

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I ANTECEDENTES DEL TRABAJO

Los aluminosilicatos son un grupo de materiales de muy diversa estructura, cristalina, que son utilizados en diferentes aplicaciones de interés industrial y económico. La mayor ventaja de estos materiales es la facilidad para modificar sus propiedades adecuándolas a las necesidades concretas de la aplicación a la que son destinadas, además de poder sintetizarse en el laboratorio a partir de sus componentes elementales.

Son numerosos los trabajos realizados sobre aluminosilicatos de distinta composición, naturales y sintéticos, amorfos y cristalinos,... Todos ellos se centran en la caracterización de estos productos y estudio de su aplicabilidad en distintos procesos; además del empleo de métodos de síntesis que permitan mejorar el rendimiento para una determinada reacción.

Desde principios de siglo las interesantes propiedades de un determinado grupo de aluminosilicatos denominado zeolitas, estimularon el interés de los investigadores por lograr en el laboratorio cristales con sus características, u optimizar las propiedades de productos naturales. Desde entonces ha habido un crecimiento continuo en el número de productos

zeolíticos sintéticos y en el de sus posibles aplicaciones, reflejado en el número de patentes registradas anualmente.

Tanto las arcillas naturales como las apilaradas o las zeolitas, presentan un conjunto de propiedades superficiales que se piden a los soportes de catalizadores: gran superficie específica, alta estabilidad térmica, capacidad de adsorción y homogeneidad en la distribución de centros, como se deduce de la estructura cristalina. Por tanto, estos materiales ofrecen una amplia gama de posibilidades para el diseño o preparación de catalizadores [1,2].

El MCM-41 (Mobil Crystalline Material) es el primer sólido mesoporoso sintetizado con poros regularmente ordenados y una distribución de tamaños de poro muy estrecha. Después del descubrimiento del MCM-41 a principios de los años 1990 [3,4] a lo largo de estos años hasta la actualidad se está llevando a cabo una labor intensa en el área de los sistemas mesoporosos y se ha adquirido un conocimiento bastante preciso sobre la estructura, los mecanismos de formación, el control de la morfología y las aplicaciones prácticas. Estos materiales mesoporosos atraen su atención por sus potenciales usos como adsorbentes y catalizadores, o soportes de catalizadores, pues una fase metálica puede ser soportada o incorporada a su red.

En este sentido se ha desarrollado y puesto a punto la incorporación de la fase metálica sobre silicatos a través de procedimientos “suaves” como es la inmovilización de organometálicos; aprovechando las conocidas ventajas que este procedimiento lleva consigo, al potenciar una fase activa uniforme, que acorte distancias metal-soporte, altamente disperso y resistente a la sinterización.

En las dos últimas décadas el grupo de investigación, en el que se ha realizado el trabajo de la presente Memoria, ha llevado a cabo el estudio y modificación de silicatos, preferentemente de origen español, en arcillas con pilares (arcillas apilaradas) y/ o en productos zeolíticos y sus aplicaciones como adsorbentes, catalizadores y soportes de catalizadores metálicos. Dicho grupo de investigación ha llevado a cabo recientemente el estudio de la síntesis

y caracterización de materiales mesoporosos como MCM-41 y SBA-15 de posible utilidad como soportes de catalizadores.

Por todo ello, en la memoria que se presenta se pretende realizar un estudio comparativo de la idoneidad como soportes de arcillas modificadas (arcillas con pilares o zeolitas) y nanomateriales (MCM-41), previamente sintetizados ambos tipos de materiales, en el laboratorio, y su posterior valoración en el comportamiento catalítico en catálisis heterogénea. Antes de exponer detalladamente (apartado IV del presente capítulo) los objetivos pormenorizados, se recoge a continuación una introducción de los materiales que se utilizaron como soporte y a la reacción con la que se ensayará.

I.1. SILICATOS

No fue sino hasta el año de 1912 cuando, gracias a los físicos Bragg y Laue, que descubrieron las propiedades de los rayos X, fue posible desentrañar la estructura interna de los minerales. Estos son compuestos cristalinos, es decir, que a escala molecular están formados por planos y caras muy bien definidos, los cuales tienen la propiedad de dispersar los rayos X y producir así patrones de interferencia, los cuales nos proporcionan información muy valiosa sobre los arreglos cristalinos de las sustancias minerales.

Después, con el microscopio electrónico, desarrollado por primera vez por Knoll y Ruska en Alemania en el 1931, fue posible observar directamente los minerales cristalinos, su forma y su geometría [5].

Mediante las técnicas apuntadas, se sabe que los silicatos están formados por cristales regulares y, si vamos a una escala más pequeña, veríamos que estos cristales tienen a su vez una unidad básica: el tetraedro (en griego “cuatro caras”), tal y como se ilustra en la figura I.1. Esta es el “unidad elemental” con que podemos construir los edificios moleculares que forman a los silicatos.

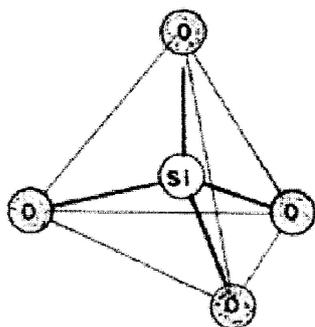


Figura I.1. El tetraedro elemental o la pirámide triangular.

El tetraedro de la figura I.1 está compuesto por un átomo central de silicio (Si) y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas (O). Si cada átomo de silicio tiene cuatro cargas eléctricas positivas, mientras que cada átomo de oxígeno tiene dos cargas negativas, es necesario que cada uno de los átomos de oxígeno use una de sus cargas para atraer a una de las cargas del silicio, quedando así saturado el átomo central (Si), mientras que las esquinas todavía tienen una carga negativa para enlazarse a otro átomo con carga positiva. Cuando esto último ocurre, entonces tenemos que se puede formar una cadena de tetraedros, mediante los enlaces del tipo: ...-O-Si-O-Si-O-Si-O-...

Similarmente, mediante este mecanismo podemos formar cadenas verticales que se unen a las cadenas horizontales para formar redes, de la manera siguiente: si seguimos armando la estructura, podemos superponer una red encima de otra, a manera de formar unidades tridimensionales.

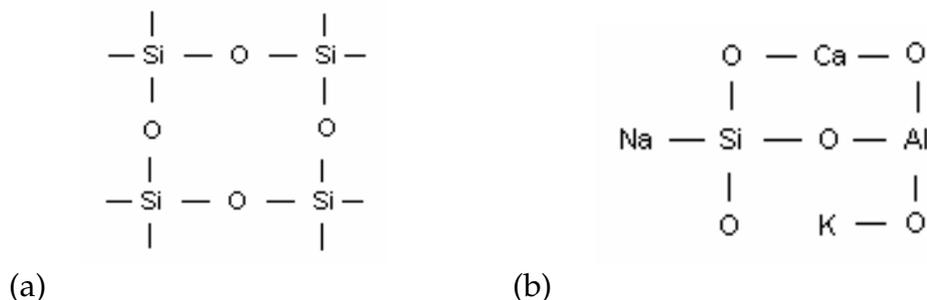


Figura I.2. Una cadena de tetraedros (a) y unidades tridimensionales (b).

También podemos sustituir uno de los átomos de silicio por otro, por ejemplo de aluminio (Al), con lo cual la unidad quedaría desequilibrada, ya que el aluminio sólo tiene tres cargas eléctricas positivas en vez de cuatro, dejando una carga negativa "extra" en uno de los átomos de oxígeno, por ejemplo la figura I.2(b).

Como se observa en la figura I.2, la carga negativa desequilibrada puede ser compensada por un catión positivo, por ejemplo el sodio (Na) o el potasio (K), con lo cual se logra nuevamente una estructura neutra.

Existen dos reglas básicas que nos dicen cómo unir dos o más tetraedros (Reglas de Pauling):

1) La suma de las cargas negativas debe ser igual a la suma de las cargas positivas, de manera que la estructura sea eléctricamente neutra.

2) Todos los elementos con carga positiva (cationes) pueden enlazarse o rodearse de elementos cargados negativamente, coordinándose con ellos de modo que las unidades coordinadas dependen únicamente de los tamaños entre el catión (+) y el anión (-) respectivo.

Existe una tercera regla conocida como Regla de Lowenstein: No es válido enlazar dos tetraedros que tengan un átomo central de aluminio cada uno. Esto nos indica que dos tetraedros de aluminio sólo pueden enlazarse mediante otro tetraedro intermedio a base de silicio.

Siguiendo estas sencillas reglas podemos armar la estructura de manera que un tetraedro (1T) pueda unirse a otro para formar un arreglo tipo 2T (dos tetraedros) o bien 3T, etc. Así, en la figura I.3 se reúnen todas las posibles combinaciones de tetraedros que dan origen a una serie de vistosas geometrías, en forma de cadena simple, doble, redes de motivos hexagonales, etc. Lo más sorprendente es que cada uno de estos arreglos es típico de alguno de los minerales de silicatos más conocidos. Así vemos que el mineral circón está compuesto de tetraedros aislados (1T), mientras que los piroxenos por cadenas simples de un número infinito de miembros (nT) [6].

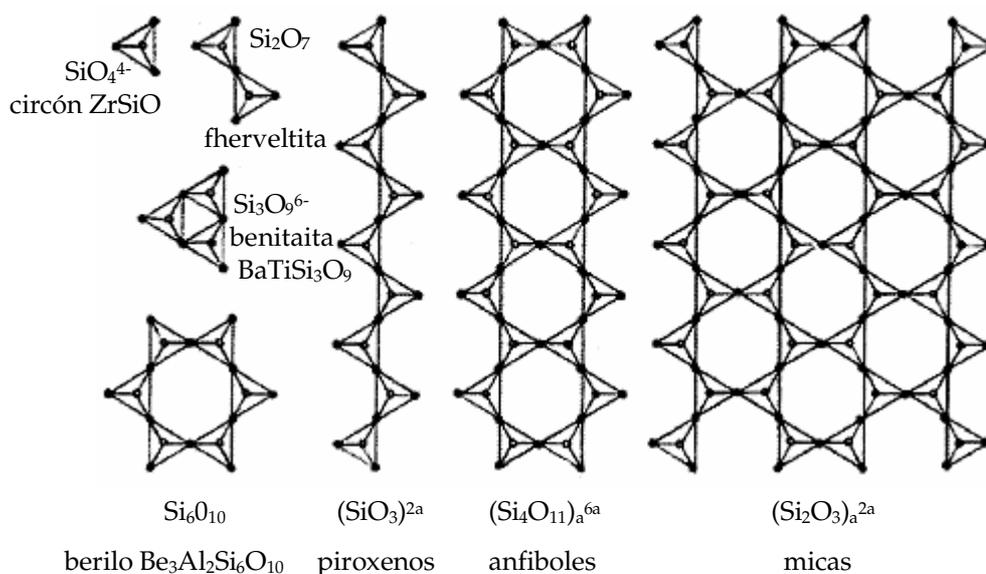


Figura I.3. La estructura de los silicatos [6].

En particular, las redes de tetraedros que se extienden a lo largo y a lo ancho, formando hojas completas, constituyen el grupo de filosilicatos, o estructuras laminares, del que forman parte las arcillas.

Una propiedad extraordinaria de estas estructuras es su posibilidad de ser capaces de sustituir al átomo de silicio (Si), situado en el centro de los tetraedros (Figura I.1), por otro de menor carga como el aluminio (Al^{3+}), generando así una deficiencia de carga positiva, o un exceso de carga negativa en el tetraedro, la cual necesita atraer a otros cationes para compensarse, por ejemplo Na, K, Ca, etc. Este es el mecanismo que permite a los silicatos tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico, tan importantes que a ellas se deben las propiedades catalíticas de las arcillas. Esto es un ejemplo típico de lo que ocurre a menudo en la química, es decir, que los arreglos cristalinos, las sustituciones, etc., representan aspectos físicos, que ocurren a escala molecular, estableciendo o modificando las propiedades químicas de los materiales.

I.2. ARCILLAS

I.2.1. Características generales de las arcillas

Las arcillas constituyen casi el 70% de la corteza terrestre y la mayor ventaja de estos materiales, aparte de su disponibilidad, es que debido a su estructura laminar, obligan a que una reacción química se produzca en un plano y no en el espacio tridimensional, lo que hace que ésta sea mucho más rápida [7]. Además, la facilidad para modificar sus propiedades adecuándolas a las necesidades concretas de la aplicación a la que son destinadas, justifica su utilización.

Se define la arcilla [7] como una roca sedimentaria consistente en mezclas de distintos minerales, esencialmente silicatos hidratados de aluminio, hierro o magnesio, junto a diversas impurezas, en forma de partículas cristalinas extremadamente pequeñas y en proporciones variables.

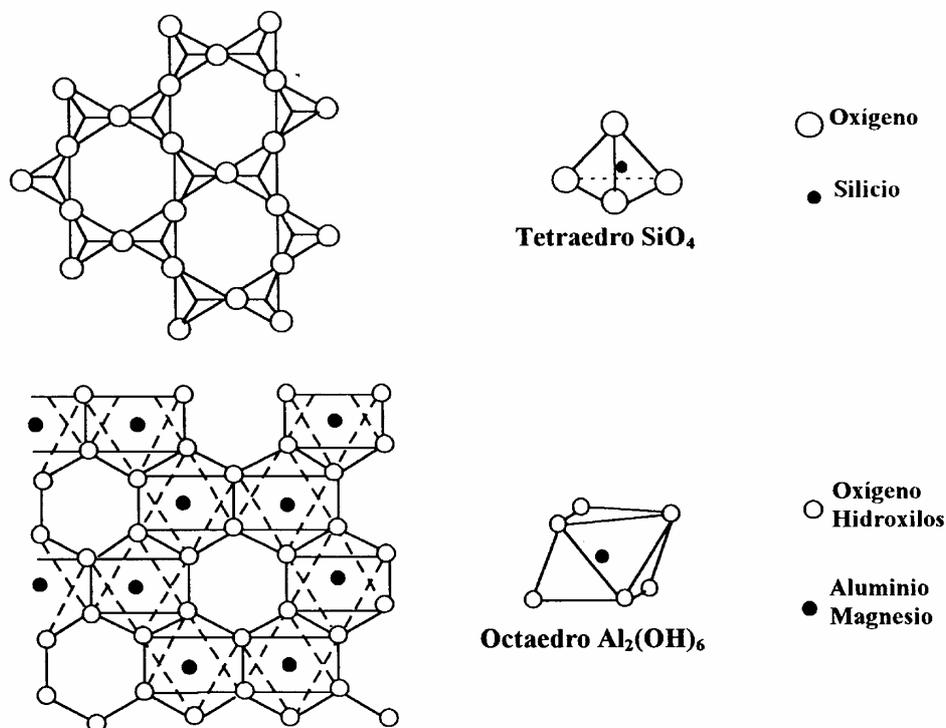


Figura I.4. Representación esquemática de la capa tetraédrica (superior) y octaédrica (inferior).

La estructura cristalina de las arcillas está formada principalmente por dos grupos: grupos de sílice tetraédricos y grupos de alúmina octaédricos [8]. Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros y octaedros (figura I.4).

La estructura final resulta de la condensación de ambas capas para formar las láminas. Para ello se comparten los oxígenos apicales de la capa tetraédrica con los oxígenos libres de la octaédrica. Si un mineral de arcilla presenta un empaquetamiento de una capa tetraédrica y una octaédrica se denomina de tipo 1:1; de una octaédrica entre dos tetraédricas, de tipo 2:1; y si son dos de cada uno, tipo 2:2.

En los huecos octaédricos se alojan generalmente Al^{3+} o Mg^{2+} . Si el ión es el Mg^{2+} , se ocuparán todos los huecos y tendremos una configuración trioctaédrica, pero si es el Al^{3+} , debido a su mayor carga, sólo se ocuparán 2/3 de los mismos, dando lugar a la estructura dioctaédrica.

El Si^{4+} y el Al^{3+} de la capa tetraédrica y octaédrica respectivamente, pueden ser sustituidos por otros elementos que posean un radio iónico adecuado para adaptarse en la estructura. Este fenómeno, llamado sustitución isomórfica, es responsable de muchas propiedades de los minerales de arcilla. Así, un catión Si^{4+} puede ser reemplazado por un Al^{3+} , y un catión Al^{3+} por un Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} . Debido a esto, se ha provocado una densidad de carga negativa, compensada por cationes que se encuentran en el espacio interlaminaar (cationes de cambio), que son normalmente intercambiables y su número constituye la capacidad catiónica de cambio (CCC) de una arcilla, lo cual nos da una idea cualitativa y cuantitativa de la tendencia del mineral a la intercalación. Se define como los miliequivalentes (meq) de cationes intercambiables por 100 g de arcilla.

capacidad de hinchamiento y el intercambio del K^+ con otros iones es muy difícil.

Tipo Empaquetamiento	Grupo	Carga	Tipo Interlámina	Di/Tri	Subgrupo
1:1	Serpentina	0	ninguno	Tri	Serpentina
	Kaolin	0	ninguno	Di	Kaolin
2:1	Talco	0	ninguno	Tri	Talco
	Pirofilita	0	ninguno	Di	Pirofilita
	Esmectita	0.6<d<1.2	cationes hidratados	Tri	Saponita
				Di	Montmorillonita (Bentonita)
	Vermiculita	1.2<d<1.8	cationes hidratados	Tri	Vermiculita trioct.
				Di	Vermiculita dioct.
	Mica	2	Normalmente K^+	Tri	Mica trioct.
				Di	Mica dioct.
	Mica frágil	4	catión divalente	Tri	Mica frágil trioct.
				Di	Mica frágil dioct.
2:2	Clorita	variable	hidróxido en capa oct.	Tri	Clorita trioct.
				Di	Clorita dioct.
2:1	Sepiolita	variable	alguno	Tri	Sepiolita
	Palygorskita			Di	Palygorskita

Tabla I.1. Clasificación de los minerales de arcilla según el tipo de empaquetamiento.

El grupo de la clorita presenta carga variable y tiene entre las láminas cationes coordinados octaédricamente con grupos hidroxilo que impiden que se pueda intercambiar.

Los grupos de la palygorskita y sepiolita presentan canales, ocupados por agua, debido a que los tetraedros no disponen sus bases en el mismo plano. Son de estructura fibrosa y no pueden hincharse.

Por último, el grupo de la esmectita es el más utilizado en los procesos de apilamiento, ya que posee unas propiedades adecuadas, tales como capacidad de hinchamiento, CCC, estabilidad, apropiado tamaño de partícula, etc. Por este motivo, vamos a estudiar con más detalle este grupo.

I.2.3. Estructura de las arcillas

El término "bentonita" fue sugerido por primera vez por Knight en 1898 [12] para un material arcilloso de propiedades jabonosas procedente de "Benton Shale" (Wyoming, USA).

Actualmente, la definición más ampliamente aceptada es la dada por Grim (1972): "Bentonita es una arcilla compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas con independencia de su génesis y modo de aparición". Desde este punto de vista la bentonita es una roca compuesta por más de un tipo de minerales, aunque son las esmectitas sus constituyentes esenciales y las que le confieren sus propiedades características. En la literatura actual, el material arcilloso al que nos referimos se le denomina indistintamente como bentonita o montmorillonita [13].

El grupo de las esmectitas, al que pertenece la bentonita, tiene empaquetamiento 2:1, es decir, consta de dos láminas tetraédricas de sílice con una lámina octaédrica central de aluminio (figura I.5) [14], carga por sustitución isomórfica entre 60 y 120 meq/100g y cationes hidratados entre sus láminas.

Los tetraedros comparten los vértices de sus bases y los sitúan en un mismo plano, estando el vértice opuesto a la base dirigido hacia la capa octaédrica con la que comparte el O^{2-} , de modo que los cationes octaédricamente coordinados quedan rodeados de 4 O^{2-} y 2 OH^- . En la otra parte de la capa octaédrica se encuentra otra capa de tetraedros, también con los vértices dirigidos hacia la capa octaédrica. El entramado tiene carga desequilibrada debido a la sustitución de aluminio por sílice en la lámina

tetraédrica y de hierro y magnesio por aluminio en la capa octaédrica. A causa de esto y a que las capas de oxígeno están contiguas, cuando estas láminas están apiladas, la atracción que las mantiene unidas es débil y los cationes y moléculas polares pueden entrar entre las capas y causar expansión a lo largo del eje c.

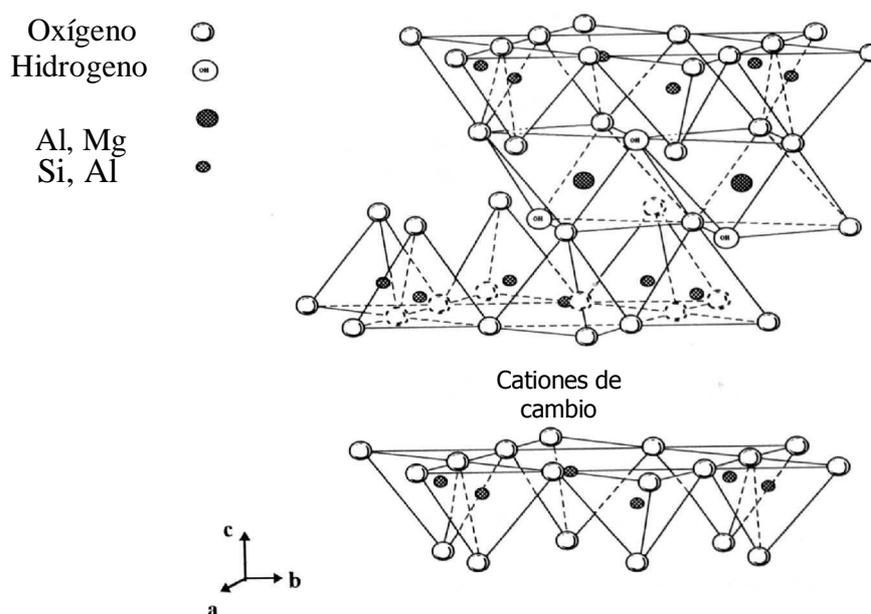


Figura I.5. Estructura laminar de la bentonita.

Por este motivo la dimensión del eje c (espaciado basal, es decir, la suma del espesor de una lámina y la distancia interlaminar) puede variar desde 9,6 Å cuando las láminas están pegadas, hasta aproximadamente 21 Å cuando existen moléculas polares entre ellas.

Estas tres capas constituyen una lámina de grosor 9,6 Å, que teóricamente se extiende indefinidamente en dos dimensiones, ejes a y b. A lo largo del eje c, las láminas se van superponiendo sucesivamente. Una partícula la constituyen entre 8 y 10 láminas elementales superpuestas.

En una montmorillonita se puede considerar una celda unidad formada por 20 oxígenos y 4 grupos OH, con 8 sitios tetraédricos y 6 octaédricos (figura I.6).

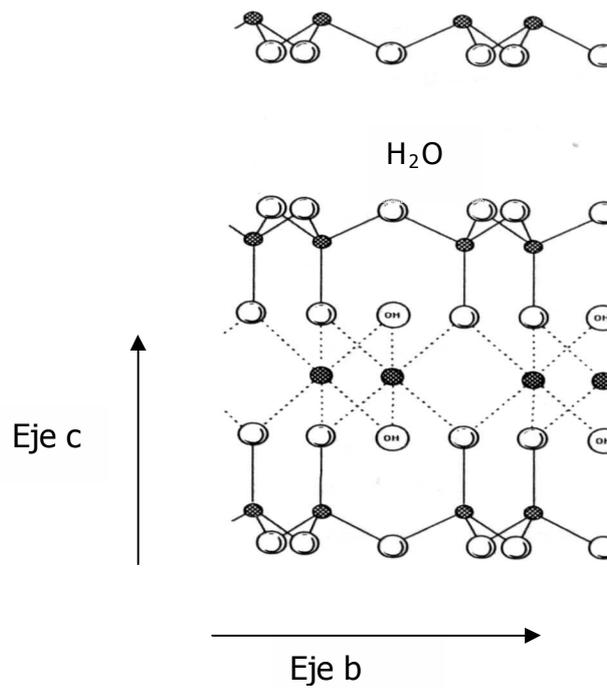


Figura I.6. Estructura de las láminas en la bentonita.

Según la figura I.6 la distribución teórica de la carga, sin sustituciones isomórficas, sería:

6 O ²⁻	-12	
<hr/>		
H ₂ O y cationes		espacio interlaminar
<hr/>		
6 O ²⁻	-12	
4 Si ⁴⁺	+16	capa tetraédrica
4 O ²⁻ + 2 OH ⁻	-10	iones comunes a ambas capas
4 Al ³⁺	+12	capa octaédrica
4 O ²⁻ + 2 OH ⁻	-10	iones comunes a ambas capas
4 Si ⁴⁺	+16	capa tetraédrica
6 O ²⁻	-12	
<hr/>		
H ₂ O y cationes		espacio interlaminar
<hr/>		
6 O ²⁻	-12	

El espacio interlaminar depende de la naturaleza y grado de hidratación de los cationes que allí se encuentren, variando entre los ~ 10 Å cuando están totalmente deshidratadas, hasta alcanzar los 40 ó 50 Å por hidratación. Las

propiedades expansivas son reversibles a menos que tenga lugar el colapso por eliminación de todas las moléculas polares intercaladas.

Las características de las montmorillonitas tanto por su composición química como por su peculiar estructura permiten su modificación mediante procedimientos más o menos sencillos. Algunos de estos suponen la transformación a estructuras de naturaleza zeolítica y a la intercalación de pilares, generándose así nuevas estructuras cuyas propiedades de textura y estructura difieren respecto a las del material de partida, optimizando las características del material de acuerdo a las necesidades de la aplicación a la que sean destinadas.

I.2.4. Clasificación de las esmectitas

1.- Esmectitas dioctaédricas:

a) Alumínicas:

i) Beidelita: sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica, cuya fórmula por celda unidad es: $\text{M}_x^+ (\text{Si}_{8-x} \text{Al}_x)^{\text{IV}} (\text{Al}_4)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.

En donde los superíndices IV y VI hacen referencia a la composición catiónica de las capa tetraédrica y octaédrica, respectivamente.

ii) **Bentonita**: sustitución isomórfica de Al^{3+} por Mg^{2+} en la capa octaédrica, en donde la celda unidad es: $\text{M}_x^+ (\text{Si}_8)^{\text{IV}} (\text{Al}_{4-x} \text{Mg}_x)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.

b) Férricas:

i) Nontronita: sustitución isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} en la capa octaédrica, su celda unidad es: $\text{M}_x^+ (\text{Si}_8)^{\text{IV}} (\text{Fe}_{4-x} \text{Al}_x)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.

2.- Esmectitas trioctaédricas:

i) Hectorita: sustitución isomórfica de Mg^{2+} por Li^+ en la capa octaédrica, cuya celda unidad es: $\text{M}_x^+ (\text{Si}_8)^{\text{IV}} (\text{Mg}_{6-x} \text{Li}_x)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.

ii) Saponita: sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica, cuya celda unidad es: $\text{M}_x^+ (\text{Si}_{8-x} \text{Al}_x)^{\text{IV}} (\text{Mg}_6)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.

I.2.5. Aplicaciones industriales de las arcillas

Hoy en día las arcillas comerciales, aquellas que sirven como materia prima industrial, figuran entre los recursos minerales más importantes, tanto por el volumen explotado como por el valor de la producción [15]. Un 90 % de la producción se dedica preferentemente a la fabricación de materiales de construcción y agregados. Sólo un 10 % se dedica a otras industrias (fabricación de papel, caucho, pinturas, absorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura, etc.)

En general al primer tipo (las que se utilizan en construcción) se las denomina arcillas cerámicas, arcillas para la construcción o arcillas comunes. Son arcillas compuestas por dos o más minerales de la arcilla, generalmente illita y esmectita, con importantes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos (carbonatos, cuarzo...).

El principal uso de estos materiales arcillosos se da en la construcción (tejas, ladrillos, tubos, baldosas...), alfarería tradicional, lozas, azulejos y gres. Son así mismo utilizadas en la fabricación de cementos, como fuente de alúmina y sílice, y en la producción de áridos ligeros (arcillas expandidas).

Prácticamente todas las arcillas son aptas para estos usos, primando las consideraciones económicas.

Al segundo tipo se las denomina arcillas especiales. Son arcillas constituidas fundamentalmente por un sólo tipo de mineral de la arcilla, y sus propiedades dependen esencialmente de las características de ese mineral. Éstas, a pesar de ser mucho menos importantes en volumen, suponen más del 70 % del valor de las arcillas comerciales.

➤ Uso de Bentonitas

Las montmorillonitas presentan un conjunto de propiedades superficiales que responden a las características necesarias en un soporte de

catalizador, como son una gran superficie específica, capacidad de adsorción y homogeneidad en la distribución de centros superficiales, que le confieren una gran importancia en la industria, en donde se aprovecha su capacidad como adsorbente y como catalizador, principalmente la industria del petróleo, que las utiliza como adsorbente para eliminar las impurezas en suspensión, en los productos de la destilación fraccionada de los crudos, y como catalizadores o soportes de catalizadores en reacciones de transformación de sus derivados. También se emplea:

- En la industria de detergentes, como emulsionante y por su poder ablandador del agua, debido a su elevada capacidad de intercambio catiónico.
- Para la fabricación de pinturas, grasas, lubricantes, plásticos, se utilizan arcillas organofílicas, capaces de hinchar y dispersarse en disolventes orgánicos, y utilizarse, por lo tanto, como agentes gelificantes, tixotrópicos o emulsionantes.
- Para desarrollar el color en leucocolorantes, en papeles autocopiativos, se utilizan bentonitas activadas con ácido.
- En agricultura, para mejorar las propiedades de suelos arenosos o ácidos. Así mismo se utilizan esmectitas sódicas para recubrir ciertos tipos de semillas, de forma que su tamaño aumente y resulte más fácil su distribución mecánica, a la vez que se mejora la germinación.
- En la obtención de membranas de ósmosis inversa, para la desalinización de aguas.
- En la industria textil, producción del caucho, artículos de cosmética...

I.2.6. Arcillas apilaradas (PILC's)

Las limitaciones de uso de las arcillas debido a la deshidratación y deshidroxilación de su estructura fue resuelta por intercalación de complejos

catiónicos de gran tamaño que actúan como “pilares” de la estructura, manteniéndola “abierta” a temperaturas superiores a 200 °C.

De estas ideas surge el concepto de arcillas apilaradas o PILC's (pillared interlayer clays). El pilar sostiene las láminas y las “galerías” obtenidas forman una red de microporos. Estos materiales, conocidos como arcillas apilaradas (PILC's), presentan una distribución homogénea de microporosidad, con poros desde 4 a 9 Å, dependiendo del tipo de pilares, lo que les hace capaces de adsorber y transformar moléculas grandes. El pilar influye en el espacio interlamina, mientras que la frecuencia de pilares lo hace en la anchura del poro.

Este método de obtención de nuevos materiales da como característica principal una porosidad determinada, alta estabilidad térmica y acidez [16,17].

Barrer y MacLeod [18,19], en los años 50, introdujeron el concepto de arcillas apilaradas cuando observaron que en un mineral de arcilla se podía crear una porosidad permanente cuando se intercalaban iones tetraalquilamonio entre las láminas bidimensionales del silicato: el catión R_4N^+ funciona como un pilar y evita el colapso de las láminas. El sistema poroso que resulta tiene muchas de las características de las zeolitas convencionales, pero a éstas se suma la gran ventaja de tener mayores dimensiones de poro (6-40Å), pudiendo variar el tamaño del pilar o el espacio entre los pilares, o ambos, por lo que de forma teórica se puede ajustar el tamaño de poro para una aplicación determinada. El interés surge esencialmente de la posibilidad de controlar la química de superficie (acidez) y la micro textura (área superficial, micro y mesoporosidad) de los materiales sintetizados.

La síntesis de las arcillas apilaradas comprende dos pasos esenciales:

- Un cambio catiónico de la arcilla por hidroxilaciones poliméricas.
- Una calcinación capaz de transformar los hidróxidos en óxidos anclados a la lámina de la arcilla.

Los parámetros más importantes que afectan a la formación y a las propiedades de los cationes polinucleares son: la concentración del ión metálico, la basicidad o el grado de hidrólisis, la temperatura de preparación, el

tiempo y la temperatura de envejecimiento, el tipo de contra-ión utilizado y el método de preparación.

En las primeras síntesis que se realizaron de esmectitas apilaradas partiendo de esmectita, se usaron varios tipos de cationes como agentes de apilamiento, entre ellos:

- Iones de alquilamonio [20], que se descomponen por debajo de 250°C.
- Complejos quelato de metales [21], que se descomponen antes de los 450°C.
- Posteriormente, se realizaron síntesis utilizando cationes polioximetálicos [22].

Las arcillas apilaradas tienen características fisicoquímicas muy interesantes: espaciados basales de aproximadamente 18 Å, áreas superficiales específicas de 150 a 350 m²/g, diámetros de poro de 4-9 Å, propiedades todas adecuadas para la adsorción de hidrocarburos. Estas arcillas son materiales con alta estabilidad térmica, porosidad alta y controlable acidez Brønsted y Lewis (esta última más acusada) y alta superficie específica.

El proceso de formación consiste básicamente en la sustitución de los cationes presentes en el espacio interlamina de las arcillas laminares por otros más voluminosos que por calcinación se transforman en óxidos, formando pilares estables que impiden que las láminas colapsen. El catión más utilizado es el polioxicación de aluminio [23]. Una gran variedad de óxidos inorgánicos, como Al₂O₃ [24], ZrO₂ [25,26], TiO₂ [27,28], hierro [29], Cr₂O₃ [30,31], Ga₂O₃ [32], y mezclas de óxidos como Al₂O₃-Ga₂O₃ [33] y Al₂O₃-SiO₂ [34] han sido utilizados en el "apilamiento" de esmectitas, generando catalizadores con un mayor área superficial [35].

Desde hace más de una década, el grupo de investigadores donde se ha desarrollado este trabajo ha estado investigando dentro de esta área [36,37]. Su primer objetivo fue conseguir las condiciones óptimas para la preparación de arcillas apilaradas, no sólo con el oligocación de Al [38], sino también con pilares mixtos [39]. Los pilares así obtenidos, son más estables térmicamente y

por tanto, constituyen sistemas más apropiados para ser empleados en procesos catalíticos y como adsorbentes.

En este trabajo, además de la montmorillonita, se analizan: montmorillonita apilarada con aluminio, con aluminio y cerio [40-42], y con aluminio y lantano [42], preparadas anteriormente dentro del grupo de investigación en el que se ha realizado esta memoria.

I.2.7. Estructura de las PILC's

Una de las consecuencias de la capacidad de cambio de las arcillas es la posibilidad de reemplazar los cationes interlaminares por otras especies catiónicas (oligómeros) como se ha indicado en el apartado anterior.

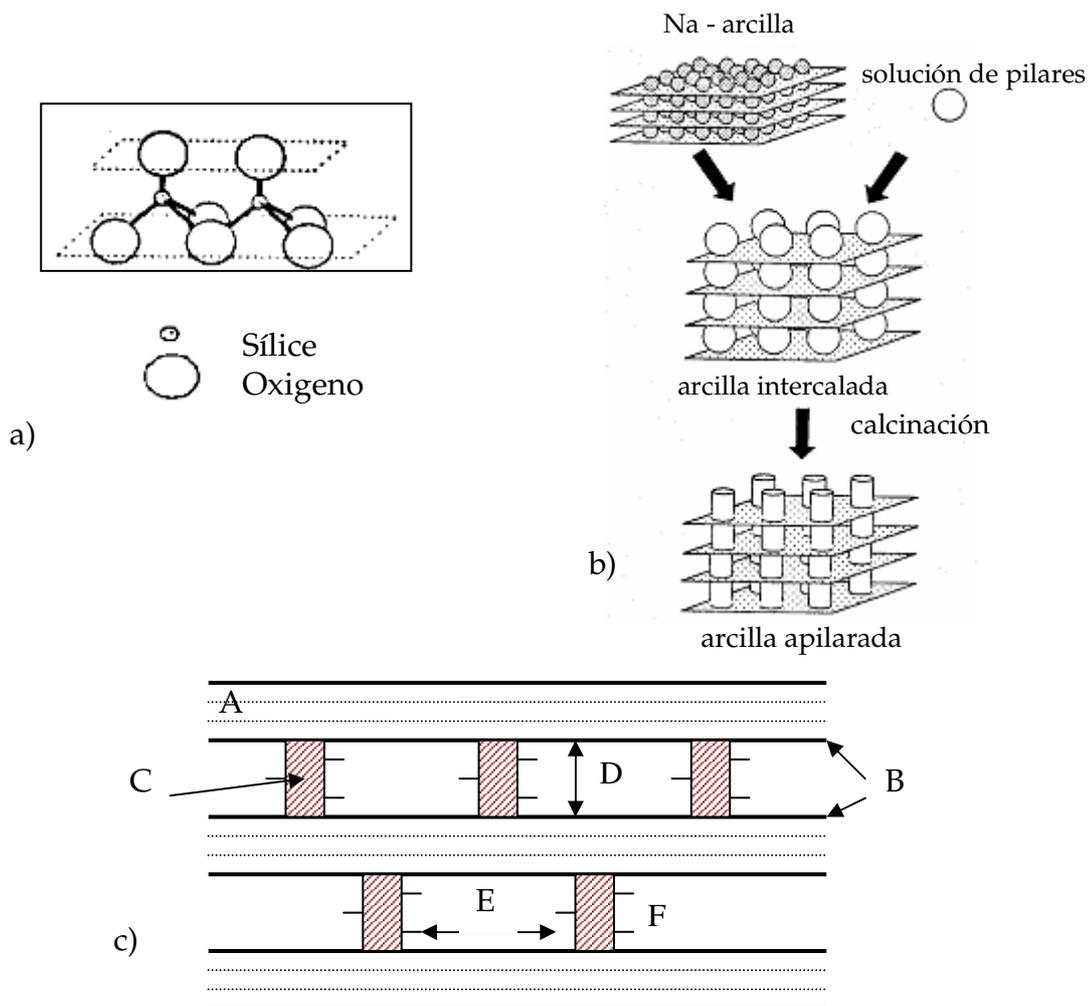


Figura I.7. Esquemas de: a) y b) estructura apilarada; c) A - unidad laminar de la esmectita; B - superficie interna; C - unidad del pilar; D - espacio interlaminar; E - distancia lateral (interpilar); F - grupo funcional.

Cuando son reemplazados por cationes de gran tamaño y forma adecuada, las láminas se separan y la estructura se mantiene “abierta” creando de este modo un sistema poroso. Por calcinación, estos cationes se transforman en partículas de óxidos, que actúan como “pilares” impidiendo que las láminas se vuelvan a “cerrar” después de deshidratación o calcinación (figura I.7).

I.2.8. Características generales de las PILC's

➤ Propiedades ácidas

Las arcillas poseen los dos tipos de acidez: Brönsted y Lewis. Si bien, generalmente la acidez Brönsted es más débil que la Lewis. La desaparición de acidez tipo Brönsted con la calcinación es frecuentemente atribuida a la migración de los H^+ del espacio interlaminar hacia la capa octaédrica donde neutralizan la carga negativa de los iones sustituidos [43,44]. Bases como NH_3 , o un tratamiento con una solución alcalina, pueden extraer estos H^+ y regenerar la capacidad de intercambio de la arcilla [45].

Como resultado de la síntesis de arcillas apilaradas, se produce un aumento en la acidez de las muestras de partida. En general, podemos decir que las montmorillonitas apilaradas, calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$, presentan centros ácidos Lewis y Brönsted con mayor proporción que las muestras de partida [46-48].

Tichit [49] ha estudiado la acidez de Al-PILC's preparados con una montmorillonita griega de carácter beidelítico. Se observó, por adsorción de piridina, acidez Brönsted en la muestra calcinada a $480\text{ }^\circ\text{C}$. La evolución del espectro, como una función del pretratamiento de la muestra, es bastante distinto del que se conoce para zeolitas. Ward [50] observó en zeolitas, desgasificando la muestra por encima de 500°C , una disminución del número de centros Brönsted y un aumento del número de centros Lewis. En el caso de arcillas apilaradas esto no se observa.

➤ **Propiedades de adsorción**

Los materiales apilarados presentan un área superficial y un volumen de poros muy desarrollados, lo que les hace capaces de participar en los procesos de adsorción.

Vaughan et al. [51] mostraron que las arcillas apilaradas, convenientemente secadas, pueden funcionar como tamices moleculares adsorbiendo metileno (7,6 Å) pero no 1, 2, 3, 5 tetrametilbenceno (8 Å) o perfluorotributilamina (10.4 Å).

Ocelli et al. [47, 52] encontraron que el volumen de la arcilla accesible a n-parafinas (C₆-C₁₀) es aproximadamente 0.08cm³/g de sólido. La difusibilidad de estas parafinas son al menos una o dos órdenes de magnitud mayor que las observadas en una zeolita tipo 5A. La difusibilidad decrece cuando la longitud de la cadena hidrocarbonada aumenta. En zeolitas la difusividad es casi constante con la longitud.

➤ **Propiedades catalíticas**

Los materiales apilarados tienen una marcada acidez. Presentan centros ácidos en la superficie de las láminas y en los pilares, lo que les hace aptos para su aplicación en catálisis.

Un Al-PILC se ha comparado con una zeolita tipo Y para la alquilación de tolueno con etileno [52]. La arcilla apilarada fue menos activa que la zeolita tipo Y y a la vez menos desactivada. La desproporción de tolueno en xilenos y benceno fue menos importante en la arcilla. Sin embargo, la selectividad para alquilación fue mayor.

Diversos autores [53-56] han estudiado sobre arcillas varias reacciones catalizadas por protones tal como la adición de agua, alcoholes, tioles o ácidos sobre alquenos.

La utilización de PILC's, fue preparar una nueva generación de catalizadores para la conversión de hidrocarburos, los cuales podrían adsorber grandes moléculas, dado el mayor tamaño de los poros generados entre sus pilares, respecto a las zeolitas.

Los procesos de regeneración del catalizador obligan a someter al material a altas temperaturas que, en el caso de las arcillas apilaradas, pueden implicar pérdida del espaciado basal generado entre las láminas y consiguiente colapso del sistema microporoso originado en el proceso de apilamiento. Por ello, uno de los retos planteados es obtener materiales con mayor estabilidad térmica que soporten las altas temperaturas de regeneración.

I.3. ZEOLITAS

I.3.1. Desarrollo histórico

El primer tamiz molecular con estructura ordenada fue descrito en 1756 por Cronsted [57]. Este material fue el mineral stilbita, que dio lugar a una nueva clase de materiales: *las zeolitas*. Cronstedt definió las zeolitas como aluminosilicatos hidratados de elementos alcalinos o alcalinotérreos. El nombre general de *zeolita* con el que designó a estos minerales deriva de las palabras griegas λίθος, piedra, y ζέω, hervir, y se debe a la propiedad de eliminar reversiblemente el agua que contiene mediante calentamiento. La estructura ordenada de las zeolitas deshidratadas, junto con su elevada área superficial interna disponible para adsorción selectiva de moléculas, convierte a estos materiales en unos perfectos tamices moleculares.

En 1862 St. Claire-Deville [58] describió la primera síntesis hidrotermal de una zeolita, la levynita, y desde entonces se han obtenido numerosas zeolitas sintéticas.

Barrer realizó en 1945 [59] la primera clasificación de zeolitas basada en consideraciones de tamaño molecular, y publicó en 1948 la primera descripción de la síntesis de zeolitas, que incluía el material sintético análogo al mineral mordenita. Milton, basándose en los trabajos de Barrer, inició estudios de síntesis de zeolitas para secado y purificación de gases. Así, entre 1949 y 1954, Milton y Breck descubrieron diversas zeolitas sintéticas de elevado valor comercial, entre ellas las zeolitas A, X e Y. Posteriormente, en 1956 Breck y col. [60] publicaron la estructura de la zeolita A sintética. Estas zeolitas poseían una composición rica en Al y fueron las primeras que se introdujeron comercialmente como adsorbentes y catalizadores.

El primer proceso importante de separación molecular utilizando la selectividad de un tamiz molecular fue comercializado por la compañía Unión Carbide (EE.UU.) en 1959, con el cual era posible la separación de parafinas

lineales y ramificadas. En el mismo año se comercializó un catalizador para isomerización basado en zeolita Y. En 1962, investigadores de la compañía Mobil Oil (EE.UU.) introdujeron el uso de la zeolita X como catalizador de craqueo [61]. En 1965 Breck y Acara sintetizaron la zeolita L. Este material ha despertado un cierto interés como catalizador comercial en reacciones de conversión selectiva de hidrocarburos [62].

Las primeras modificaciones químicas realizadas sobre zeolitas con la finalidad de aumentar su estabilidad térmica e hidrotérmica se realizaron en 1969 por investigadores de la compañía Grace (EE.UU.), y consistieron en un tratamiento de la zeolita Y con vapor de agua a altas temperaturas. El material resultante poseía una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica, por lo que se denominó zeolita Y ultra-estable, conocida también por las siglas USY (Ultrastable Steaming zeolite Y).

Además, se observó que su estructura era más rica en Si y que se había aumentado la acidez del material.

También por aquella época, investigadores de la compañía Mobil Oil patentaron las primeras síntesis de zeolitas con alto contenido en Si, como la zeolita Beta o la ZSM-5. A partir de entonces, la investigación se orientó hacia la obtención de materiales con mayor contenido en Si, bien desde el proceso de síntesis, o bien mediante modificaciones químicas de los materiales sintetizados. Las modificaciones químicas que se desarrollaron fueron, además del ya conocido tratamiento con vapor de agua a elevadas temperaturas tratamientos con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, con SiCl_4 a alta temperatura, con F_2 a baja temperatura, etc [62].

Otra de las modificaciones que se realizaron sobre las zeolitas con el fin de mejorar sus propiedades catalíticas fue la incorporación de algunos metales en red, como Ga, Ge, Ti, Fe, Cr, etc.

Otras aplicaciones, a destacar por el elevado consumo que representan actualmente surgieron en 1974 al comenzar a sustituir los detergentes tipo fosfatos por la zeolita A, no contaminante, y en 1977 cuando investigadores de

Union Carbide introdujeron las zeolitas para separaciones de intercambio iónico.

A finales de los años 70, explorando nuevas composiciones de óxidos fuera de las ya conocidas en zeolitas y tamices moleculares de Si, investigadores de Union Carbide descubrieron una nueva familia de tamices moleculares. Revisando la tabla periódica, y basándose en los principios de la química del cristal de los óxidos conocidos, los primeros elementos que se estudiaron como cationes tetraédricos fueron el Al y el P.

Los aluminofosfatos poseen algunas propiedades estructurales similares a las de la sílice. Estas analogías estructurales entre AlPO_4 y SiO_2 junto con la gran literatura existente sobre síntesis de aluminofosfatos, facilitaron el descubrimiento por Wilson y colaboradores en 1982 de los materiales microporosos de P y Al, AlPO_4 , análogos a las zeolitas, como una nueva familia de tamices moleculares.

Posteriormente, en 1984 Lok y colaboradores, mediante la incorporación de Si a la red de P y Al, describieron los denominados silicoaluminofosfatos, SAPO. En 1985, Massina y col. [63] desarrollaron una serie de metal aluminofosfatos que denominaron MeAPO , análogos a los AlPO_4 descritos anteriormente pero conteniendo en su estructura P, Al y un tercer elemento de carácter metálico. Por otra parte, Lok y colaboradores describieron en 1985 otra familia de estructuras microporosas de aluminofosfatos, que denominaron ELAPO, y que incorporaban nuevos elementos "El" en su estructura.

Existen un total de trece elementos diferentes de la tabla periódica que pueden ser incorporados en estructuras tipo AlPO_4 . En total, esta nueva generación de tamices moleculares de óxidos microporosos cristalinos comprende más de dos docenas de estructuras y unas doscientas composiciones distintas.

El nombre de estos materiales plantea un problema de nomenclatura. En la literatura se denominan frecuentemente como "zeolitas". Sin embargo, si se llaman zeolitas, simplemente por el hecho de poseer una estructura cristalina ordenada y propiedades de actuar como intercambiadores iónicos y como

tamices moleculares e hidratarse reversiblemente, también habría que denominar con el mismo término a gran diversidad de compuestos que comparten esas propiedades. Por otra parte, desde el punto de vista mineralógico es inaceptable llamar zeolita a un material cuya red aniónica no esté compuesta exclusivamente de O, Si y Al. Por todo ello, y siguiendo la recomendación de Dyer [64], los aluminofosfatos microporosos cristalinos deberían ser llamados *zeotipos* [62].

A principio de los años 90 mucha atención se está dando al desarrollo de las “zeolitas mesoporosas” que proporcionan poros más grandes para permitir la conversión de moléculas grandes y para superar así las limitaciones de zeolitas microporosas. Unas de estas “zeolitas mesoporosas” [65] que han despertado mucho interés en la investigación son FSM-16 (Folde sheet mesoporous material) y MCM-41 que fueron sintetizadas por los investigadores japoneses [3,66] y los investigadores de Mobil Co. [4,67]. Después de estos dos grupos, muchos investigadores han investigado los métodos sintéticos y el mecanismo de la formación de la sílice mesoporosa. La síntesis de los materiales mesoporosos es importante en el campo del estudio de la adsorción del gas y de la catálisis que se describirá en el apartado I.4.

I.3.2. Descripción de las zeolitas

Las zeolitas son un vasto grupo de aluminosilicatos hidratados, de Na y Ca principalmente, cuya composición empírica es parecida a la de los feldespatos. La fórmula general asignada a este tipo de materiales es: $(\text{SiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{Me}_2\text{O})_z \cdot n \text{H}_2\text{O}$, siendo Me un metal alcalino (Na, K) o alcalinotérreo (Mg, Ca). Se caracterizan químicamente por las relaciones moleculares de sus componentes, siendo las variaciones realmente determinantes las existentes entre el contenido sílice/alúmina ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$).

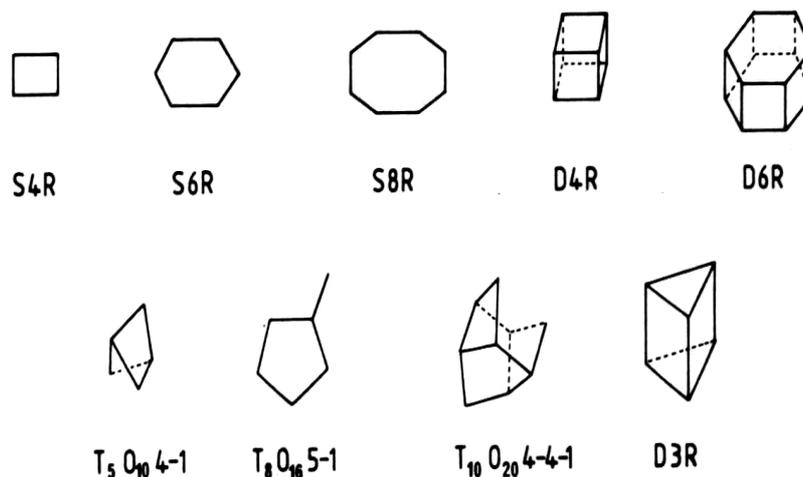


Figura I.8. Unidades estructurales secundarias (SBU), de las que se componen las zeolitas. Cada línea representa un enlace T-O-T (S4R= anillo simple de 4 unidades; D4R= anillo doble de 4 unidades T, etc.) [68].

Estructuralmente las zeolitas se clasifican como tectosilicatos, diferenciándose entre ellas por la organización espacial de las unidades básicas de su armazón tetraedros TO_4 (siendo T un átomo de Si o Al) que se disponen según distintas combinaciones formando anillos o unidades estructurales secundarias (SBU= secondary building unit) (figura I.8), compuestas hasta por 16 átomos T. Los oxígenos ocupan los vértices y son compartidos por dos tetraedros.

A su vez los anillos se unen formando *jaulas* o *celdas* (figura I.9), que se relacionan entre si a través de otras unidades estructurales secundarias para configurar la estructura completa de la zeolita (figura I.10). Esta disposición de las unidades genera así una serie de canales y cavidades tridimensionales, denominando al conjunto *superjaula* por su mayor diámetro, cuyas dimensiones dependerán del tipo de unidades estructurales que las integren y las asociaciones entre ellas. El diámetro medio de los canales oscila entre 0,25 y 0,8nm, en la sodalita y faujasita respectivamente.

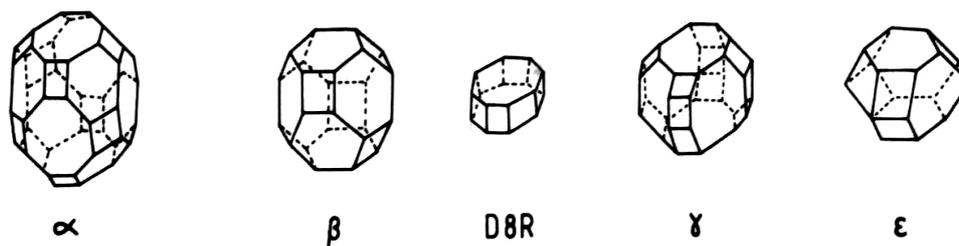


Figura I.9. Disposición de las unidades estructurales secundarias en la formación de cajas o jaulas [68].

Siguiendo la recomendación de Dyer (56), cuando Si y Al se sustituyen, total o parcialmente, por otros (Fe, Ga, P etc.) manteniendo el tipo estructural se habla de *zeotipos* como se ha recogido en apartado I.3.1. Zeolitas y zeotipos pueden ser englobados conjuntamente bajo la denominación de tamices moleculares, ya que en ambos grupos el diámetro de los poros es relativamente pequeño, y por tanto, estos materiales pueden actuar como tamices para separar entre sí diversas moléculas por su diferente tamaño [69].

Las zeolitas se distinguen entre sí por las diferencias estructurales en su jaula unidad (menor grupo de átomos que presentan las propiedades físicas y químicas del cristal) y las dimensiones de su estructura porosa. La regularidad de la naturaleza y apertura de la red de canales de estas estructuras les habilitan como tamices moleculares, de modo que la permeabilidad por una determinada estructura (catión, molécula,...) dependerá de la amplitud de la región más estrecha de los canales. Dicha amplitud no es el único condicionante de la permeabilidad, ya que determinados cationes pueden bloquear los canales, dependiendo asimismo la difusión iónica y molecular del contenido de agua.

Al igual que en las esmectitas, la red presenta un exceso de carga negativa debida a que los átomos de Al que forman parte de los tetraedros de las estructuras primarias acomodan fácilmente los electrones proporcionados por tres átomos de oxígeno que les rodean, no así la del cuarto oxígeno. La carga negativa que se genera debe neutralizarse alojando cationes alcalinos o alcalinotérreos que se localizan en centros definidos de las cavidades que se

forman en la estructura, dejando que el agua ocupe el resto. Al no formar parte de la estructura estos cationes pueden intercambiarse por otros iones presentes en el medio, manteniéndose siempre un equilibrio entre las cargas intercambiadas, sin que varíe significativamente la estructura cristalina.

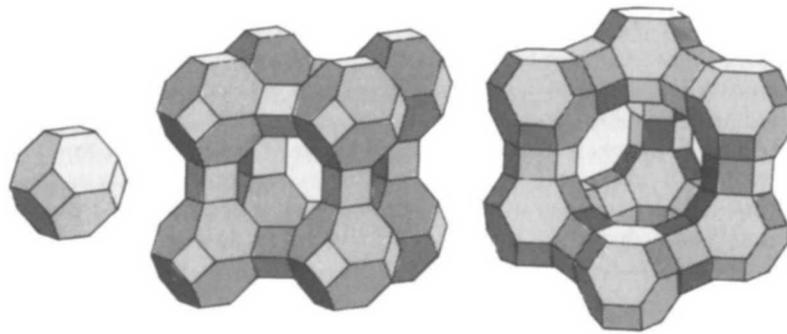


Figura I.10. Representación de estructuras de zeolitas, en las que las jaulas elementales se interconectan generando superjaulas [70].

La porosidad de las zeolitas puede alterarse mediante modificaciones tales como: el aumento de la relación Si/Al, que da lugar a un material con mayor superficie microporosa, cuya estructura resultante se considera ultraestabilizada, y también cambiando la naturaleza de los cationes de cambio se alteran las dimensiones de los poros, y por lo tanto la accesibilidad a la superficie interna de la zeolita, por ejemplo: hay mayor apertura cambiando dos iones Na^+ por un Ca^{2+} , pero incluso el ángulo T-O-T varía al cambiar un ión monovalente por otro.

Las propiedades químicas de estos materiales se caracterizan por presentar gran estabilidad térmica, a pesar de su estructura abierta, soportando altas temperaturas sin perder su estructura según la relación sílice/alúmina de su composición, así como de la proporción y naturaleza de cationes alojados en sus canales. Por encima de su temperatura de descomposición tiene lugar la recristalización en una nueva fase.

El pH del medio condiciona también la estabilidad del material, de modo que en disoluciones fuertemente ácidas la destrucción del cristal tiene lugar por descomposición de la alúmina, mientras que en disoluciones

altamente alcalinas se produce la degradación de la sílice estructural, transformándose en una nueva estructura cristalina o no.

Físicamente sus propiedades permiten, que con el calentamiento hasta 400-500°C, se produzca la salida del agua adsorbida, sin que tenga lugar una alteración significativa de la estructura cristalina, resultando un sólido con canales y cavidades libres que podrán ser ocupados por moléculas adsorbidas como invitadas. La capacidad adsorptiva depende de la composición de cada zeolita, de modo que las ricas en aluminio adsorben moléculas polares, por lo que son empleadas como desecadores hábiles.

Las zeolitas naturales aparecen en las rocas ígneas tanto como cristales bien definidos individuales, como formando agregados policristalinos. Aquellas que se obtienen sintéticamente por tratamientos de cristalización en medios alcalinos, a partir de otros compuestos de aluminosilicatos, pueden formar cristales individuales con sus caras bien definidas o policristales altamente irregulares. La forma no afecta a las propiedades, pero si al diámetro de los canales que hay entre los cristales y por lo tanto a su capacidad para retener e intercambiar iones.

I.3.3. Zeolitización

Denominamos *zeolitización* al proceso consistente en la transformación de aluminosilicatos (de estructuras laminares, fibrosas, feldespatoides,...) en estructuras zeolíticas. Los primeros trabajos sobre tratamientos alcalinos con NaOH fueron publicados (1935-40) por Nagai (revisados por Breck [71]), quien realizó tratamientos hidrotérmicos con hidróxidos alcalinos. De esta época datan también los primeros trabajos sobre zeolitas sintéticas realizados por Barrer [72], quienes impulsados por la aplicación de estos materiales en el campo del craqueo del petróleo, perfeccionaron la técnica de obtención de estos productos en condiciones de presión y temperaturas suave, generando las zeolitas Linde A, Linde X, Linde Y y ZSM-5 entre otras.

Estos primeros estudios se basaron en la hipótesis de que la utilización de un material cristalino, o bien mezclas de sílice y alúmina que, junto con la composición química de la mezcla reactante, podría conducir a la formación de zeolitas, simulando las condiciones que se generan en los yacimientos volcánicos donde estas estructuras se forman de forma natural.

La producción en el laboratorio de zeolitas y arcillas mediante reacciones de minerales y disoluciones alcalinas ha sido ampliamente estudiada. En la síntesis se emplean reactantes compuestos por alúmina y sílice (arcillas, zeolitas, mezclas de sílice y alúmina), tratándolos en soluciones acuosas de alto pH, conteniendo un hidróxido alcalino, a temperaturas entre 100 y 300 °C y en ocasiones a presión moderada, empleando disolventes de distinta naturaleza. La alta supersaturación a bajas temperaturas supone la nucleación de la zeolita, adquiriendo en determinadas condiciones unidades estructurales del material base, a partir de las cuales se producirá el crecimiento de la misma.

Ante la falta de equilibrio termodinámico, hay una gran variedad de reactantes y de condiciones, para la modificación de la composición química y las propiedades físicas de zeolitas naturales, o bien, para la producción de nuevos materiales zeolíticos, que han dado lugar al registro de patentes. Bajo las mismas condiciones de los tratamientos, los productos que se obtienen dependen de la fuente de silicio empleada como base para la *zeolitización*[73-76].

Moléculas orgánicas y grandes cationes han sido usados con la esperanza de que actúen como soporte en torno al cual polimerice el aluminosilicato, originando de este modo estructuras con grandes poros. Las moléculas (KCl, NaCl fundamentalmente) o cationes, se introducen en la red molecular, produciendo el hinchamiento de la misma, y dando lugar a aluminosilicatos abiertos, de los que pueden eliminarse las sustancias causantes del hinchamiento sin que colapse la estructura.

Uno de los principales problemas en la síntesis de nuevos productos zeolíticos de acuerdo con Vaughan [77] es llegar a conocer la topología de la

nueva estructura, para lo cual hay que comparar los resultados de la caracterización del material con los de aquellas estructuras conocidas. Actualmente el gran avance de las técnicas informáticas está favoreciendo el desarrollo de modelos teóricos que permiten conocer no sólo la estructura de los materiales, sino que ayudan a la comprensión de las reacciones en las que están implicadas.

La ventaja de las arcillas apiladas es que se genera una microporosidad controlada, en las que el tamaño de poro oscila entre 0.6 - 4nm, en consecuencia mayor a los 0.8 nm característicos de las zeolitas de poro grande, por lo que cubren las limitaciones de este tipo de estructuras, pudiendo participar en reacciones en las que intervengan moléculas de gran tamaño. El control de la porosidad se establece a partir de las características del agente apilante y la densidad de los pilares formados.

Las propiedades de los materiales que acabamos de comentar les capacitan para su aplicación en distintos campos, existiendo numerosos trabajos orientados hacia la comprensión y optimización de los mecanismos de las reacciones en las que intervienen.

I.3.4. Aplicación de las zeolitas

La capacidad adsorptiva de las zeolitas es utilizada en procesos de purificación o procesos de separación en los que la concentración de los distintos compuestos en la mezcla están en proporciones desiguales.

Respecto a la aplicación como adsorbentes, son numerosos los trabajos en los que se emplean aluminosilicatos como agentes que retienen los iones no deseables en los sistemas de depuración, hasta ahora se han desarrollado numerosos trabajos sobre distintas arcillas y zeolitas naturales, así como sobre productos sintéticos, analizando la selectividad por distintos iones, metales y moléculas contaminantes [78-79]. Son pocos y no sistematizados los trabajos en los que se estudia el comportamiento de estos intercambiadores en el medio

marino en el que se establece competencia por los centros de intercambio, dificultando la comprensión de las cinéticas de intercambio.

➤ **Aplicación de las zeolitas como catalizadores**

La utilización de zeolitas como catalizadores se basa en las características de estos materiales:

- a) Actúan como catalizadores selectivos, respecto al tamaño y la forma de reactivos y productos.
- b) Presentan centros ácidos de tipo Brønsted y Lewis, de interés para aquellas reacciones que precisen de este tipo de centros.
- c) Pueden establecer relaciones de intercambio con iones presentes en el medio, lo que les habilita para incorporar a la estructura elementos metálicos capaces de actuar como catalizadores. Generándose por lo tanto, sistemas multifuncionales por la naturaleza de los centros activos que pueden concurrir sobre una misma estructura.

La adición de componentes metálicos mediante intercambio iónico y su posterior reducción favorece la formación de catalizadores altamente dispersos, puesto que los iones de transición, que quedan retenidos en el interior de las cavidades son difícilmente reducibles y, por lo tanto, estables contra la aglomeración. Se formarán así grupos metálicos constituidos por un número bajo de átomos, asociados a actividades y selectividades semejantes a los conseguidos mediante catálisis homogénea [80].

También las arcillas y las estructuras apilaradas formadas a partir de ellas tienen interés en la catálisis, presentando en ocasiones ventajas sobre las zeolitas, por el mayor tamaño de los poros, lo que favorece la difusión de reactivos y productos [81].

Las zeolitas poseen propiedades tanto de adsorción como de soporte o precursor catalítico.

Desde el punto de vista catalítico, las zeolitas poseen centros ácidos de tipo Brønsted y Lewis (de interés en determinadas reacciones catalíticas), tienen la capacidad de incorporar a su estructura elementos metálicos mediante intercambio iónico (generando como consecuencia sistemas

multifuncionales) y además esta adición consigue catalizadores altamente dispersos que son capaces de producir resultados comparables a los de reacciones de catálisis homogénea [80].

En el año 2000 [69], la producción comercial de zeolitas está cercana a los dos millones de toneladas por año. Sin ninguna pretensión de ser exhaustivos, y sólo a título orientativo, se indican algunos de de los principales usos (presente y potenciales) de estos sólidos micro-porosos.

➤ **Usos actuales**

Adsorbentes y tamices moleculares:

- agentes desecantes
- eliminación de gases contaminantes (por ejemplo de la atmósfera y del gas natural)
- separación de componentes atmosféricos (nitrógeno de oxígeno)
- separaciones selectivas según tamaño y forma de las moléculas (tamizado molecular)

Cambiadores iónicos:

- purificación de agua y eliminación de dureza
- separación de iones metálicos (aguas residuales de la industria)
- separación y almacenamiento de isótopos radioactivos (industria nuclear y centrales eléctricas)
- cromatografía
- piscicultura (eliminación de NH_4^+)

Catalizadores:

- cracking de hidrocarburos
- reformado selectivo de hidrocarburos
- producción de gasolina sintética (por ejemplo a partir de metanol)
- procesos carbocatiónicos y carboaniónicos

- hidrogenación y deshidrogenación
- deshidrociclación
- isomerización (por ejemplo en la industria de polímeros)
- control de la contaminación atmosférica (por ejemplo óxido de nitrógeno)
- química fina

➤ **Usos potenciales**

Base de materiales compuestos:

- semiconductores con efecto cuántico
- materiales ópticos y opto-electrónicos
- materiales magnéticos (incluyendo superestructuras)

Catalizadores ultra selectivos:

- estereoselectividad
- fotocatalisis
- electrocatalisis

Encapsulado de agentes activos:

- autodosificación lenta de agentes terapéuticos (también por cambio iónico)
- encapsulado y dosificación de plaguicidas (uso doméstico y agrícola)
- polímeros conductores
- colorantes fotosensibles (captura de energía solar y óptica no lineal)
- centros luminiscentes (Mn^{2+} , lantánidos, etc).

Conductores iónicos, membranas y electrodos selectivos, sensores químicos y biomédicos.

Agentes de contraste para diagnóstico médico (por ejemplo para resonancia magnética).

I.3.5. Clasificaciones de los sólidos porosos

Los sólidos porosos tienen usualmente superficies específicas elevadas, por lo que encuentran aplicaciones como adsorbentes, catalizadores y soportes de fases activas. Conforme a la clasificación de la IUPAC, los sólidos porosos se agrupan en 3 clases: microporosos, mesoporosos y macroporosos [82].

El grupo de materiales microporosos lo forman distintos materiales como: materiales de sílice amorfos, geles inorgánicos, materiales cristalinos como las zeolitas (aluminosilicatos), aluminofosfatos y otros materiales relacionados.

Tamaño de poro (Å)	Definición	Material típico	*CE	Ejemplo	Tamaño del anillo	Diámetro de poro (Å)	
> 500	Macroporoso						
20-500	Mesoporoso	SBA - 15					
		MCM - 41				15-100	
< 20	Microporoso	Arcillas naturales					
		Arcillas Apiladas				7 - 9	
		Zeolitas	Poros ultra grande	FAU	Cloverita	20	6.0 x 13.2
					VPI-5	18	12.1
					AlPO ₄ -8	14	7.9 x 8.7
			Poros grande		Faujasita	12	7.4
					AlPO ₄ -5	12	7.3
					ZSM-12	12	5.5 x 5.9
		Poros medio	ZSM-48	10	5.3 x 5.6		
			MFI	ZSM-5	10	5.3 x 5.6 5.1 x 5.5	
Poros pequeño	LTA AFT	CaA		8	4.2		
		SAPO-42			4.1		
						2.8 x 4.4	

*CE – código estructural

Tabla I.2. Clasificación de zeolitas y otros tamices moleculares en función del tamaño de poro.

Existen diferentes formas de clasificar a las zeolitas. Una de ellas es la clasificación según su estructura porosa. La estructura final de la celda unidad del entramado zeolítico es resultado de la generación de poros y cavidades de

varias dimensiones, responsables de la tamización molecular y de los efectos de confinamiento durante la absorción de las moléculas [83].

Se clasifican las zeolitas en materiales poco porosos con aperturas porosas de 6, 8 ó 9 elementos en cada anillo, materiales de porosidad media con anillos de 10 elementos y materiales de gran porosidad con anillos de 12 elementos.

Recientemente se han sintetizado nuevos materiales de gran porosidad como el VPI-5 (un aluminosilicato) con anillos de 18 elementos, así como una nueva familia de tamices moleculares mesoporosos llamada MCM-41 y SBA-15 [84-88].

I.4. MCM-41

I.4.1. Nuevos materiales MCM-41 como soportes de catalizadores

Las zeolitas son el ejemplo más ilustrativo de los materiales microporosos, las cuales exhiben propiedades catalíticas inusuales en virtud de su red cristalina aluminosilícica. Sin embargo, sus aplicaciones están limitadas por el tamaño reducido de los canales de la red de poros. En consecuencia, se empezó una larga búsqueda de métodos de síntesis capaces de incrementar el tamaño del poro y al mismo tiempo conservar la estructura cristalina, tan beneficiosa de las zeolitas.

Recientemente se han sintetizado materiales porosos (familia MCM) que mantienen una gran regularidad en la forma y disposición de los poros, pero el diámetro de éstos es de varios nanómetros. Por su gran tamaño de poros, según Turnes y Otero [69], estos materiales difícilmente pueden actuar como tamices moleculares. Otra característica importante de la mayoría de ellos (que los diferencia de las zeolitas microporosas) es que el esqueleto estructural, formado casi exclusivamente por sílice, es amorfo. Sin embargo, en cada uno de estos sólidos, así como en las zeolitas y zeotipos, los poros son del mismo diámetro y están dispuestos de modo regular. Es decir, el sistema de poros mantiene simetría de traslación. En otras palabras, tal sistema de poros constituye una red cristalina, en el sentido matemático del término. De ahí la denominación genérica, y útil, de *sólidos porosos periódicos*.

La investigación sobre sólidos porosos periódicos es muy activa y está dando como resultado la síntesis de nuevos tipos de materiales a ritmo creciente; entre ellos cabe destacar los sólidos mesoporosos híbridos y los polímeros orgánicos. Los primeros incorporan moléculas orgánicas con diversos grupos funcionales (por ejemplo tiol, fenilo, amino, etc.) en el segundo estructura de materiales de silicio. Algunos de estos materiales porosos híbridos presentan una gran selectividad para la adsorción de especies

moleculares y de iones metálicos, que puede aprovecharse, entre otras posibilidades, para la purificación de aguas residuales.

Hace algunos años tuvo lugar un avance muy significativo en la preparación de materiales cristalinos con poros grandes, que fue la síntesis de zeolitas con un alto contenido en silicatos, a las que se denominaron UTD-1 [89], tiene una única dimensión de poros que constituyen una forma elíptica de poros con un diámetro de $7.5 \times 10 \text{ \AA}$. El UTD-1 es extremadamente estable en comparación con el VPI-5, $\text{AlPO}_4\text{-8}$ y la cloverita, ya que no pierde su estructura cristalina incluso a temperaturas por encima de los 1000°C , siempre en presencia de agua. También contiene suficientes centros ácidos de Brönsted para ser usados en el craqueo de parafinas. El mayor inconveniente se presenta en el agente estructurante, el cuál es un complejo organometálico de cobalto, que debe ser sustituido constantemente para mantener la capacidad ácida.

Hoy en día, los materiales más prometedores en el rango de materiales mesoporosos fueron descubiertos a principios de la década de los 90 [3,4,66,67]. La síntesis de una nueva familia de materiales mesoporosos o nanoporosos llamados M41S, por *Mobil Research and Development Corporation*, aumentó las posibilidades de la catálisis heterogénea [90].

Estos materiales fueron sintetizados empleando agregados moleculares auto-ensamblados o ensamblados supramoleculares como agentes directores de la estructura. Los miembros más destacados de esta familia son: el MCM-41 con una estructura de poros hexagonales y unidimensional, el MCM-48 con una estructura cúbica y tridimensional y el MCM-50 con una inestable estructura laminar (figura I.11).

Esta familia de materiales, M41S, tienen un sistema de largos canales porosos, regularmente ordenados y con una distribución de tamaño de poro muy estrecha que pueden abarcar desde 1.5 a aproximadamente 8 nm de anchura. Estos largos canales porosos están dispuestos con diferentes ordenaciones, figura I.11, y una elevada área superficial, superior a $700\text{m}^2/\text{g}$. El MCM-41 es una especie silícea amorfa cuyas estructura está constituida por

tetraedros $[\text{SiO}_4]^{-4}$ unidos entre sí formando canales hexagonales de un tamaño característico del intervalo de mesoporos.

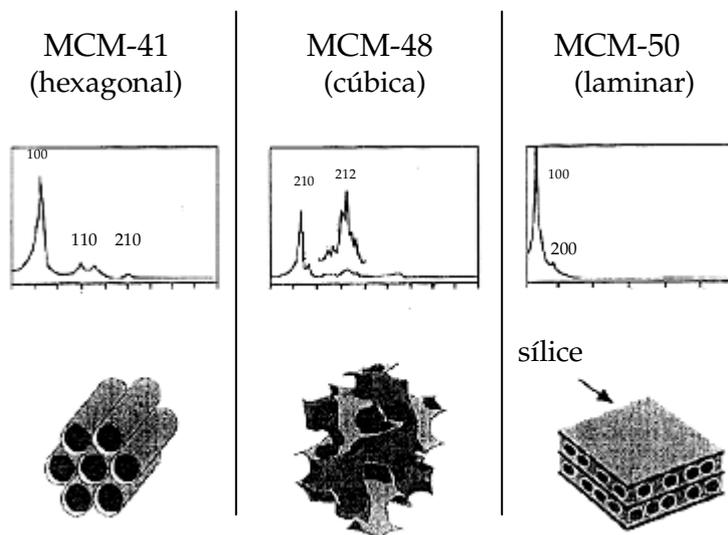


Figura I.11. Difractogramas de rayos X y estructuras propuestas para: MCM-41, MCM-48 y MCM-50.

A continuación, se describe brevemente la síntesis y aplicaciones más importantes de esta nueva familia de materiales M41S, describiendo de forma particular el mecanismo de formación de sílice mesoporosa MCM-41.

I.4.2. Mecanismo de formación

La síntesis original del MCM-41 se realizó en agua en medio alcalino, utilizando surfactantes que actúan como moldes o agentes directores de la estructura formando un material orgánico-inorgánico ordenado. Al contrario de lo que ocurre en las zeolitas, el surfactante no es sólo un mero molde, sino que es una estructura organizada de un cristal líquido, en el que la organización molecular está dictada por las interacciones electrostáticas entre la parte cargada positivamente del surfactante y las especies silicato cargadas negativamente. El mecanismo del cristal líquido "liquid-crystal templating"

(LCT) sugerido por Beck et al. [4] es intuitivo e incluye varios aspectos de otros mecanismos de alcance menos generalizado. El mecanismo LCT incluye básicamente dos caminos: (i) la fase de cristal líquido permanece virtualmente intacta antes de incorporar la disolución de silicato o, (ii) la adición de silicato produce el ordenamiento de las micelas diluidas ($10^{-2} - 10^{-3}$ mol/L) de surfactante (las especies existentes son micelas esféricas), figura I.12.

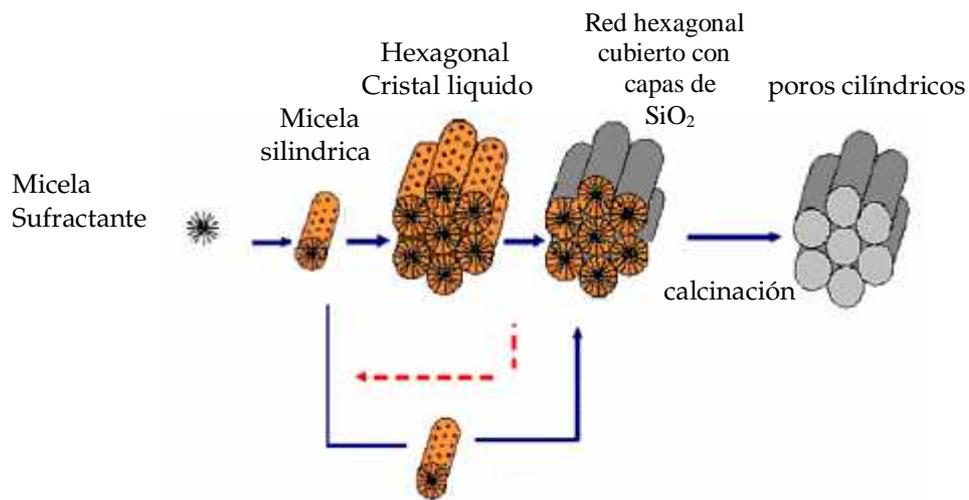


Figura I.12. Proceso de síntesis del material mesoporoso MCM-41.

Las especies silicato en solución acuosa forman una estructura laminar, que se ordenan con plegamiento de las capas de silicato y formando canales hexagonales. El aumento de la concentración de surfactante tiene como consecuencia su organización en cilindros. Las micelas de forma cilíndrica interactúan con las especies silicato, dando lugar a sílice tubular, ordenada alrededor de la superficie externa de las micelas. Estas especies compuestas forman espontáneamente el orden de largo alcance, indicativo del MCM-41. En función de la temperatura, de la naturaleza del surfactante, y de la concentración, estas mesofases presentan fases diferentes, con estructura hexagonal, cúbica o laminar.

Simultáneamente al descubrimiento del MCM-41, se describió un procedimiento de síntesis alternativa de sílice mesoporosa a partir de un silicato laminar, denominado kanemita, constituido por capas simples de tetraedros $[\text{SiO}_4]^{-4}$. Este material se conoce como FSM-16. Su preparación es similar a la de MCM-41, aunque el mecanismo de formación ampliamente aceptado no es el LCT sino el de plegamiento en capas [67]. Este mecanismo tiene en cuenta la formación de la estructura laminar orgánica-inorgánica mediante intercalación del silicato laminar usando surfactantes. La transformación de la fase hexagonal tiene lugar durante el tratamiento hidrotérmico por condensación de grupos silanol. Independientemente del mecanismo de formación, los sistemas MCM-41 y FSM-16 son similares, aunque muestran un comportamiento ligeramente diferente en cuanto a propiedades de adsorción y estructura superficial [91].

I.4.3. Síntesis alternativas

Además de las síntesis basadas en interacciones de naturaleza iónica, la aproximación del cristal líquido se extendió a otro tipo de interacciones orgánicas-inorgánicas no iónicas. Bajo condiciones neutras se forman mesoestructuras utilizando surfactantes neutros o no iónicos [92]. Puesto que las estructuras de cristal líquido del surfactante funcionan como un molde orgánico, el comportamiento de los sistemas binarios surfactante/agua es la clave de la preparación controlada de mesoestructuras silíceas. La forma preferencial que adoptan las moléculas de surfactantes ensambladas (cúbica, hexagonal y laminar) depende de diferentes parámetros, como son las características de la cadena del surfactante, del pH de la disolución y de la temperatura de tratamiento entre otros.

Las fases hexagonales muestran una distribución hexagonal de los canales unidimensionales (Figura I.11) donde residen las micelas del surfactante. La calcinación produce materiales porosos con canales paralelos y unidimensionales (materiales tipo MCM-41), pero también lleva a la

condensación adicional en las paredes inorgánicas [93], que poseen un espesor típico de 8 ± 1 Å [94]. Las fases cúbicas poseen una estructura que fue propuesta por Monnier et al. [95] y recientemente probada en un estudio combinando la técnica de microscopía electrónica con el modelado por Alfredsson y Anderson [96]. Por calcinación, se crean dos sistemas de poro mutuamente entrelazados, pero inconexos (materiales del tipo MCM-48). Los dos sistemas del poro idénticos poseen intersecciones donde tres canales se unen juntos y son así tridimensionales. Los MCM-50 poseen una distribución laminar del surfactante y las capas de sílice. Esta estructura se destruye en la calcinación y no da un compuesto mesoporoso.

Desde la síntesis hasta la aplicabilidad potencial de estos materiales en catálisis ha sido revisado por varios autores [97]. Las especies de sílice cargadas negativamente interactúan con cationes del surfactante bajo condiciones hidrotérmicas que forman el compuesto mesoestructurado auto-ensamblado, que después elimina el surfactante, vía calcinación o extracción, dando un material mesoporoso ordenado. La fase MCM-41 consiste, como se ha indicado anteriormente, en canales ordenados hexagonalmente que tienen paredes de sílice amorfa, figura I.13.

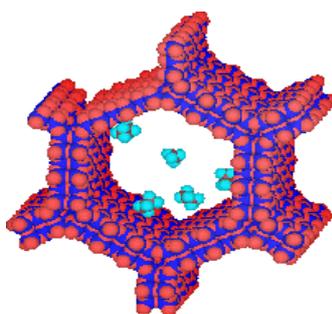


Figura I.13. Estructura hexagonal de un poro de MCM-41.

La fórmula de los surfactantes usados para sintetizar los materiales mesoporosos puede representarse por: $(C_nH_{2n+1})(CH_3)_3N^+X^-$, donde n es normalmente mayor que 10, y $X = Cl, Br$ u OH . Uno de los aspectos más importantes en la variación del tamaño de la cadena del surfactante (valor de n)

es la posibilidad de ajustar la anchura del poro [98,99]. El bromuro de hexadecil-trimetilamonio se usa a menudo para la síntesis de mesofases MCM-41 y MCM-48. El proceso del auto-ensamblaje normalmente se lleva a cabo a una temperatura entre 80 y 120°C, aunque también se han realizado síntesis a temperatura más alta y a temperatura ambiente. Las condiciones del pH pueden variar de ácido [100] a neutro [101] y básico [102].

Entre los otros miembros de la familia M41S, la síntesis y aplicaciones catalíticas de los materiales mesoporosos tipo MCM-41 se ha investigado ampliamente. Su rango de aplicación viene limitado por la inestabilidad de la estructura del poro. El Si-MCM-41 es estable a $T \leq 1123$ K en aire seco y ≤ 1073 K en aire húmedo a baja presión. Se pueden destruir los enlaces Si-O-Si bajo compresión mecánica e hidrólisis mecánica.

I.4.4. Aplicaciones potenciales de los materiales M41S

➤ Catálisis ácida

Uno de los principales campos considerados para la aplicación de los materiales M41S es el craqueo catalítico de moléculas grandes, como las provenientes del petróleo y gasolinas.

➤ Catálisis redox

Las reacciones de oxidación selectiva de parafinas, olefinas y alcoholes han sido satisfactoriamente llevadas a cabo sobre una solución de sílice-titanio, formando el Ti-MCM-41 [103,104].

➤ **Películas y membranas**

La mayor desventaja que presentan estos materiales para actuar como películas o membranas es que los poros están alineados paralelamente con el sustrato. En las aplicaciones potenciales, como la separación biomolecular de membranas y sensores de moléculas grandes, los poros deberán estar preferiblemente alineados perpendicularmente al sustrato sólido. Una posible solución para este problema es sintetizar un film mesoporoso tridimensional, Tolbert et al [105].

➤ **Soportes**

Las grandes áreas de superficie de los materiales M41S, hacen a estos materiales muy atractivos como soportes para las fases activas. Las estructuras mesoporosas han sido probadas como soportes para ácidos [106], bases [107] y metales u óxidos metálicos [108].

Por ello en el presente tesis se utiliza los materiales MCM-41 como soportes para la síntesis de catalizadores.

II APLICACIÓN DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN LA INDUSTRIA

Si se considera que más del 90% de los procesos industriales conllevan alguna etapa catalítica, se entiende la importancia económica de la catálisis. Si además se establece que el objetivo a conseguir en cualquier reacción química es el de dirigir ésta hacia la formación de los productos deseados con un 100% de selectividad evitando así la formación, separación, y almacenamiento de subproductos, se llega a la conclusión de que la consecución de catalizadores altamente selectivos, el conocimiento de la naturaleza de los centros activos y los mecanismos a través de los cuales catalizan las reacciones, es un objetivo de primera magnitud en química fundamental [109].

El valor del mercado de catalizadores en Estados Unidos fue de 2.2 billones de dólares en el 2000. Compañías especializadas en catálisis en el mundo producen y suministran un gran número de productos a la industria correspondiente al 20% del PNB de los países industrializados, los cuales dependen de la disponibilidad de catalizadores. Las plantas producen cantidades de 0.1 a 100 ton/día de cada producto. De este modo, la investigación de nuevos productos y su realización son importantes disciplinas tecnológicas para cada compañía especialista en catalizadores [110].

En los países industrializados la química fina está ganando prioridad económica, formando sustancias más elaboradas que la química pesada, como por ejemplo las materias primas de la industria farmacéutica. Una repercusión de este auge está en la creación en los laboratorios de procesos cuyos objetivos consisten en conseguir reacciones químicas cuyo rendimiento se acerque al 100% en condiciones suaves, es decir, a presión y temperatura próximas a las ambientales y con un coste reducido. Importa más aún que las reacciones sean muy selectivas y den origen a un solo producto no contaminado por productos secundarios, porque las técnicas de separación pueden resultar muy caras.

Hoy en día se utiliza una amplia gama de catalizadores, pero entre todos, los de mayor repercusión económica son los catalizadores heterogéneos por presentar características de actividad, selectividad y durabilidad que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperatura muy diversas.

Los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos son los que poseen una elevada porosidad, por tanto elevada área superficial para que la relación de área activa por unidad de volumen sea alta, y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos.

Uno de los procesos que permiten la optimización de las propiedades físicas requeridas en un catalizador heterogéneo es la incorporación de una fase activa metálica sobre materiales de elevada resistencia mecánica, área superficial y volumen de poros, en el que es importante que el metal quede altamente disperso.

Las ventajas del uso de la catálisis heterogénea son:

- Facilidad en la manipulación y almacenamiento, pudiendo emplearse en gran variedad de reactores.
- Mejora la estabilidad de los cristales del catalizador, al encontrarse éste disperso, evitando la sinterización del mismo.
- Limita el efecto del envenenamiento por la elevada superficie específica del soporte.
- Favorece la interacción con posibles promotores, como el estaño, al entrar en contacto directo con los metales de la fase activa.
- La recuperación de la fase activa es más factible que en la catálisis homogénea.

III PLANTEAMIENTO DE LA PRESENTE TESIS

Frente a los procesos tradicionales de síntesis de productos orgánicos que emplean catalizadores líquidos contaminantes, fuertemente ácidos (H_2SO_4 , HF, HCl, AlCl_3) o básicos (NaOH, KOH), el uso de catalizadores sólidos (máscicos o metal-soportados) permite la separación y recuperación total del catalizador eliminando los graves problemas de contaminación ambiental.

La carencia de soportes adecuados de producción española es una considerable amenaza para el futuro de la fabricación de catalizadores en España. Más prometedora es la disponibilidad de materiales derivados de algunos tipos de arcillas (bentonita, sepiolita, palygorskita) y kieselguhrs (o diatomitas), en las que es rica España. Estos materiales presentan alta superficie específica y son químicamente bastante puros. Su estabilidad térmica y propiedades texturales y estructurales pueden modificarse "ad hoc" cuando se somete a sencillos tratamientos químicos pudiéndose convertir en arcillas con pilares o productos zeolíticos de apreciado interés en adsorción y catálisis. Las arcillas modificadas convertidas en materiales con pilares (PILC's) o productos zeolíticos ofrecen mayor resistencia a la sinterización así como mejoras en su acidez que las arcillas naturales. Por otro lado los materiales MCM-41, como se ha descrito anteriormente, son sólidos mesoporosos, caracterizados por una estructura uniforme de poros con geometría hexagonal, elevado volumen de poros y alta superficie específica y con numerosas aplicaciones en catálisis por sí mismos o como soportes con propiedades equiparables (en algunos casos mejorables) a las zeolitas, como se ha escrito en el apartado I.4. De esta manera se potencia la utilización de unos materiales (arcillas) creándose a su vez materiales de alto valor añadido. Por otra parte se buscan nuevos retos de aplicabilidad en los materiales mesoporosos MCM-41.

En el campo de la catálisis una de las reacciones de gran interés, tanto industrial como académico, es la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados como el crotonaldehído ($\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$) porque interviene en numerosos

procesos, tanto en la química fina farmacéutica y alimentaria (síntesis de fragancias, vitaminas, sabores, etc) como en la química pesada, puesto que de la hidrogenación del crotonaldehído se pueden obtener: hidrocarburos aldehídos saturados y alcoholes saturados e insaturados. Su interés académico en que la reacción de hidrogenación de crotonaldehído puede servir como un interesante modelo de reacción para las moléculas que contengan ambos enlaces conjugados: C=O y C=C.

IV OBJETIVOS

La finalidad de la presente Tesis Doctoral es utilizar unos nuevos materiales basados en arcillas modificadas (arcillas transformadas en productos zeolíticos y en PILC's) y nuevos materiales de síntesis MCM-41 como soportes de catalizadores de Rh, solo o promovido con Sn, para la hidrogenación de crotonaldehído en condiciones suaves. Se pretende estudiar el efecto que la naturaleza del soporte pueda causar sobre la actividad/selectividad de la mencionada reacción.

Para alcanzar el objetivo general se llevarán a cabo los objetivos específicos siguientes:

I Caracterizar / seleccionar soportes:

Complementar la caracterización de los materiales a utilizar para soportes a través de distintas técnicas instrumentales. Los materiales microporosos (i) y mesoporosos (ii) previamente sintetizados son:

- i) - materiales zeolíticos a partir de una bentonita española por tratamientos con hidróxido sódico, a temperaturas suaves y diferentes presiones, empleando como medio de síntesis agua de mar y agua destilada.
- arcillas con pilares sintetizados a partir de las bentonitas (una española de Almería y una norteamericana de Wyoming),

ii) - materiales MCM-41 sintetizados con una y dos fuentes de silicio.

II Preparar y caracterizar catalizadores:

Se habrá de sintetizar catalizadores heterogéneos de Rh (1%) a través de la inmovilización de un complejo organometálico, con distintas cargas de Sn como promotor (0.5%, 1.0%, 1.7%), soportados sobre materiales previamente sintetizados en el laboratorio, y, a efecto comparativo se prepararán de la misma forma catalizadores con soporte de sílice comercial.

III Aplicar a la reacción de hidrogenación de crotonaldehído:

Estudiar analizando las características de los catalizadores metal-soportados sobre los productos zeolíticos, arcillas apilaradas y materiales MCM-41, como: la carga y dispersión metálica, la temperatura idónea de reducción y reacciones, la acidez superficial y el estado electrónico de la fase metálica y la aplicabilidad de estos materiales como soportes de catalizadores.

Analizar la actividad/selectividad catalítica de los catalizadores preparados en la reacción de hidrogenación de crotonaldehído (aldehído α,β -insaturado), en condiciones suaves de presión y temperatura, del orden de las empleadas en la obtención de productos denominados de Química Fina en función de diferentes variables de trabajo, la presencia del promotor y naturaleza del soporte.

V ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA

La presente Memoria se estructura en 5 capítulos. En cada capítulo se concretan los puntos a desarrollar, comenzando con una breve introducción que justifica el trabajo llevado a cabo en el capítulo correspondiente, seguido de los materiales y metodología empleada, los resultados obtenidos para terminar con las conclusiones y bibliografía correspondiente. En el primero de ellos, se ha realizado una introducción general y se han expuesto los objetivos del trabajo. En el segundo capítulo se han analizado los materiales previamente sintetizados y en parte caracterizados en el laboratorio, como materiales microporosos: zeolíticos (a partir de una bentonita española) y arcillas apiladas (a partir de una bentonita española y una norteamericana) y materiales mesoporosos: MCM-41 (con una y dos fuentes de silicio), que se utilizarán como soportes de catalizadores metal-soportado. El tercer capítulo estudia la preparación y caracterización del precursores y catalizadores de Rh y Rh promovido con Sn sobre diferentes soportes (zeolitas, arcillas apiladas y MCM-41) cuya caracterización completa fue recogida en el capítulo anterior. En el capítulo 4 se estudia la actividad/selectividad catalítica a través de la reacción de hidrogenación de crotonaldehído. Finalmente, el capítulo 5 recoge un breve resumen y las conclusiones generales mas relevadas del trabajo realizado.

BIBLIOGRAFÍA

1. J.Rouxel; "La Química de la intercalación"; *Mundo Científico*, 6 (1986) 1202.
2. J.M. Thomas, W. J. Thomas; "Principles and practice of heterogeneous catalysis"; Ed. VCH, Weinheim, (1997).
3. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, K. Kato; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 988.
4. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker; *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
5. <http://www.edu.aytolacoruna.es/aula/fisica/fisicaInteractiva/OptGeometrica/historia/Historia.htm> (visitada: 11 de abril 2005).
6. <http://www.quimica.ull.es/eventos/proyectopiloto/IQ/Silicatos>. (visitada: 12 de abril 2005).
7. P. Laszlo; *Mundo Científico*, 102 (1990) 552.
8. P. Souza; "Tecnología de argilas"; Ed. Univ. Sao Paulo, (1975).
9. R. Calvet, R. Prost; *Clays Clay Min.*, 19 (1971) 175.
10. S.W. Bailey; "Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification"; Ed. G. W. Brindley, G. Brown, Monograph 5 of the Mineralogical Society, London, (1980).
11. C.J. Mott; *Catal. Today*, 2 (1988) 199.
12. E. Galán, A. Ferrero; *Clays Clay Min.*, 30 (1982) 191.
13. R.E. Grim, N. Guven; "Recursos Minerales de España"; Ed. G. Guinea, M. Frías, CSIC, (1992).
14. Ullman's; "Encyclopedia of Industrial Chemistry"; Electronic Release.
15. M. Doval, E. Garcia, J. Luque, J. L. Martín, M. Rodas; "Arcillas Industriales: Yacimientos y Aplicaciones"; Ed. Centro de Estudios Ramón Areces, S. A., (1991).
16. R. J. Lussier, J. S. Magee, D. E.W. Vaughan; Ed., 7th Canadian Symp. on Catal., 88 (1980).
17. T.J. Pinnavaia; *Sci.*, 2 (1983) 365.
18. R.M. Barrer, N. Mackenzie; *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 560.
19. R.M. Barrer; D.M. MacLeod; *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 1290.
20. R.M. Barrer; "Zeolites and Clays Minerals as Sorbents and Molecular Sieves"; Acad. Press, New York, 8 (1978).
21. M. H. Koppelman, J.G. Dillard; *Clays Clay Min.*, 28 (1980) 211.
22. F. Figueras; *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 30 (1988) 3.
23. M. Montes, A. Gil; *Langmuir*, 10 (1994) 1.
24. G.W. Brindley, R.E. Semples; *Clay Min.*, 12 (1977) 229.
25. S.Yamanaka, G.W. Brindley; *Clays Clay Min.*, 27 (1979) 119.
26. F.Figueras, A.Mattnod-Bashi, G.Ferrer, A. Thrier, V. J.Zanchetta; *J.Catal.*, 119 (1989).
27. S. Yamanaka, T. Nishihara, M. Hattori; *Mater. Chem. Phys.*, 17 (1987) 87.

28. J. Sterte; "Novel Materials in Heterogeneous Catalysis"; (Eds.) R.Terry, K. Baker, L.L. Murrell; Am. Chem. Soc., Washington, (1990).
29. M. S. Tzou, T. J.Pinnavaia; Catal. Today, R. Burch (Ed.) Elsevier Sci. Publ., 2 (1988) 243.
30. T.J. Pinnavaia, M. Tzou, S.D. Landau; J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 4783.
31. F. Bergaya, N. Hassoun, J. Barrault, L.Gatineau; Clay Min., 28 (1993).
32. A. Bellaoui, D. Plee, P. Meriaudeau; Appl. Catal., 63 (1990) 17.
33. F. Gonzalez, C. Pesquera, C. Blanco, I. Benito, S. Mendioroz; Inorg. Chem., 31 (1992) 727.
34. J. Sterte, J. Shabtai; Clays Clay Min., 35 (1987) 429.
35. E. Gonzalez, A. Moronta; Appl. Catal., 258 (2004) 99.
36. I. Benito, C. Pesquera, C. Blanco, F. González, S. Mendioroz, T.G.Ayuso, J. A. Pajares, R. A. C. Exactas; Físicas y Naturales, 58 (1984) 583.
37. C. Blanco, J. Herrero, S. Mendioroz, J.A. Pajares; Clays and Clay Min., 36 (1988) 364.
38. C.Pesquera, F.González, I.Benito, S. Mendioroz, J. A.Pajares; Appl. Catal., 69 (1991) 97.
39. M. J.Hernando, C.Pesquera, C.Blanco, I. Benito, F. González; Chem. Mat., 8 (1996) 76.
40. M.J Hernando, C. Blanco, C. Pesquera, F. González; Studies in Surface Sci. Catal., 142 (2002) 1253.
41. M.J. Hernando, C. Pesquera, C. Blanco, F. González; Langmuir, 18 (2002) 5633.
42. C. Blanco, M. R. Ruiz, V. Krstic, C. Pesquera, F. Gonzalez, A. Chiriac; Monofrații de Chim., Rumanía, 51 (2004).
43. J.H. De Boer; "The structure and Properties of Porous Materials"; D.H. Everett, F.S. Stone; Ed., Butterworth, London, (1958).
44. W.D. Harkins, G. Jura; J. Chem. Phys., 11 (1943) 431.
45. N.A. Seaton, J.P.R.B. Walton, N. Quirke; Carbon, 27 (1989) 853.
46. D. Tichit, F. Fajula, F. Figuera, J. Bousquet, C. Gueguen; "Catalysis by acids and bases"; Ed. B. Imelik et al., Elsevier Sc. Publ. Co., Amsterdam, (1985) 351.
47. M.L. Occelli, V.N. Parulekar, J.W. Hightower; Proc. 8th Inter. Congr. Catal.; Verlag Chem., Berlin, 4 (1984) 725.
48. J.P. Olivier; J. Porous. Mat., 2 (1995) 9.
49. D. Tichit; These d'Etat, Université de Montpellier, France, (1985).
50. J.D. Ward; ACS Monograph 171, Ed. J. A. Rabo, 3 (1976).
51. D.E.W. Vaughan, R.J. Lussier, J.S. Magee; U. S. Patent, 4, 271 (1981).
52. I.Th. Rosenquist; Norsk. Geol.Tisskr., 39 (1959) 350.
53. V.C. Farmer; "The infrared spectra of minerals"; Ed. V.C. Farmer. Min. Soc., Londres, (1974).
54. R.E. Grim, R.A. Rowland; Amer. Min., 27 (1942) 746.
55. R. Ruiz; Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria, (2000).
56. J. Haggin; Chem. Eng. News., 3 (1990) 30.
57. A.F. Cronsted; Akad.Handl.Stockholm, 17 (1756) 120.
58. H. de St.Claire-Deville; Comp. Rend. 54 (1862) 324.

59. R.M. Barrer; *J. Soc. Chem. Ind.*, 64 (1945) 130.
60. D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B.Reed, T.L. Thomas; *J.Am.Chem. Soc.*, 78 (1956) 5963.
61. K.M. Elliot, S.C. Eastwood; *Oil Gas J.*, 60 (1962) 142.
62. M.J. Franco Garrido; Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, (1992).
63. C.A. Massina, B.M. Lok, E.M.Flanigen; U.S. Patent, 4 544 (1985) 143.
64. A.Dyre; "An Introduction to Zeolita Molecular Sieves"; Wiley, Chichester, (1988).
65. H. Liu, X. Bao, W. Wei, G. Shi; *Micropor. Mesopor. Mat.*, 66 (2003) 117.
66. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, K. Kato; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 1535.
67. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Toth, J.C. Vartuli, J.S. Beck; *Nature*, 359 (1992) 710.
68. W. M. Meier, D. H. Olson; "Atlas of Zeolita Structure Types"; Butterworths, London, (1ª Ed. 1978, 2ª Ed. 1987).
69. G. Turnes, C. Otero; *An. Quím.*, 96 (2000) 13.
70. W.M. Meier; "Molecular Sieves. Proceedings of the 1st Internacional Conference on Zeolitas"; Ed. R.M.Barrer, Soc. Chem. Ind., London, (1968) 10.
71. D. W. Breck; "Zeolites Molecular Sieves"; John Wiley, Sons. Inc., (1974).
72. R.M. Barrer; "Hydrothermal chemistry of zeolites"; Ac. Press, New York, (1982).
73. W.C. Knight; *Eng. Minig. J.*, 66 (1898) 491.
74. J. Von Liebig, C. F. Wintersche Verlagshandug; Leipzig, 96 (1865).
75. L. Gurwitsch; *Z. Chem. Ind. Kolloide*, 11 (1912) 17.
76. L.B. Ryland, M. W. Tamele, J.N. Wilson; "Catalysis"; Ed. P. H. Emmet, Reinhold, New York, 7 (1960) 1.
77. D.E.W. Vaughan, M.E. Leonowicz, K.G. Strohmaier; "Characterization of the new zeolite ECR-1". Capítulo 28 en "Characterization and catalyst development"; Ed. S. A. Bradley, M. J. Gattusi, R. J.Bertolacini; Washington, (1989).
78. R. M. Barrer, D.N. MacLeod; *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 1290.
79. S. Caillère, S. Hémin; *Min. Mag.*, 28 (1949) 612.
80. R.C. Turner, J.E. Brydon; *Soil Sci.*, 100(1965) 176.
81. T.J. Pinnavaia; *Het.Cat., Proc,2º Symp. of the Ind. Univ. Cooperative Chem. Prog., Dept of Chem., A and M University, Texas, Ap 1-4* (1985).
82. IUPAC Manual of Symbols and Terminology; *Pure Appl. Chem.*, (1978) 31.
83. J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi; "Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials"; Decagen, Szeged, (1998).
84. L. Li, J. Shi, J. Yan, X. Zhao, H. Chen; *Appl. Catal. A: Gen.*, 263 (2004) 213.
85. X. Wang, M.V. Landau, H. Rotter, L. Vradman, A. Wolfson, A. Erenburg; *J. Catal.*, 222 (2004) 565.

86. J. Parmentier, S. Saadhallah, M. Reda, P. Gibot, M. Roux, L. Vidal, C. Vix-Guterl, J. Patarin; *J. Phys. Chem. Solids*, 65 (2004) 139.
87. J.J. Chiu, D.J. Pine, S.T. Bishop, B.F. Chmelka; *J. Catal.*, 221 (2004) 400.
88. T. Kugita, S. K. Jana, T. Owada, N. Hashimoto, M. Onaka, S. Namba; *Appl. Catal. A: Gen.*, 245 (2003) 353.
89. M. Maliou, M. Malamis, P.O. Sakellarides; *Wat. Sci. Tech.*, 25 (1992) 133.
90. C.C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R.F. Lobo, K.J. Balkus, M.E. Davies; *Nature*, 381 (1996) 295.
91. S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1993) 680.
92. S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia; *Sci.* 269 (1995) 1242.
93. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartli, J.S. Beck; *Nature*, 359 (1992) 710.
94. C.Y. Chen, S.L. Burkett, H.X. Li, M.E. Davis; *Micropor. Mat.*, 2 (1993) 27.
95. A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P.M. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Sci.*, 261 (1993) 1299.
96. V. Alfredsson, M.W. Anderson; *Chem. Mat.*, 8 (1996) 1141.
97. J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38 (1999) 56.
98. M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryong, C.H. Ko; *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 292.
99. M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari; *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 583.
100. Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky; *Nature*, 368 (1994) 317.
101. S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia; *Sci.*, 269 (1995) 1242.
102. K.J. Edler, J.W. White; *Chem. Commun.*, (1995) 155.
103. M.C. Clerici; *Appl. Catal.*, 68 (1991) 249.
104. D.R.D. Huybrechts, L. DeBruycker, P.A. Jacobs; *Nature*, 345 (1990) 240.
105. S.H. Tolbert, T.E. Shafler, J.L. Feng, P.K. Hausma; *Chem. Mat.*, 9 (1997) 1962.
106. M.J. Verhoef, P.J. Koyman, J.A. Peters, H. Van Bekkum; *Micropor. Mesopor. Mat.*, (1999) 365.
107. D. Brunel, A. Canel, F. Fajula, F. Di Renzo; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 97 (1995) 173.
108. U. Junges, W. Jacobs, I. Voight-Martin, B. Krutzsch; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 22 (1995) 2283.
109. A. Corma; *An. Quím.*, 99 (2003) 99.
110. A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, J.B. Montón; *J. Catal.*, 153 (1995) 18.