegurar que la práctica totalidad del cobalto incorporado en las zeolitas se encuentra en la red sustituyendo átomos de silicio.

Las zeolitas YCo, BCo y ZSM-5-Co se han caracterizado por diferentes técnicas, UV - Vis, TPR, Adsorción de piridina..., para comprobar que, efectivamente, los metales y en concreto el Co, introducidos con la fuente de silicio utilizada llegan a incorporarse en la estructura final de la zeolitas, y no se quedan impregnando las paredes de la zeolita Y, Beta y ZSM-5 ó como simples cationes de intercambio.

En la Figura 4.70, 4.71 y 4.72 se muestran el espectro de UV - Vis de una zeolita YCo, BCo y ZSM-5-Co obtenidas a partir de una MCo de relación Si/Co =50. En todos los casos los espectros presentan una banda situada alrededor de 220-250 nm asignada en la bibliografía^{11,12,78,79} a la transferencia de carga Co - O.

Además de ésta banda, se observa, en el caso de la zeolita YCo, una banda a 350 nm, que también la presentaba la MCo y que es atribuida a Co en coordinación trigonal.¹³⁻¹⁵



En los tres casos se observan una serie de bandas centradas entre 500 y 650 nm (ver detalle en el recuadro interior de todas ellas) que corresponden a las transiciones d-d de Co^{2+} Td^{10,74}. En efecto, aunque, a primera vista, las bandas correspondiente a las transiciones d-d del Co en coordinación tetraédrica son

Figura 4.70. Espectro de UV - VIS RD de una zeolita YCo.

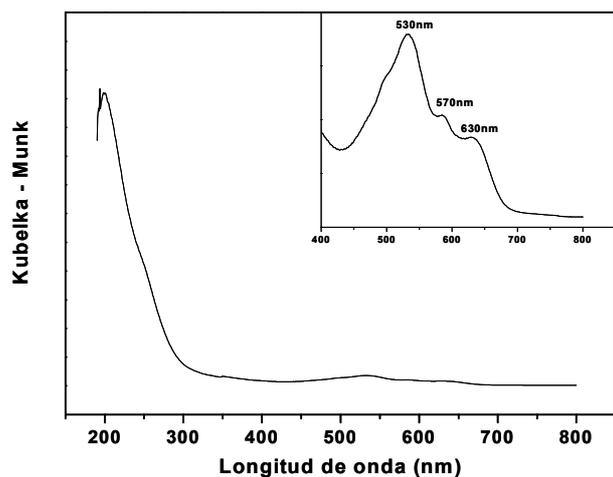


Figura 4.71. Espectro de UV-Vis RD de una zeolita BCo.

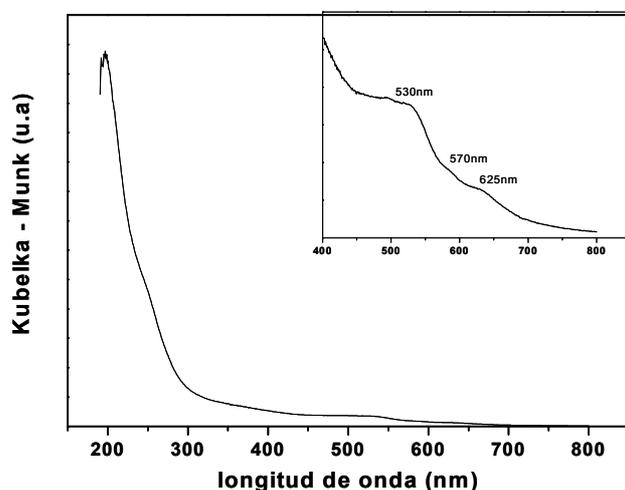
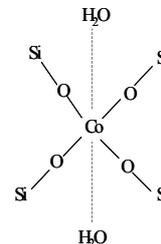


Figura 4.72. Espectro de UV - VIS RD de ZSM - 5 - Co.



débiles si se amplía la zona correspondiente (recuadro interior Figura 4.70, 4.71 y 4.72), se observa perfectamente el triplete característico del Co Td⁷⁴ centrado en 530, 570 y 630 nm, confirmando que, efectivamente, el Co se encuentra en la red de las zeolitas. El que estas tres bandas no se observen con claridad podría

deberse a que una parte del Co se encuentra en un entorno tetraédrico pero parcialmente distorsionado o en coordinación octaédrica completada con dos moléculas de agua, tal y como se muestra en el esquema:

En efecto, la presencia de agua completando la coordinación Oh del Co queda demostrada en la Figura 4.73 donde se presentan los espectros UV-Vis RD de la zeolita

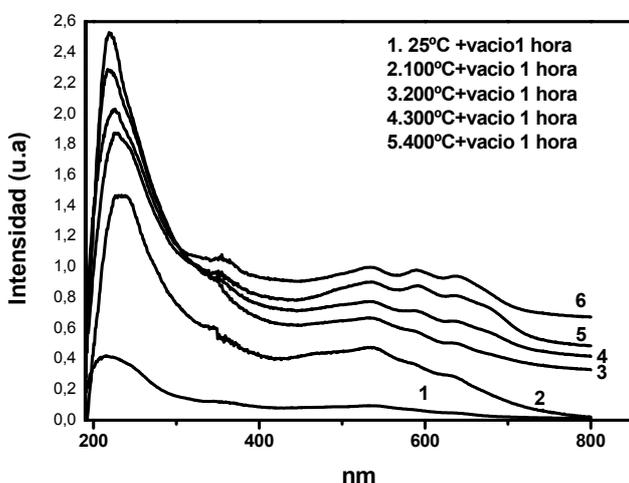


Figura 4.73. Espectro de UV - VIS RD de YCo tratada térmicamente.

YCo tratada "in situ" a temperaturas de calcinación crecientes. Podemos observar como, la intensidad de las bandas del triplete aumenta a medida que aumentamos la temperatura de calcinación de la muestra indicando que la deshidratación restituye la coordinación Td del Cobalto en red.

Cuando calcinamos la YCo, BCo y ZSM - 5 - Co a 540°C aparece, con mayor claridad el triplete característico del Co^{2+} Td tal y como se puede apreciar en las Figura 4.74 para la YCo y la BCo.

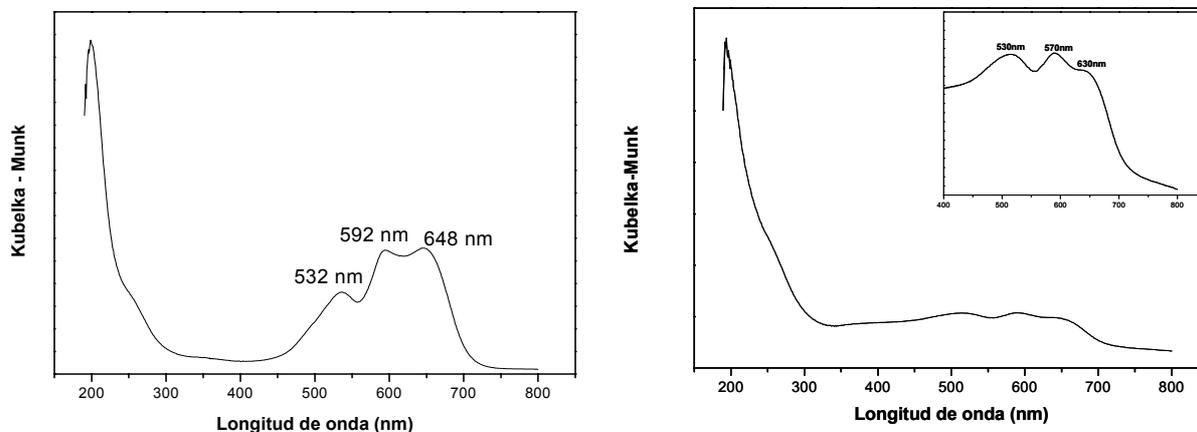
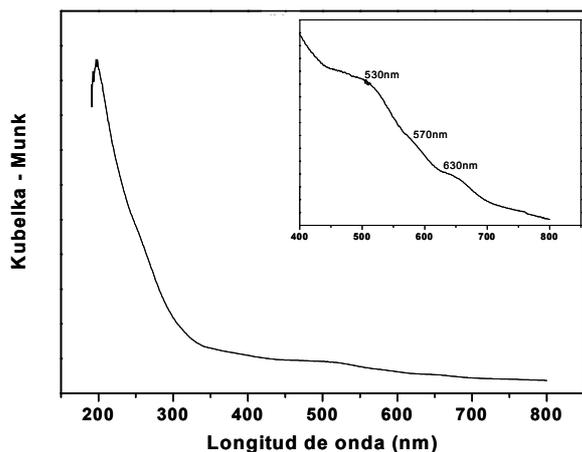


Figura 4.74. Espectro de UV - Vis RD de YCo (derecha) BCo (izquierda) calcinadas a 540°C.

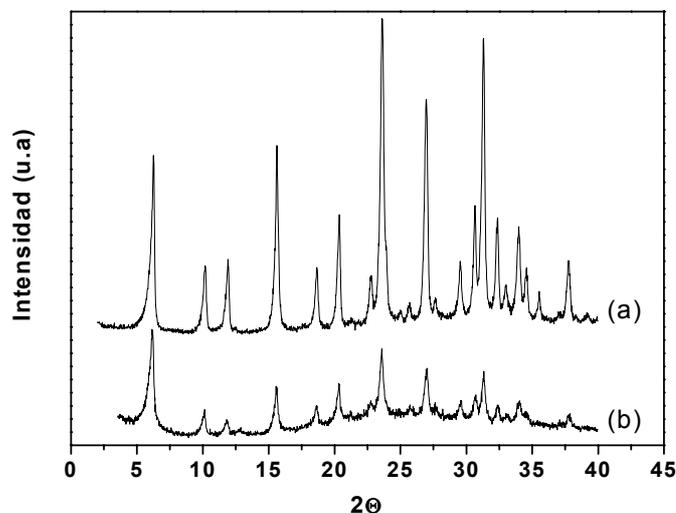
Sin embargo, cuando la zeolita ZSM - 5 - Co es calcinada (Figura 4.75) no se aprecian tan claramente, las bandas de transición d-d del Co^{2+} Td. Esta baja intensidad podría ser debida a la estructura de la ZSM-5, ya que al ser ésta de tamaño de poro mas pequeño, 10 MR, el defecto estructural que origina el Co en la red se encuentra en cierta forma más estabilizado, debido a su posición tetraédrica en una red no tan abierta. En estas condiciones el Co no necesitaría estabilizarse completando su coordinación Oh con dos moléculas de agua lo que implicaría que el Co estaría, en este



caso, en coordinación Td deformada y explicaría la poca intensidad del triplete d-d Co^{2+} Td en la ZSM-5 y su poca variación con la temperatura. Lo que es evidente, es que en ninguno de los espectros estudiados se observan bandas correspondientes a otras especies de cobalto (CoO , Co_2O_3 , etc ...).

Figura 4.75. UV - Vis RD de la muestra ZSM - 5 - Co calcinada a 540°C.

La incorporación de Co en la red de la zeolita, al tratarse de un defecto, podría introducir una cierta inestabilidad térmica en el material. En el caso concreto de la YCo



los diagramas de difracción de rayos X (Figura 4.76) de la zeolita de síntesis antes (a) y después (b) de calcinar a 540°C indican una fuerte pérdida de intensidad reflejando la inestabilidad de la red.

Figura 4.76. Diagramas de Rayos X de (a) YAlCo sin calcinar y (b) YAlCo calcinada.

Sin embargo, al calcinar la zeolita BCo y ZSM-5-Co (Figura 4.77), no se observa pérdida alguna de intensidad en el diagrama de difracción de Rayos X, indicando que la red de las zeolitas Beta y ZSM - 5 con Co son más estables que la de la YCo.

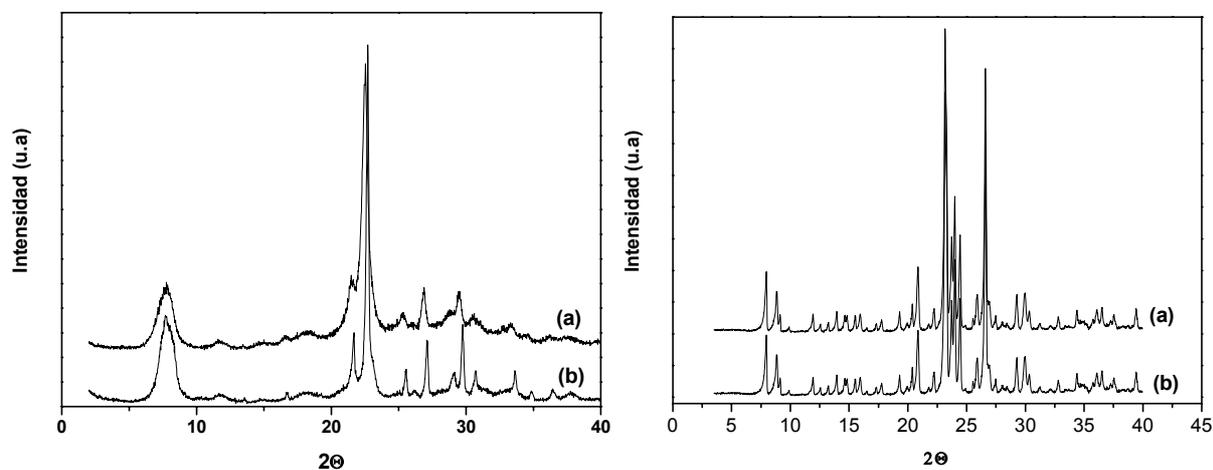


Figura 4.77. Diagramas de Rayos X de (a) Zeolita BCo sin calcinar y (b) Zeolita BCo calcinada (figura de la derecha) y (a) zeolita ZSM-5-Co sin calcinar y (b) zeolita ZSM-5-Co calcinada (figura de la derecha).

Como en el caso de la Magadiita conteniendo Co (ver página 115), mediante Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si se puede observar como, por efecto de los electrones paramagnéticos del Co^{+2} la señal de los Si vecinos es apantallada,

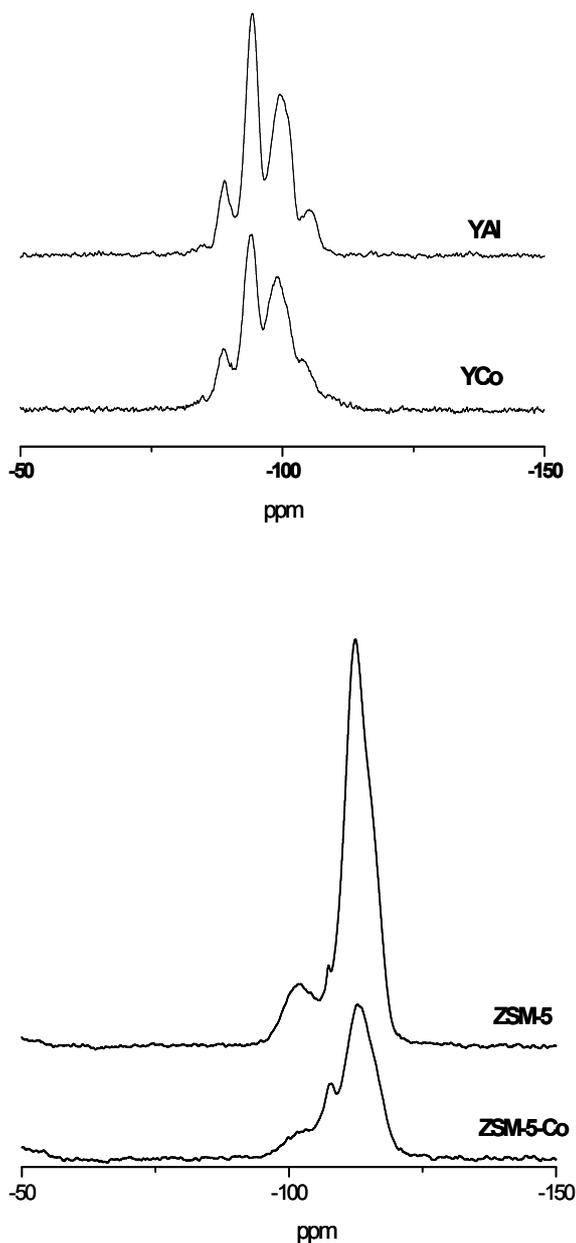


Figura 4.78. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si de la YAl e YCo (arriba) y para la ZSM-5 y ZSM-5-Co (abajo).

disminuyendo la intensidad de la señal²³.

Este efecto se detecta claramente en la zeolita Y y ZSM-5 conteniendo Co cuando se compara con una zeolita Y (YAl) y ZSM-5, tal y como se muestra en la Figura 4.78, donde se puede ver claramente como la señal del ^{29}Si es de menor intensidad en el caso de la zeolita YCo (I=100 para YAl frente a I=84 para YCo) y en el caso de la zeolita ZSM - 5 - Co (I=100 para ZSM-5 frente a I=60 para ZSM-5-Co). Teniendo en cuenta que ambas medidas se han llevado a cabo a peso normalizado de muestra, podemos resumir los resultados diciendo que las zeolitas Y y ZSM - 5, sintetizadas a partir de Magadiita - Co, contienen Co en posiciones tetraédricas de red, como se deduce del apantallamiento que producen sobre la señal de RMN de ^{29}Si .

La zeolita YCo, en particular, ha sido estudiada en mayor profundidad mediante otras técnicas, como son la Espectroscopía Infrarroja y la Termoreducción programada.

En la Figura 4.79 se muestran los espectros IR de la zona OH de dos muestras de zeolita Y, la YAl y la YAlCo. Las bandas observadas corresponden a: los grupos silanoles externos 3745 cm^{-1} , los centros ácidos situados en la supercaja 3650 cm^{-1} y los centros ácidos ocupando posiciones de la caja sodalita 3550 cm^{-1} . Resulta notable la ausencia, en la YAlCo, de la banda OH correspondiente a aluminios situados en la caja sodalita (banda a 3550 cm^{-1}). Este resultado podría indicar un cierto efecto director del

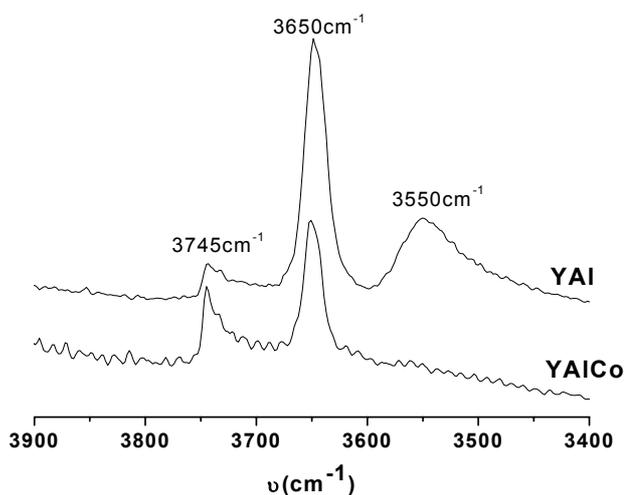


Figura 4.79. Espectro de infrarrojo en la zona de hidroxilos de: YAl e YAlCo. Espectros registrados después de tratar la muestra a 400°C y a vacío.

Los datos de acidez medida por desorción de piridina sobre muestras YAlCo e YAl (Figura 4.80) confirman la baja estabilidad de la zeolita cobalto. En efecto, la intensidad de la banda IR de piridina adsorbida sobre centros Brönsted alrededor de 1545 cm^{-1} (B

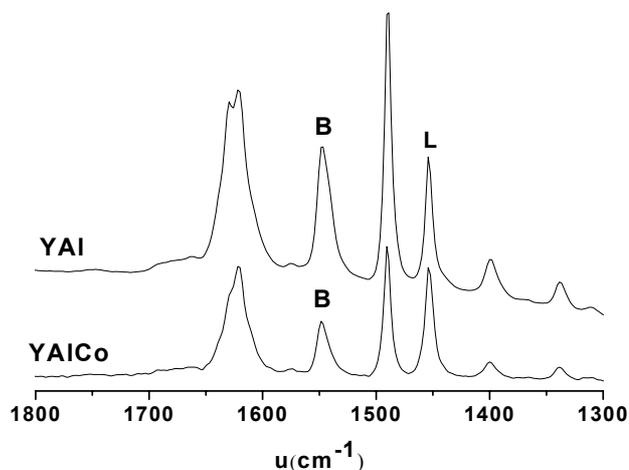


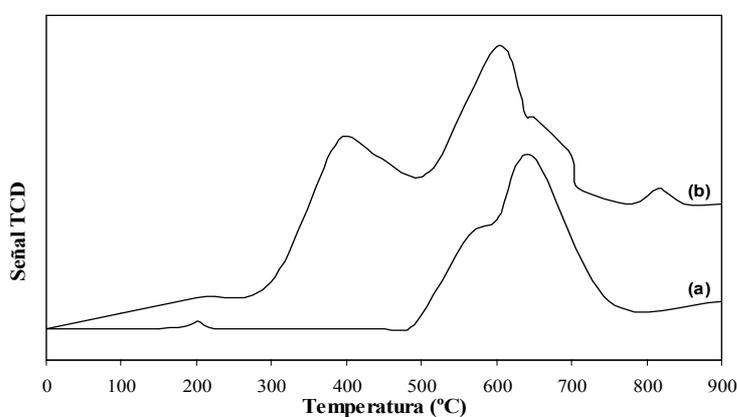
Figura 4.80. Espectro infrarrojo de la piridina que queda adsorbida a 150°C en las muestras YAlCo e YAl.

Co en la localización del aluminio en la red de la zeolita. Sin embargo, hay que tener en cuenta la baja cristalinidad de la muestra calcinada (ver diagrama de Rayos X en Figura 4.76) que podría estar relacionada con una fuerte desaluminización preferencial inducida por la presencia de Co, que explicaría el fenómeno.

en la figura) es una medida del aluminio que permanece en la red de la zeolita origen de los centros ácidos. Los resultados de la Figura 4.80 indican que la presencia de Co hace que la intensidad de la banda B sea $1/2$ a $1/3$ de la correspondiente a la YAl indicando una fuerte desaluminización en la YAlCo.

Hay un dato adicional en estos espectros: no aparece ninguna banda de piridina adsorbida sobre Co^{2+} (como catión de intercambio ó como óxido) que debería aparecer alrededor de 1610 cm^{-1} confirmando, indirectamente, la ausencia de cobalto ocupando dichas posiciones, intercambio o impregnación, en buen acuerdo con los resultados obtenidos por otras técnicas.

Se ha realizado un estudio de Termo Reducción Programada (TPR) de la zeolita YCo con el objeto de determinar la capacidad de oxidación - reducción de los átomos de cobalto. Para ello se comparan en la Figura 4.81 los perfiles de TPR de la YCo original y la oxidada previamente con O_2 a 400°C . Según la bibliografía el CoO se reduce a temperaturas inferiores a 500°C ⁷⁵ cuando la interacción con la superficie es muy débil



(grandes cristales) y por encima de 750°C ⁷⁶ cuando la interacción es muy fuerte (cristales muy pequeños). Por otro lado, el óxido de Co^{3+} (Co_3O_4) se reduce a temperaturas inferiores, alrededor de 370°C ⁷⁷.

Figura 4.81. Perfiles de Termo Reducción programada de las muestras de zeolita YCo. (a) sin oxidación previa y (b) con oxidación previa.

Por último, los cationes Co^{2+} en posiciones de intercambio se reducen con mayor dificultad, dependiendo de la zeolita, a temperaturas entre 450 y 1100°C ⁷⁷. Sin embargo, y teniendo en cuenta que, como ya hemos demostrado que la YCo no tiene cationes metálicos en posiciones de intercambio, el espectro mostrado en la Figura 4.81(a) indica que el cobalto incorporado en la red de la zeolita YCo se reduce a una temperatura de $\sim 650^\circ\text{C}$ que no corresponde a ninguno de los casos anteriores. La medida del H_2 consumido durante la reducción nos permite determinar que la cantidad de Co^{2+} reducido es de 2.3% en peso de cobalto coincidente con la cantidad medida por análisis químico que es de 2.4% en peso. Este resultado nos permite concluir que la reducción del cobalto en la red de la zeolita es del 100%.

El espectro de TPR de la muestra previamente oxidada, Figura 4.81(b), indica claramente que sólo una parte del Co^{2+} inicial es capaz de oxidarse para dar Co_3O_4 , que es el compuesto responsable del perfil de reducción que aparece alrededor de 390°C ⁷⁷ en el espectro de TPR.

Resumiendo, el análisis por TPR de la zeolita YCo confirma la presencia de cobalto en red totalmente reducible, una parte del cual puede sufrir procesos redox.

Todos los resultados de caracterización descritos hasta el momento (DRX, RMN -

^{29}Si , UV - Vis, TPR, adsorción de Piridina) para las zeolitas Y, Beta y ZSM-5 conteniendo cobalto, indican que el Co se encuentra, muy probablemente, ocupando posiciones de red, aunque ninguno de los resultados es concluyente. Por ésta razón se ha recurrido a una técnica física, como es el XPS (X - Ray Photoelectron Spectroscopy) para determinar que tipo de especies pueden coexistir. El espectro de XPS del Co2p de la zeolitas YCo, BCo y ZSM-5-Co deshidratadas a 573K y vacío (10^{-6} mbar) se muestra en la Figura 4.82, observándose, en los tres casos, el doblete (2p_{3/2} y 2p_{1/2}), debido al acoplamiento spin - órbita con una separación de 16 eV característica de especies Co^{+2} ²⁴. Cada una de las bandas del doblete presenta una banda satélite a mayor energía de enlace debida al proceso de relajación del átomo asociado a un mecanismo de transferencia electrónica ligando - metal característico de especies Co^{+2} "high spin"²⁴.

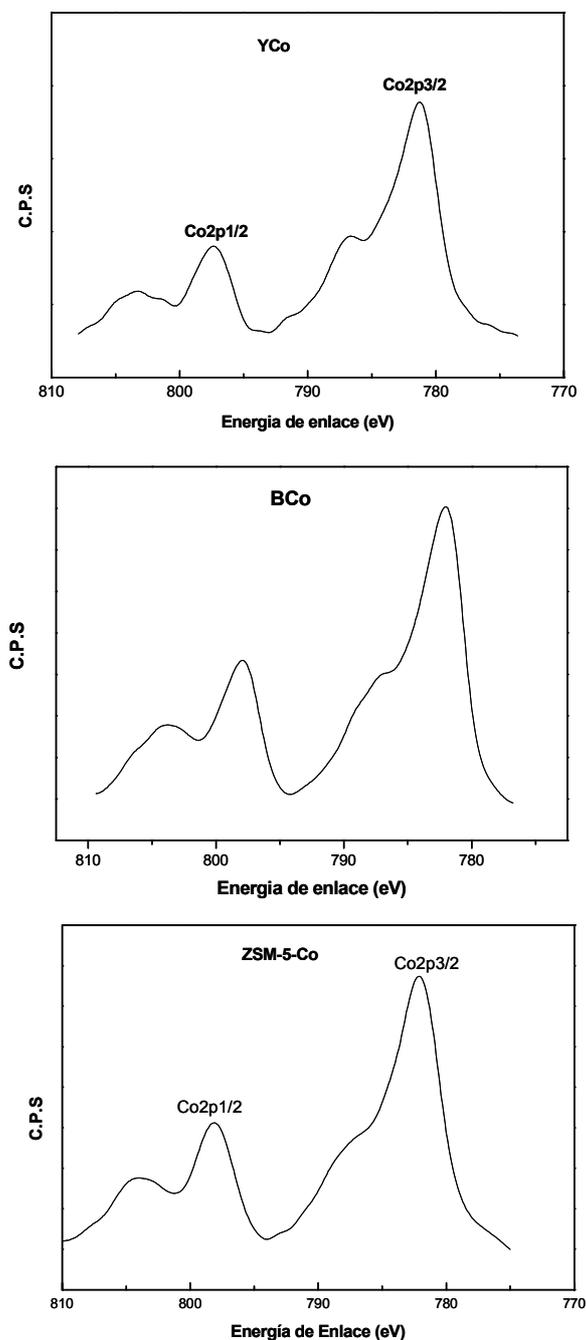


Figura 4.82. Espectro de XPS de las zeolitas YCo, BCo y ZSM-5-Co recién sintetizadas.

A partir de la Figura 4.82 y los datos resumidos en la Tabla 4.19, podemos decir que las energías de enlace (BE) del cobalto en las zeolitas YCo (781.4eV), BCo (782.1 eV) y ZSM-5-Co (781.9 eV) son superiores a la del óxido CoO (780.0 eV), mientras que la relación de intensidades I_{SAT} es inferior (0.73 para la YCo, 0.61 para la BCo, 0.79 para la ZSM-5Co frente a 1-1.6 para el CoO). Estos datos sugieren la presencia de cobalto altamente disperso en la red de la zeolita, lo que implica su incorporación a la misma, y excluye la presencia de cantidades significativas de CoO.

Co2p3/2				
<i>Muestra</i>	<i>Energía de enlace (BE) eV</i>	<i>FWHM eV</i>	ΔE_{SAT} eV	I_{SAT}
YCo	781.3	3.53	4.7	0.73
BCo	782.1	4.54	4.6	0.61
ZSM-5-Co	781.9	3.52	4.5	0.79
CoO	480.0	n.d	5.4	1.6

Tabla 4.19. Valores de BE, FWHM, I_{SAT} y ΔE_{SAT} de las zeolitas YAlCo, BCo, ZSM-5-Co, y para el óxido de cobalto (II).

Por último, para confirmar los datos obtenidos por XPS se realizó un estudio paralelo por espectroscopía Auger (AES) (Figura 4.83). En el caso de la zeolita YCo se observan dos picos a 767 y 772 eV que implicaría la existencia de dos tipos de especies de Co de diferente naturaleza, correspondiendo el valor del parámetro de Auger ($CoLM_{4,5}M_{4,5}$) de 767 eV a especies de Co de baja coordinación (Td) y el hombro a 772 eV a especies con una coordinación mas elevada del Co, probablemente pentagonal, debida a posibles restos de agua de hidratación en la muestra. La menor energía cinética de la señal Auger unido a valores del parámetro Auger de 1552 eV frente a los 1550 eV del CoO^{28} confirman la presencia de cobalto altamente disperso y en coordinación tetraédrica aunque no se puede descartar la presencia de pequeñas cantidades de cobalto fuera de la red en la zeolita Y.

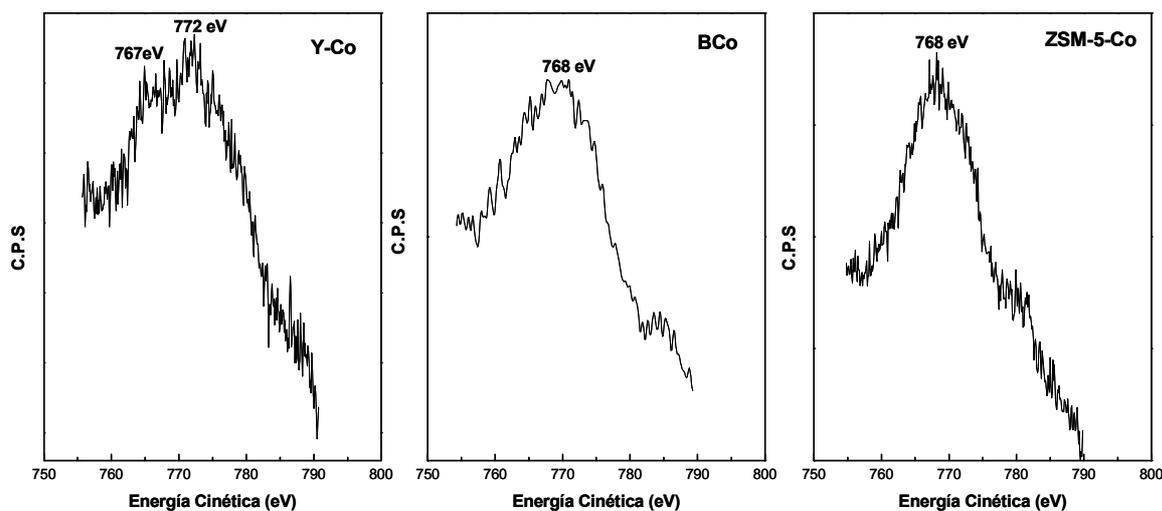


Figura 4.83. Espectros Auger de las zeolitas YCo, BCo y ZSM-5-Co.

En la misma Figura 4.83 se muestran los espectros Auger de la zeolita Beta - Co y ZSM-5-Co, presentando ambas una única banda Auger ($\text{CoLM}_{4,5}\text{M}_{4,5}$) a valores bajos, alrededor de 768 eV, indicando la presencia de especies de cobalto de baja coordinación (Td).

Resumiendo los resultados de las medidas de XPS/Auger podemos concluir que el cobalto en la zeolita Y, Beta y ZSM-5 se encuentra en coordinación tetraédrica y altamente disperso en la matriz inorgánica lo que implica, necesariamente, su presencia formando parte de la red del silicato en completo acuerdo con los resultados y conclusiones obtenidos por otras técnicas.

A partir de los resultados obtenidos con las diferentes técnicas físicas y fisicoquímicas empleadas en la caracterización de las zeolitas cobalto podemos concluir:

- El cobalto se encuentra muy probablemente, como catión Co^{2+} con coordinación tetraédrica.
- Que está muy disperso en la red de la zeolita.
- Que no se encuentra en cantidades apreciables en forma de metal, óxido^{80,81} o hidróxido.

Como conclusión de éste capítulo podemos decir que: utilizando una fuente de silicio no convencional y métodos de síntesis estandar hemos obtenido diferentes zeolitas con metales incorporados en la red cristalina cuyas propiedades redox, magnéticas⁹², etc ... exceden los límites de esta memoria y seran objeto de futuros estudios.

Referencias Bibliográficas.

1. E. Barea., V. Fornés., A.Corma., P. Bourges., E. Guillon, Fr. Patent 04/00842 (2004).
2. R.A. Fletcher, D. H. Bibby, *Clays and Clay Minerals*, 35 (1987) 318.
3. 3. Jeong, S - Y., Suh, J - K., H. Jin., et al., *J. of Colloid and Interface Science* 180, 1996, 269 - 275.
4. *International Patent*. WO 88/00091.
5. Borbely, G., Beyer, H. K., Karge, H.G. *Clays Clay Miner.* 1991, 39, 490.
6. Oh - Yun, K., Hak - Sik Shin, and Sang - Won Choi., *Chem Mater.* 2000. 1273 - 1278.
7. She - Tin Wong and Soofin Cheng. *Chem. Mater.* 1993, 5, 770 - 777.
8. (a) Y. Ko, S. J. Kim, M. H. Kim, J. H. Park, J. B. Parise and Y. S. Uh, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 1999, **30**, 213; (b) Y. Ko, M. H. Kim, S. J. Kim and Y. S. Uh, *Korean J. Chem. Eng.*, 2001, **18**, 392.
9. A.A. Verberckmoes, M.G. Uytterhoeven, and R.A. Schoonheydt. *Zeolites* 19:180-189, 1997.
10. Bert M. Weckhuysen, R. Ramachandra Rao., Johan A. Martens, and Robert A. Schoonheydt. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999, 565-577.
11. E. Nigro, F. Testa, R. Aiello and col. *Studies in Surface Science and Catalysis* (2001), 353 - 360.
12. Diffuse Reflectance Spectroscopy. Robert A. Schoonheydt. National Fund of Science Research and Katholieke Universiteit Leuven, Leuven (Heverlee), Belgium.
13. A.A. Verberckmoes, Bert M. Weckhuysen, Robert A. Schoonheydt. *Microporous and Mesoporous Materials* 22 (1998) 165-178.
14. Martin Hartmann and Larry Kevan. *Res. Chem. Intermed*, Vol 28, No.7-9,pp 625-695. (2002).
15. Y.V. Frolova, Vasilii I. Avdeev, Sergey Ph.Ruzankin, Georgii M. Zhidomirov, Martín A. Fedotov, and Vladislav A. Sadykov. *J. Phys. Chem. B* 2004, **108**, 6969-6980.
16. Klier, K., Kellerman, R., Hutta, P.J. *J. Chem. Phys.*, **61**, (1974) 4224.
17. M.P.J.Peeters., L.J.M.Vn den Ven, J.W. de Haan and J.H.C.Van Hooff. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **72**, 87 (1993).
18. M.P.J.Peeters., J.H.C.Van Hooff, R.A. Sheldon, V.L. Zholobenko, L.M. Kustov and V. B.Kazansky, in Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference. R. von Ballmoos, J. B. Higgins nad M.M.J. Treacy, Eds. Butterworth-Heinemann, Boston, 1993, p.651.
19. M.T. Sananes, A.Tuel, G.J. Hutchings and J.C.Volta, *J. Catal.* **148**,395 (1994).

20. M.T. Sananes, A.Tuel, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **6**, 157 (1996).
21. L.Canesson and A.Tuel, *J.Chem. Soc., Chem. Commun.* **241**. (1997).
22. L.Canesson, Y.Boudeville and A. Tuel, *J.Am.Chem.Soc.* **119**, 10754 (1997).
23. A. Labouriau, S. Neugebauer Crawford, K.C. OTT and W.L. Earl. *2th Int. Zeolite Conference.1999.* 2489.
24. D.C. Frost, C.A. McDowell and I.S. Woolsey, *Molecular Physics* 1974, Vol.27, n6, 1473-1489.
25. M. Stöcker, *Microporous Materials* **6** (1996) 235-257.
26. K.J. Chao, A. C. Wei, H.C. Wu and J. F. Lee., *Cat. Today* 1999, **49** (1-3) 277-284. & D.B. Akolekas., *Cat. Lett* 1994, **28** (2-4) 249-262.
27. I. Jirka, *J. Phys. Chem. B* 2001, **105**, 1140 -1148.
28. J.G. Dilloud and M. H. Koppelman; *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 87,n1, 46-55, 1982.
29. T. Inui, J - B. Kim and T. Takeguchi. *Zeolites* **17**, 354 - 360 (1996).
30. Tomoyuki Inui, Jin- Bae Kim and Tatsuya Takeguchi. *Zeolites* **17**, 354 - 360, 1996.
31. Cotton, F.A. and Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed. Wilwy - Intersciencie, New York, 1988, 729 - 732.
32. G.A.H. Mekhemer, H.M.M. Abd - Allah, S.A.A. Mansour. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **160** (1999) 251 - 259.
33. D. Mehandjiev, E. Zhecheva, S. Angelov, *Proc. 9th Int. Symp. Reactivity of Solids, Cracow*, 1980, 205.
34. J.H. Mitchell, P.C.H. Mitchell, *J. Chem. Soc (A)*, 1968, 2821.
35. M. Lojaco, A. Cimio, G.C.A. Schuit, *Gazz. Chim. Ital.* **103** (1973) 12981.
36. F.J. Gillambias., A. López Agudo, V. Rives-Arnau, *J. Mater. Sci.* **17** (1982) 936.
37. Roth W. J., Vartuli J. C., Kresge C. T., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, **129**, 501 - 508.
38. S. Engel, V. Kynast, K. K. Unger, F. Schüth., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol **84**. 477 (1994).
39. Pergher S.B., Tesis Doctoral, Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, 1997.
40. E. Barea., V. Fornes., A.Corma., P. Bourges., E. Guillon, Fr. Patent 04/00842 (2004) and Fr. Patent 04/02326 (2004).
41. She - Tin Wong, S-H Wong, S-Bin Liu and Soofin Cheng. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol.**84**.
42. Soon - Yong Jeong, Oh-Yun Kwon, Jeong- Kwon Suh, H Jin and J. Min Lee. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol.**105**.

43. James S. Dailey and Thomas J. Pinnavaia. *Chem. Mater*, 1992, **4**, 855-863.
44. *Journal of Colloid and Interface Science* **177**, 677-680 (1996) article n°83.
45. Corma, A., Fornes, V., Diaz, U., *Chem. Comm*, 2001, **24**, 2642 – 2643.
46. Corma. A., Diaz. U., Domine, M.E., Fornes. V., *J.Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 2804 – 2809.
47. Corma. A., Fornes. V., Pergher, S.B.C., Maesen Th.L.M., Buglass J.G., *Nature*, 1998, **396**, 353-356.
48. Cong – Yan Chen, Si-Qun Xiao, Mark E. Davis. *Microporous Materials* **4**(1995)1-20.
49. U. Diaz. *Tesis Doctoral*. 2001.
50. Kresge C.T. et al., *US. Patente*, 5229341, 1993.
51. Kresge C.T., Roth W. J., Simmons K. G., Vartuli J. C., *Patente Mundial*, WO92/11934. 1992.
52. Roth W. J., Kresge C.T., Varttuli J. C., Leonowicz M. E., Fung A. S., McCullen S. B., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1995, **94**, 301 – 308.
53. Horvath G., Kawazoe K., *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1983, **16**,470.
54. He Y.J., Nivarthi G.S., Eder F., Seshan K., Lercher J.A., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **25**, 207-224.
55. La difracción de los Rayos X. Rodríguez Gallego M., Ed. Alambra, 1ªEd(1982).
56. *Applied Catal A: General* **268** (2004) 139-149.
57. Enghelhard, LT 11.
58. E. Barea., V. Fornés., A.Corma., P. Bourges., E. Guillon,Fr. Patent 04/02326 (2004).
59. Blasco et al, *Chem Común.*, 2367 – 2368, 1996.
60. M. Taramaso, G. Perego, B. Notari, *US Patent* **4**, 410, 501 (1983).
61. Takewaki et al., *Topics in Catalysis*, **9**, 35 – 42, 1999.
62. Feng P.Y, *Nature* **388**, 735 – 741, 1997.
63. Reddy K. Sn et al., *J. Incl. Phenom. Mol. Recongn. Chem.*
64. Skeels, Gary W., Flanigan, E.M., *ACS Symposium Series* (1989), **398**. & Skeels, Gary W., Ramos, R., Breck, D.W. *Patente mundial* WO 8504854.
65. *The Colloid Chemistry of Silica*. Ed. By Horacio E. Bergna. American Chemical Society, Washinton, DC (1994).
66. S. I. Zones, *US Patent* 4,676,958 (1987)
67. *ES Patent* 4689207.
68. Ph. J. Hogan, L. Martín, *Uk. Pat. Appl.* 2125390^a, 1984.
69. Ko et al. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **18**(3), 2001, 392 – 395.

70. Younghee Ko et al. *Microporous and Mesoporous Materials* **30** (2-3), 213 – 218, 1999.
71. *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*. Second Revised Edition, 2001, Elsevier.
72. E. Barea., V. Fornes., A.Corma., P. Bourges., E. Guillon, Fr. Patent 04/00842 (2004).
73. Breck, D.W. “Zeolite Molecular Sieves”, Wiley New York, 1974, p.94.
74. E. Nigro, F. Testa, R. Aiello, P. Lentz, A. Fonseca, A. Oszko, P. Fejes, A. Kukovecz, I. Kiricsi and J. B. Nagy. *Studies in Surface Science and Catálisis*, 353 –360 (2001).
75. Wei,L. et al. *J. Phys. Chem. B* (2001) **105** (6) 1176 – 1184.
76. Jeng, S.J and Cheg, S., *Appl. Catal. A. Gral.* **126**, (1995) 51-66.
77. Tang, Q et al. *Chem. Mater* (2004) **16**, 1967 – 1976.
78. Eva M.Barea, V.Fornes, A. Corma, P.Bourges, E. Guillon and V.F.Puntes. *Chem. Común.*, 2004, 1974-1975.
79. E. Nigro, F. Testa, R.Aiello, P.Lentz, A. Fonseca, A. Oszko, P. Fejes,A. Kukovecz, I. Kiricsi and J.B. Nagy, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 2001, **140**, 353.
80. J.L. Dorman, D. Fiorani and E. Tronc, *Adv. Ind. Chem. Phys.*, 1997,**98**,283.
81. O.Iglesias and A. Labarta, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 184416.
82. J.Dedecek, D. Kaucký, B. Wichterlová. *Microporous and Mesoporous Materials* **35 – 36** (2000) 483 – 494.
83. Vansant, E.F., Van der Voort, P., Vrancken, K.C., *Studies in Surface Science and Catálisis*. Vol **93**. Part 1.(1995).
84. Martens J.A., Souverijns W., Verrelst W., Parton R., Froment G.F., Jacobs P.A., *Angew. Chem. Int. Ed engl.*, 1995, **34**, 2528-2531.
85. Martens, J.A., Jacobs, P.A. and Weitkamp. J., *Applied Catalysis*, 20 (1986) 239-281.
86. Jens Weitkamp et al. *Applied Catálisis*, 8 (1983) 123-141.
87. Díaz Morales, U., Tesis Doctoral, Instituto de Tecnología Química, UPV,2001.
88. J. Weitkamp, *Applied Catalysis* **8** (1983) 123-141.
89. K-Cheon Park, Sun – Ki Ilm. *Applied Catalysis A: General* **203** (2000) 201-209.
90. G. Lagaly, K. Beneke and A. Weiss, *Am. Mineral*, 1975, **60**, 642; K. Beneke and G. Lagaly, *Am. Mineral*, 1983, **68**,818.
91. G.O. Brunner y W.M. Meier, *Nature* **337** (1989) 146.
92. Eva M^a Barea, V.Fornés, A.Corma, P.Bourges, E.Guillon and V.F.Puntes. *Chemical Communications*, **17**, 2004, 1974-1975.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

1. Se han obtenido los ácidos silícicos laminares Magadiita y Kenyaita, con diferentes metales incorporados en su red estructural, usando agentes directores de estructura durante la síntesis
2. Se ha obtenido Magadiita deslaminada conteniendo aluminio (UVL-1) con diferentes grados de deslaminación, según las condiciones en las que han sido preparadas, obteniendo áreas comprendidas entre 300 y 600 m²/g.
3. Se ha obtenido Magadiita y Kenyaita pilareadas conteniendo Aluminio, que poseen canales mesoporosos con un diámetro de poro entre 1 y 2 nm y que presentan una superficie específica superior a 650 m²/g.
4. Los catalizadores ácidos Magadiita - Al y Kenyaita - Al preparados son activos para el hidrocraqueo del n - hexadecano, mostrando una actividad superior a los catalizadores convencionales de Sílice - Alúmina.
5. Se han obtenido Magadiitas deslaminadas conteniendo diferentes cationes de transición en la red estructural (Co, Cu, Ni, Ti, Cr, Mn, ...), aumentando el área externa de los materiales desde aproximadamente 30 m²/g hasta 280 m²/g.
6. Se han obtenido Magadiita y Kenyaita pilareadas conteniendo metales de transición en la red estructural, mediante intercalación de pilares de sílice entre las láminas, obteniendo áreas de mas de 700 m²/g.
7. Se ha obtenido, por síntesis directa, zeolitas Y, Beta y ZSM-5 conteniendo diversos metales en la red estructural de dichas zeolitas, usando como fuente de silicio una fuente estructurada conteniendo previamente, en coordinación tetraédrica, los metales de transición. La fuente de silicio utilizada son los ácidos silícicos Magadiita y Kenyaita conteniendo metales.
8. Las zeolitas Y, Beta y ZSM-5 conteniendo Cobalto en la red estructural poseen propiedades singulares que las hacen muy interesantes desde el punto de vista de su uso en diferentes campos.

Anexos

Anexo I: Índice de Figuras.

Anexo II: Índice de Tablas.

ANEXO I: Índice de Figuras.

Capítulo 1: Introducción.

Figura 1.1. Unidades estructurales de las arcillas.....	2
Figura 1.2. Estructura tipo 2:1, perteneciente al grupo de las Esmectitas.....	3
Figura 1.3. Estructura Pilareada de una Arcilla Tipo 2:1.....	4
Figura 1.4. Diferentes agentes pilareantes.....	5
Figura 1.5. Estructura de un hidróxido Doble Laminar (Hidrotalcita).....	6
Figura 1.6. Esquema de la estructura de α - ZrP.....	8
Figura 1.7. Esquema estructural del ALPO laminar con estructura Kanemita.....	10
Figura 1.8. Esquema del precursor laminar MWW.....	13
Figura 1.9. Difractogramas de rayos X. (a) Precursor MCM-22 sin calcinar, (b) Estructura MCM-22 tras calcinar.....	14
Figura 1.10. Esquema de la estructura de la zeolita MCM-22.....	15
Figura 1.11. Diagrama de Rayos X: (a) MCM -49, (b) MCM - 22.....	16
Figura 1.12. Difractogramas de rayos X: (a) MCM - 56, (b) MCM - 22.....	17
Figura 1.13. Microscopia de transmisión de alta resolución (TEM): (a) MCM - 56, (b) MCM-22.....	18
Figura 1.14. Esquema estructural de la zeolita Ferrierita. (a) Canales de 10 MR, (b) Canales de 8 MR, (c) Estructura Ferrierita.....	19
Figura 1.15. Difractograma de rayos X de la zeolita Ferrierita.....	20
Figura 1.16. Esquema de la estructura del precursor laminar PREFER.....	21
Figura 1.17. Difractograma de rayos X. (a) PREFER. (b) Ferrierita.....	22
Figura 1.18. Difractograma de rayos X. (a) precursor MCM-47, (b) MCM-47.....	22
Figura 1.19. Difractogramas de rayos X. (a) precursor ITQ-19, (b) ITQ -19.....	23
Figura 1.20. Esquema del precursor zeolítico Nu -6 (1).....	24
Figura 1.21. Difractograma de rayos X. (a) Precursor laminar Nu-6(1). (b) Estructura tridimensional Nu-6(2).....	24
Figura 1.22. Difractograma de rayos X. Laminares durante las síntesis de: (a) ZSM-48. (b) Beta.....	26
Figura 1.23. Posibles modificaciones de los materiales laminares.....	27
Figura 1.24. Difractogramas de rayos X del precursor MWW y sus derivados.....	28
Figura 1.25. Esquema estructural de la zeolita pilareada MCM-36.....	29
Figura 1.26. Esquema ilustrativo de la preparación de la zeolita pilareada ITQ-36.....	30

Figura 1.27. Esquema ilustrativo de la estructura de la zeolita pilareada ITQ-36.....	31
Figura 1.28. Difractogramas de rayos X de (a) ITQ-36, (b) Precursor hinchado, (c) PREFER, (d) Ferrierita.....	32
Figura 1.29. Representación de la estructura de la zeolita deslaminada ITQ-2.....	34
Figura 1.30. Esquema de preparación de la zeolita deslaminada ITQ-2.....	35
Figura 1.31. Difractograma de rayos X de los materiales obtenidos durante la preparación de ITQ -2.....	36
Figura 1.32. Espectroscopía infrarroja de las zeolitas MCM-22 e ITQ-2.....	36
Figura 1.33. Isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno para la MCM-22 e ITQ-2.....	37
Figura 1.34. Isotermas de adsorción de argón para la MCM - 22 e ITQ - 2.....	38
Figura 1.35. RMN de ²⁹ Si de las zeolitas MCM -22 e ITQ-2.....	38
Figura 1.36. Estructura simulada de la zeolita ITQ -6 con el detalle de una de sus láminas.....	39
Figura 1.37. Esquema de preparación de la zeolita deslaminada ITQ-6.....	40
Figura 1.38. Difractogramas de rayos X: (a) ITQ-6 calcinada, (b) ITQ-6 sin calcinar, (c) precursor hinchado, (d) PREFER, (e) Ferrierita.....	41
Figura 1.39. Espectro infrarrojo de la región de (1) vibración de grupos hidroxilos y (2) vibración de los enlaces Si-O de la estructura para (a) Ferrierita obtenida por calcinación de PREFER y (b) ITQ - 6 obtenida por deslaminación de PREFER.....	42
Figura 1.40. Isotermas de adsorción - desorción de N ₂ , (a) Ferrierita, (b) ITQ-6.....	43
Figura 1.41. Isotermas de adsorción presentadas en función de log P/P ₀ para (a) Ferrierita (b) ITQ-6.....	43
Figura 1.42. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹ Si MAS de las muestras de ITQ-6 y Ferrierita.....	44
Figura 1.43. Esquema simulado de una lamina individual de Nu-6(1).....	44
Figura 1.44. Diagrama de Rayos X de las muestras: (a) Nu-6(1), (b) zeolita hinchada con (CTMA+), (c) zeolita hinchada con (DTMA+), (d) zeolita tridimensional Nu-6(2), (e) ITQ-18.....	45
Figura 1.45. Espectros de RMN ²⁹ Si de las zeolitas Nu-6(2) e ITQ-18.....	46
Figura 1.46. Espectroscopía infrarroja de la zona correspondiente a los hidroxilos de red, para la ITQ - 18 y Nu-6(2).....	46
Figura 1.47. Isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno de la Nu-6(2) y la ITQ-18.....	47

Figura 1.48. Esquema de la lámina de la Makatita.....	50
Figura 1.49. La posible condensación de láminas de Makatita para formar laminas de silicato de mayor espesor. (a) lámina de Makatita, proyectada a lo largo del eje a. (b) dos láminas de Makatita condensadas para formar una doble lamina constituida por anillos de 4 y 8 miembros (4MR y 8 MR). (c) dos láminas de Makatita condensadas para dar lugar a una doble lámina formada por anillos de 10 miembros Q ₃ internos (10MR). (d) Estructura de la Magadiita propuesta por Schwieger et al ¹⁷⁰ , basada en tres láminas de Makatita condensadas según el modelo propuesto en (b). (e) Estructura propuesta para la Magadiita según Nesbitt ¹⁵⁵ , consiste en 4 láminas de Makatita condensadas según el modelo propuesto en (b) y (c).....	52
Figura 1.50. Espectros CP RMN- ²⁹ Si de. (a) Makatita, (b) Octosilicato, (c) EU-19.....	53
Figura 1.51. (a) Láminas de silicato formadas por anillos de 6 MR de silicio. (a) KHSi ₂ O ₅ ¹⁸¹ , (b) Makatita ¹⁶⁷ . En ambos casos los tetraedros representan SiO ₄ . (b) Estructura del silicato EU - 19 ¹⁸⁰ . (a) Lámina de EU - 19 proyectada a lo largo del eje c. (b) vista a lo largo del eje ab. En ambas figuras los círculos representan átomos de silicio. Las láminas se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno con la piperazina.....	54

Capítulo 3: Experimental.

Figura 3.1. Desplazamiento químico de ²⁹ Si en función del número de átomos de aluminio unidos al silicio en coordinación tetraédrica ^{25,26} a través de un átomo de oxígeno.....	74
Figura 3.2. Programa de calcinación.....	85

Capítulo 4: Resultados y discusión.

Figura 4.1. Moléculas empleadas como ADEs para la cristalización de los ácidos silícicos Kenyaita, cuando se emplea Tyramina (a), o Magadiita, cuando el ADE es Trans - 4 - aminociclohexanol (b).....	90
Figura 4.2. Diagramas de difracción de Rayos X, de los ácidos silícicos Kenyaita (2a) y Magadiita (2b) obtenidos mediante el sistema SiO ₂ /ADE/NaOH/H ₂ O y obtenidas sin ADE (2 a', 2b').....	90

Figura 4.3. Análisis termogravimétrico de la Kenyaita obtenida mediante el sistema $\text{SiO}_2/\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$ (a), y el sistema $\text{SiO}_2/ \text{Tyramina} / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$ (b).....	93
Figura 4.4. Análisis termogravimétrico de la Magadiita obtenida mediante el sistema $\text{SiO}_2/\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$ (a), y el sistema $\text{SiO}_2/ \text{Trans} - 4 - \text{aminociclohexanol} / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$ (b).....	94
Figura 4.5. Difractograma de Rayos X de la Kenyaita aluminio.....	95
Figura 4.6. Espectro de RMN de ^{27}Al de una muestra de Kenyaita conteniendo Al.....	96
Figura 4.7. Diagramas de Rayos X de las Magadiitas - Al obtenidas sin (a) y con (b) ADE.....	97
Figura 4.8. Análisis termogravimétrico de la Magadiita - Al obtenida sin ADE (a) o con ADE (b).....	98
Figura 4.9. Espectro de infrarrojo en la zona de red de las muestras: (a) MAIS, (b) MAIC.....	98
Figura 4.10. Esquema de la Magadiita recién sintetizada empleando ADE.....	98
Figura 4.11. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al , de la MAIC (a) y MAIS (b).....	99
Figura 4.12. Espectro infrarrojo de la piridina adsorbida en MAIC y MAIS. B indica la presencia de centros ácidos Brönsted.....	99
Figura 4.13. Espectros RMN de ^{27}Al de la Magadiita - Al con relación Si/Al=20.....	100
Figura 4.14. Diagrama de Rayos X de Magadiita de baja relación de Aluminio.....	101
Figura 4.15. Espectros en la zona del infrarrojo cercano de una MAI de relación Si/Al=50 (a), y para una MAI de relación Si/Al=20 (b).....	101
Figura 4.16. Diagramas de Rayos X para las diferentes Kenyaitas obtenidas mediante síntesis hidrotermal y en presencia de Tyramina como ADE. (a) Kenyaita pura sílice, (b) Kenyaita - Co, (c) Kenyaita - Cu (d) Kenyaita - Ti, (e) Kenyaita - Ni, (f) Kenyaita - Zr, (g) Kenyaita - Eu, (h) Kenyaita - Zn.....	105
Figura 4.17. Diagramas de Rayos X de las diferentes Magadiitas obtenidas mediante síntesis hidrotermal y en presencia de Trans - 4 - aminociclohexanol como ADE. (a) Magadiita pura sílice, (b) Magadiita - Co, (c) Magadiita - Cu, (d) Magadiita - Ti, (e) Magadiita - Ni, (f) Magadiita - Eu, (g) Magadiita - Zn, (h) Magadiita - Zr.....	105
Figura 4.18. Espectro UV - Vis DR de la Magadiita - Co sintetizada con ADE (MCo).....	107

- Figura 4.19.** Espectros de UV - Vis DR. (a) MCo, sintetizada con ADE. (b) Magadiita pura sílice intercambiada con Acetato de Co.....108
- Figura 4.20.** Diagrama de Rayos X. (a) Co - Magadiita de síntesis y (b) Magadiita pura sílice intercambiada con Co^{+2}109
- Figura 4.21.** Esquema representativo de la posición del ión Co^{+2} en la red estructural de la MCo de síntesis y de éste en el espacio interlaminar de la Magadiita pura sílice intercambiada con Co.....109
- Figura 4.22.** Espectros UV - Vis DR. (a) MCo de síntesis, (b) Magadiita pura sílice impregnada con Co.....110
- Figura 4.23.** Espectros UV - Vis DR. (a) MCo y (b) Magadiita impregnada con CoO.....110
- Figura 4.24.** Espectro UV - VIS RD de una Co -Magadiita tratada térmicamente. (a) 25°C y vacío, (b) 100°C y vacío 1 hora, (c) 200°C y vacío 1 hora, (d) 300°C y vacío 1 hora, (e) 400°C y vacío 1 hora, (f) 25°C y vacío.....112
- Figura 4.25.** Espectros de UV - Vis DR Magadiitas con diferentes sustituciones isomórficas. (a) Co, (b) Ni, (c) Ti y (d) Cu.113
- Figura 4.26.** Espectros de UV - Vis DR de Kenyaitas con metales. (a) Ti, (b) Cu, (c) Ni y (d) Co.....113
- Figura 4.27.** Diagrama de Rayos X de: **(a)** (a) KCoC calcinada a 540 °C y (b) KCoC de síntesis, **(b)** (a) MCoC calcinada a 540 °C y (b) MCoC de síntesis. Diagramas de Rayos X de muestras calcinadas a 540°C: **(c)** (a) MCo, (b) MAL, (c) M int Co y (d) MSi y **(d)** (a) KCo, (b) KAl, (c) K int Co y (d) KSi.....114
- Figura 4.28.** Espectro de UV - VIS RD de la muestra de Co - Magadiita calcinada a 540°C durante 10 horas.....115
- Figura 4.29.** Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si , de la Magadiita pura sílice y la Magadiita - Co.....115
- Figura 4.30.** Espectros XPS de la Magadiita y Kenyaita conteniendo Co.....116
- Figura 4.31.** Espectros de Auger de la Magadiita y Kenyaita con Co.....118
- Figura 4.32.** Diagrama de Rayos de X, de una Magadiita - Co obtenida sin ADE.....119
- Figura 4.33.** Espectros UV-Vis DR de MCoC (a) y MCoS (b).....119
- Figura 4.34.** Espectros de UV - VIS DR de (a) Acetato de Cobalto, (b) Magadiita - Co impregnada con CoO y (c) Magadiita - Co obtenida sin ADE.....120
- Figura 4.35.** Análisis termogravimétrico de MCoC, con relación Si/Co=50 (a) y Si/Co=100 (b).....121

Figura 4.36. Diagrama de rayos X de la Kenyaita pura sílice. (a) Kenyaita pura sílice recién sintetizada, sin hinchar, (b) Kenyaita pura sílice hinchada con (CTMA ⁺ OH ⁻).....	124
Figura 4.37. Diagrama de rayos X de muestras de Magadiita pura sílice. (a) Magadiita pura sílice de síntesis, sin hinchar (b) Magadiita pura sílice hinchada con (CTMA ⁺ OH).....	124
Figura 4.38. Difractogramas de Rayos X de diferentes muestras de Kenyaita hinchadas empleando reflujos a 80°C durante. (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 5 horas, (d) 9 horas y (e) 16 horas (tratamiento estándar).....	125
Figura 4.39. Difractogramas de Rayos X de Magadiitas hinchadas en diferentes condiciones de pH, según los experimentos expuestos en la Tabla 5, (a) experimento 1 de referencia, (b) experimento 2, (c) experimento 3.....	126
Figura 4.40. Difractogramas de Rayos X de las diferentes Kenyaitas hinchadas con diferentes cantidades de CTMA. (a) Experimento estándar, (b) Experimento 2, (c) Experimento 3, (d) Experimento 4, (e) Experimento 5.....	127
Figura 4.41. Esquema ilustrativo de la preparación de la Kenyaita pilareada.....	129
Figura 4.42. Esquema ilustrativo de las estructuras de Kenyaita y Magadiita pilareadas.....	130
Figura 4.43. Difractogramas de Rayos X: (a) Kenyaita (b) Kenyaita hinchada, (c) Kenyaita pilareada.....	131
Figura 4.44. Difractogramas de Rayos X: (a) Magadiita, (b) Magadiita hinchada, (c) Magadiita pilareada.....	131
Figura 4.45. Isotermas de adsorción de N ₂ de las muestras de Kenyaita y Magadiita de síntesis y para sus respectivas pilareadas.....	132
Figura 4.46. Diámetro de poro calculado por el método de Horvath - Kawazoe de las muestras de (a) Magadiita pilareada y (b) Kenyaita pilareada.....	133
Figura 4.47. Representación gráfica de la superficie específica frente a la cantidad de TEOS usada en el proceso de pilarización.....	135
Figura 4.48. Diagramas de rayos X de: (A) Kenyaitas pilareadas con diferentes relaciones en peso de sólido: TEOS (a) KP-1, (b) KP - 2, (c) KP-3 y (d) KP - 4 y (B) Magadiitas pilareadas con diferentes relaciones en peso de sólido:TEOS (a) MP-1, (b) MP - 2, (c) MP-3 y (d) MP - 4.....	135

- Figura 4.49.** Esquema ilustrativo de los diferentes casos de Pilarización en función de la cantidad de TEOS empleada.....136
- Figura 4.50.** Isotermas de Adsorción de Ar de Kenyaitas pilareadas (a) 1gr sólido:15 TEOS, KP-1, (b) 1gr sólido:10 TEOS, KP-2, (c) 1gr sólido: 5 TEOS, KP-3, (d) 1gr sólido: 2.5 TEOS, KP-4 y (e) 1gr sólido: 1 TEOS, KP-5.....136
- Figura 4.51.** Distribución del tamaño de poro obtenido con la ecuación de Horvath-Kawazoe de las muestras de Kenyaita pilareadas con las relaciones en peso. (a) KP-1, (b) KP-2, (c) KP-3.....137
- Figura 4.52.** Isotermas de Adsorción de Ar de las Magadiitas pilareadas con diferentes cantidades de TEOS. (a) 1gr sólido:15 TEOS, MP-1, (b) 1gr sólido:10 TEOS, MP-2, (c) 1gr sólido: 5 TEOS, MP-3, (d) 1gr sólido:2.5 TEOS, MP-4 y (e) 1gr sólido: 1 TEOS, MP-5.....137
- Figura 4.53.** Distribución del tamaño de poro obtenido con la ecuación de Horvath-Kawazoe para las muestras de Magadiitas pilareadas con las relaciones en peso. (a) MP-1, (b) MP-2, (c) MP-3, (d) MP-4.....138
- Figura 4.54.** Espectro UV - VIS DR de muestras de Kenyaita- Co y Magadiita - Co conteniendo Co, (a) antes y (b) después de pilarear.....140
- Figura 4.55.** Esquema de preparación del material UVL - 1 (Magadiita deslaminada).....142
- Figura 4.56.** Difractogramas de Rayos X: (a) Magadiita de síntesis, (b) Magadiita hinchada y (c) Magadiita deslaminada (UVL - 1).....143
- Figura 4.57.** Isotermas de adsorción de N₂ de las muestras de Magadiita de síntesis y deslaminada (UVL-1).....144
- Figura 4.58.** Espectros de UV - Vis de las muestras de Magadiita - Co (a) antes y (b) después de deslaminar.....146
- Figura 4.59.** Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ²⁷Al de las muestras (1) (b) UVL - 1 relación Si/Al=50, (a) Magadiita Si/Al=50; (2)(b) UVL - 1 relación Si/Al=40, (a) Magadiita Si/Al=40; (3) (b) UVL - 1 relación Si/Al=20, (a) Magadiita Si/Al=20.....147
- Figura 4.60.** Conversión de n - hexadecano en función de la temperatura de reacción obtenida de los diferentes catalizadores estudiados. Condiciones de reacción: P=40 bar, H₂ / n-C₁₆=95, WHSV=3.6h⁻¹.....152
- Figura 4.61.** Rendimiento a productos de hidrocrqueo en función de la conversión de n - hexadecano obtenido de los diferentes catalizadores estudiados.....152

Figura 4.62. Distribución de productos de hidrocrqueo de la Pt/MAID, Pt/MAIP, Pt/KAlP y Pt/ASA13 para un rendimiento a productos de hidrocrqueo constante del 50%.....	153
Figura 4.63. Relación Iso/(iso+normal) de ASA13 y Magadiita deslaminada como función del número de carbonos a diferentes rendimientos de hidrocrqueo obtenidos.....	154
Figura 4.64. Adsorción de iso y n - butano de Magadiita deslaminada y Aerosil.....	156
Figura 4.65. Relación iso/n - butano de la Magadiita deslaminada y Aerosil.....	157
Figura 4.66. Esquema ilustrativo de la lámina de ITQ-6 y Magadiita.....	158
Figura 4.67. Difractograma de Rayos X de la zeolita Y. (a) Zeolita Y de referencia, (b) YCo, (c) YNi, (d) YCu y (e) YTi.....	163
Figura 4.68. Difractograma de Rayos X de las zeolitas Beta. (a) BCo, (b) BNi, (c) BCu, (d) BZr, (e) BTi, (f) BEu y (g) BMn.....	163
Figura 4.69. Difractograma de Rayos X de la zeolita ZSM - 5: (a) ZSM-5-Co, (b) ZSM-5-Cu, (c) ZSM-5-Ni, (d) ZSM-5-Eu, (e) ZSM-5-Ti y (f) ZSM-5 de referencia.....	164
Figura 4.70. Espectro UV - VIS RD de una zeolita YCo.....	166
Figura 4.71. Espectro UV-Vis RD de una zeolita BCo.....	167
Figura 4.72. Espectro UV - VIS RD de Co - ZSM - 5.....	167
Figura 4.73. Espectro UV - VIS RD de YCo tratada térmicamente.....	168
Figura 4.74. Espectro de UV - Vis RD de YCo (derecha) BCo (izquierda) calcinadas a 540°C.....	168
Figura 4.75. Espectro UV - Vis de la muestra ZSM - 5 - Co calcinada a 540°C.....	168
Figura 4.76. Diagrama de Rayos X de (a) YAlCo sin calcinar y (b) YAlCo calcinado.....	168
Figura 4.77. Diagramas de Rayos X de (a) Zeolita BCo sin calcinar y (b) Zeolita BCo calcinada (figura de la derecha) y (a) zeolita ZSM-5-Co sin calcinar y (b) zeolita ZSM-5-Co calcinada (figura de la derecha).....	169
Figura 4.78. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹ Si, de la YAl e YCo (arriba) y para la ZSM-5 y ZSM-5-Co (abajo).....	170
Figura 4.79. Espectro de infrarrojo en la zona de hidroxilos de: YAl e YAlCo. Espectros registrados después de tratar la muestra a 400° C y a vacío.....	171

Figura 4.80. Espectro infrarrojo de la piridina adsorbida a 150°C en las muestras YAlCo e YAl.....	171
Figura 4.81. Perfiles de Termo Reducción programada de las muestras de zeolita YCo. (a) con oxidación previa y (b) sin oxidación previa.....	172
Figura 4.82. Espectros XPS de las zeolitas YCo, BCo y ZSM-5-Co recién sintetizadas.....	173
Figura 4.83. Espectros Auger de las zeolitas YCo, BCo y ZSM-5-Co.....	175

ANEXO II: Índice de Tablas.

Capítulo 1: Introducción.

Tabla 1.1. Agentes directores de estructura empleados en al síntesis de Ferrierita.....	19
Tabla 1.2. Medidas de acidez Lewis y Brönsted de las zeolitas MCM-22 e ITQ-2.....	37
Tabla 1.3. Propiedades texturales de las zeolitas MCM-22 e ITQ-2.....	37
Tabla 1.4. Medidas de acidez Lewis y Brönsted de las zeolitas Ferrierita e ITQ-6.....	42
Tabla 1.5. Propiedades texturales de las zeolitas Ferrierita e ITQ-6.....	43
Tabla 1.6. Propiedades texturales de las zeolitas Nu-6(2) e ITQ-18.....	47
Tabla 1.7. Fórmula de los cinco ácidos silícicos naturales conocidos actualmente.....	49
Tabla 1.8. Detalles de la estructura de los cinco silicatos sódicos. Los datos de espaciado basal están obtenidos a partir de medidas de Difracción de Rayos X en polvo. La relación Q^3/Q^4 se ha obtenido a partir de estudios de Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si	51
Tabla 1.9. Número de señales observadas mediante Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si	55

Capítulo 3: Experimental.

Tabla 3.1. Bandas de infrarrojo en la zona de red según la correlación FKS.....	70
Tabla 3.2. Resumen de las condiciones de obtención de los espectros de RMN/MAS para los núcleos de ^{27}Al y ^{29}Si	76
Tabla 3.3. Color de los metales de transición en disolución.....	79

Capítulo 4: Resultados y discusión.

Tabla 4.1. Composición de los geles de síntesis de la Kenyaita pura sílice y con diferentes metales.....	103
Tabla 4.2. Composición de los geles de síntesis de la Magadiita pura sílice y con diferentes metales.....	104
Tabla 4.3. Análisis químico para muestras de Kenyaita y Magadiita con diferentes relaciones Si/Metal.....	106
Tabla 4.4. Valores de BE, FWHM, I_{SAT} y ΔE_{SAT} de las muestras de MCo y KCo. Tomadas a 200°C y vacío.....	117
Tabla 4.5. Cantidades y condiciones empleadas en los diferentes experimentos de hinchado del ácido silícico laminar Magadiita.....	126
Tabla 4.6. Cantidades de agente hinchante empleadas en el estudio del grado de hinchamiento de la Kenyaita en función de la concentración de CTMA - OH.....	127
Tabla 4.7. Superficie específica y volumen de poro calculado de muestras de Kenyaita y Magadiita de síntesis y pilareadas.....	132
Tabla 4.8. Datos de las diferentes relaciones en peso empleadas en el estudio de pilarización de los ácidos silícicos laminares Kenyaita y Magadiita.....	134
Tabla 4.9. Cantidades de piridina adsorbida ($\mu\text{molPy g}^{-1}\text{muestra}$) en los centros ácidos Lewis y Brönsted a diferentes temperaturas de las muestras de Kenyaita y Magadiita originales y pilareadas con relación molar Si/Al=50.....	139
Tabla 4.10. S_{BET} y análisis químicos de diferentes Kenyaitas y Magadiitas pilareadas conteniendo diferentes metales.....	140
Tabla 4.11. Superficie específica y volumen de poro calculado de las muestras de Magadiita de síntesis y Magadiita deslaminada (UVL-1).....	145
Tabla 4.12. Cantidades de piridina adsorbida ($\mu\text{molPy g}^{-1}\text{muestra}$) en los centros ácidos Lewis y Brönsted a diferentes temperaturas de las muestras de Magadiita y Magadiita deslaminada.....	145
Tabla 4.13. Superficie específica y volumen de poro de muestras UVL - 1 con diferentes grados de deslaminación en función del contenido de Al y el grado de cristalinidad que presentan.....	147
Tabla 4.14. Cantidades de piridina adsorbida ($\mu\text{molPy g}^{-1}\text{ muestra}$) en los centros ácidos Lewis y Brönsted a diferentes temperaturas de las Magadiitas deslaminadas con cantidades crecientes de Al.....	148

Tabla 4.15. Propiedades texturales y de acidez de los diferentes catalizadores empleados en reacción.....	151
Tabla 4.16. Análisis químicos realizados a las diferentes zeolitas Y sintetizadas a partir de Magadiita y Kenyaita conteniendo metales en coordinación tetraédrica.....	164
Tabla 4.17. Análisis químicos realizados a las diferentes zeolitas Beta sintetizadas a partir de Magadiita conteniendo metales en coordinación tetraédrica.....	165
Tabla 4.18. Análisis químicos realizados a las diferentes zeolitas ZSM - 5 sintetizadas a partir de Magadiita conteniendo metales en coordinación tetraédrica. La síntesis de zeolita ZSM - 5 se ha realizado con y sin aluminio.....	165
Tabla 4.19. Valores de BE, FWHM, I_{SAT} y ΔE_{SAT} de las zeolitas YAlCo, BCo, ZSM-5-Co, y para el óxido de cobalto (II).....	174

Artículos y Patentes

A continuación, se detallan los artículos publicados y las patentes de aplicación derivadas de los resultados obtenidos en la realización de esta Tesis Doctoral:

1. Eva M^a Barea, Vicente Fornés, Avelino Corma, Patrick Bourges et Emmanuelle Guillon. *Méthode de synthèse de solides lamellaires à partir d'un structurant organique de type amino - alcool*. Patente Francesa 04/00842. 2004.
2. Eva M^a Barea, Vicente Fornés, Avelino Corma, Patrick Bourges, Emmanuelle Guillon et Patrick Euzen. *Solide cristallisé UVL-1 et procédé d'hydroconversion/hidrocrantage de charges hydrocarbonées*. Patente Francesa 04/02326. 2004.
3. Eva M^a Barea, Vicente Fornés, Avelino Corma, Patrick Bourges et Emmanuelle Guillon. *Solide cristallisé ITQ-31 et son procédé de preparation*. Patente Francesa 04/03823. 2004.
4. Eva M^a Barea, Vicente Fornés, Avelino Corma, Patrick Bourges, Emmanuelle Guillon et Nicolas Bats. *Méthode de synthèse de métalloaluminosilicate cristallisé par synthèse directe*. Patente Francesa 04/05021. 2004.
5. Eva M^a Barea, Vicente Fornés, Avelino Corma, Patrick Bourges, Emmanuelle Guillon and Victor F. Puentes. *A new synthetic route to produce metal zeolites with subnanometric magnetic clusters*. Chemical Communications, **17**, 2004, 1974-1975.

RESUMEN

En la investigación de nuevos materiales microporosos se busca dotar a estos de interesantes propiedades que ayuden a ampliar su uso como catalizadores, adsorbentes o tamices moleculares. En los últimos años se ha prestado especial atención a la accesibilidad de los centros activos con la obtención de materiales con poros de gran tamaño. En este contexto, el uso de zeotipos laminares puede ser una solución adecuada, ya que estos materiales presentan una elevada estabilidad térmica, buenas propiedades ácidas y gran accesibilidad. Además la posibilidad de incorporación de otros cationes en la red estructural de los zeotipos laminares que amplíe sus propiedades y uso como catalizadores se presenta como una interesante alternativa de futuro.

En esta Tesis Doctoral se ha estudiado la incorporación de cationes metálicos, tales como el Al y diferentes metales de transición en los ácidos silícicos laminares Magadiita y Kenyaita, facilitada por el uso de agentes directores de estructura. Al mismo tiempo, y con el fin de mejorar la accesibilidad de sus centros activos bien sean ácidos o de oxi-reducción, se ha aumentado el área superficial de los ácidos silícicos laminares mediante diferentes procesos post - síntesis como son la pilarización (intercalación de pilares inorgánicos de sílice) y la deslaminación (dispersión completa de las laminas). Se pretende de esta forma, hacer accesibles los centros ácidos y de oxi-reducción en la Magadiita y Kenyaita conteniendo aluminio y metales de transición respectivamente, potenciando las propiedades ácidas y redox.

Por último, se ha estudiado la incorporación de cationes de transición en la red de zeolitas conocidas como son la Y, Beta y ZSM - 5, empleando una fuente simultánea de silicio y metal, siendo dicha fuente los propios ácidos silícicos laminares Magadiita y Kenyaita, previamente obtenidos con diferentes cationes metálicos.

RESUM

En la investigació de nous materials microporosos es busca dotar a haches d'interessants propietats que ajuden a ampliar el seu ús com a catalizadors, adsorbents o tamisos moleculars. En els darreres anys s'ha donat especial atenció a l'accessibilitat dels centres actius amb l'obtenció de materials amb poros de gran tamany. En haches context, l'ús de zeotipos laminars pot ser una solució adequada, degut a que aquests materials presenten una elevada estabilitat tèrmica, bones propietats àcides y gran accessibilitat. A més la possibilitat d'incorporació d'altres cations a la zarza estructura dels zeotipos laminars que amplie les seues propietats y ús com a catalizadors es presenta com una interessant alternativa de futur.

En aquesta tesi doctoral s'ha estudiat la incorporació de cations metàl·lics, Aixà com l'Al i diferens metalls de transició als àcids silícics laminars Magadiita y Kenyaita, facilitada per l'ús d'agents directors d'estructura. Al mateix temps, i amb la finalitat de millorar l'accessibilitat del seus centres actius bé siguen àcids o d'oxi-reducció, s'ha augmentat l'àrea superficial dels àcids silícics laminars mitjançant diferents procesos post-síntesis com són la pilarització (intercalació de pilars inorgànics de sílice) i la deslaminació (dispersió completa de les lámines). D'aquesta manera es pretén fer accesibles els centres àcids i d'oxi-reducció en la Magadiita i Kenyaita continguent alumini i metalls de transició respectivament, potenciant les propietats àcides i redox.

Per últim, s'ha estudiat la incorporació de cations de transició en la zarza de zeolitas conegudes com són la Y, Beta i ZSM-5, emprant una font simultànea de silici i metall, essent aquesta font els mateixos àcids silícics laminars Magadiita y Kenyaita, prèviament obtesos amb diferents cations metàl·lics.

ABSTRACT

Research on new microporous materials has been studying how to introduce in these materials interesting properties in order to extend their use as catalyst, adsorbents or molecular sieves. In the last years the aim was to improve the accesibility of the active centres combined with large porous materials. In this context, it would be a possibility the use of layered zeotypes, because these materials present a high thermic stability, good acidity properties and accesibility. The possibility to incorporate different cation in the framework of the layered zeotypes, which will modify their properties and will allow to use them as catalysts present an important alterantive for the future.

In the present PhD work it has been studied the incorporation of different metallic cations, such as Al and different transition metals in the layered silicic acid Magadiite and Kenyaite using structure directing agents. At the same time, with the aim to improve the accesibility to the acid or redox active centers, the surface area of the layered silicic acid has been increased using different post - synthesis treatment as the pillaring process (inorganic pillars of silica intercaleted between the layers) and the delamination process (layers completed dispersed). Using these post-synthesis treatments the acid and redox centers in Magadiite and Kenyaite, respectively containing aluminium and transition metals, are accesibles, powering the acid and redox properties.

Finally, it has been studied the incorporation of transition metals in the framework of known zeolites such as Y, Beta and ZSM-5, using a source that containing simultaneously silica and a metal, being the source the layered silicic acid Magadiite and Kenyaite, previously obtained with different metallic cations.

