

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CC. QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES
CATALÍTICAS DE ZEOLITAS BÁSICAS**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR POR Jose María Gómez Martín**

Bajo la dirección de los Doctores:
Gabriel Ovejero Escudero
M^a Dolores Romero Díaz

Madrid, 2001

ISBN: 84-669-1825-6

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y
APLICACIONES CATALÍTICAS DE
ZEOLITAS BÁSICAS**

MEMORIA

**Que para optar al grado de Doctor
en Ciencias Químicas
presenta**

JOSÉ MARÍA GÓMEZ MARTÍN

Madrid, 2001

GABRIEL OVEJERO ESCUDERO Y M^a DOLORES ROMERO DÍAZ,
CATEDRÁTICO Y PROFESORA TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE LA
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID,

CERTIFICA: Que el presente trabajo de investigación titulado “*Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas*”, constituye la Memoria que presenta el licenciado D. José María Gómez Martín para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas y que ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid bajo su dirección.

Y para que así conste, firman el presente certificado en Madrid a tres de Mayo de dos mil uno.

Gabriel Ovejero Escudero

M^a Dolores Romero Díaz

ÍNDICE

	Página
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	7
2.1. Catálisis Heterogénea	7
2.1.1. Catálisis ácido-base.....	7
2.1.2. Catalizadores Básicos Heterogéneos.....	9
2.2. Zeolitas	14
2.2.1. Estructura.....	16
2.2.2. Métodos de síntesis de las zeolitas.....	19
2.2.3. Propiedades y aplicaciones de las zeolitas.....	21
2.2.4. Propiedades básicas de las zeolitas.....	24
2.2.4.1. Basicidad intrínseca.....	24

2.2.4.2. Otros centros básicos en las zeolitas.....	28
2.3. Zeolita X.....	29
2.3.1. Estructura.....	29
2.3.2. Síntesis.....	36
2.3.3. Intercambio iónico en zeolita X.....	40
2.4. Catálisis Básica Heterogénea con Materiales Mesoporosos.....	42
2.5. Reacciones Catalizadas por Zeolitas Básicas.....	44
2.5.1. Alquilación de compuestos aromáticos.....	47
2.6. Objeto y Alcance de la Presente Investigación.....	52
3. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.....	53
3.1. Instalación para la Síntesis de Zeolita X.....	53
3.1.1. Sistema de reacción.....	55
3.1.2. Sistema de calefacción.....	55
3.1.3. Sistema de agitación.....	56
3.2. Instalación para Reacciones en Fase Gas.....	56
3.2.1. Alimentación de gases y líquidos.....	56
3.2.2. Reactor.....	57
3.2.3. Sistemas de calefacción y control de la temperatura.....	57
3.2.4. Sistema de recogida y análisis de los productos de reacción.....	58
3.3. Instalación para Reacciones en Fase Líquida.....	59
3.3.1. Sistema de alimentación de gases.....	60
3.3.2. Sistema de reacción.....	60
3.3.3. Sistema de toma de muestra.....	61
3.4. Horno Microondas.....	61
4. MATERIALES, TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y PROCEDIMIENTO.....	65
4.1 Productos Empleados.....	65
4.1.1. Productos de la síntesis, del intercambio y de la impregnación.....	66
4.1.2. Productos empleados en reacciones.....	66
4.1.3. Productos empleados en cromatografía.....	67
4.2. Técnicas de Caracterización.....	68

4.2.1. Difracción de rayos X (DRX).....	68
4.2.2. Espectroscopía infrarroja.....	70
4.2.3. Fluorescencia de rayos X (FRX).....	71
4.2.4. Resonancia magnética nuclear de ²⁷ Al y ²⁹ Si.....	71
4.2.5. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM).....	76
4.2.6. Adsorción de N ₂ a 77K.....	78
4.2.7. Análisis termogravimétrico.....	79
4.2.8. Desorción térmica programada (DTP).....	81
4.3. Procedimiento.....	82
4.3.1. Síntesis de zeolita X.....	82
4.3.2. Intercambio iónico de la zeolita X.....	84
4.3.3. Impregnación sobre zeolita X.....	85
4.3.4. Ensayo catalítico: Alquilación de tolueno con metanol.....	85
4.3.5. Reacciones en fase líquida.....	86
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	89
5.1. Preparación de Materiales.....	89
5.1.1. Síntesis.....	89
5.1.2. Intercambio iónico.....	91
5.1.3. Impregnación.....	94
5.2. Ensayo Catalítico (Alquilación de Tolueno con Metanol).....	94
5.3. Reacciones con Zeolitas Básicas.....	95
5.3.1. Condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo.....	95
5.3.2. Alquilación de fenol.....	96
5.4. Tablas de Resultados Experimentales.....	96
5.4.1. Síntesis.....	96
5.4.2. Intercambio iónico.....	108
5.4.3. Impregnación con hidróxido de cesio.....	121
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	123
6.1. Síntesis de Zeolita X.....	124
6.1.1. Sistema Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O.....	125

6.1.2. Sistema $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$	130
6.1.3. Síntesis a temperatura constante.....	143
6.1.4. Propiedades catalíticas básicas de las zeolitas sintetizadas.....	153
6.1.5. Estudio de la etapa de lavado en la síntesis de zeolita X.....	157
6.2. Intercambio Iónico en Zeolitas X e Y.....	166
6.2.1. Experimentos previos.....	166
6.2.2 Intercambio iónico con zeolita X de diferente relación molar silicio/aluminio.....	176
6.2.3. Intercambio iónico de zeolita X en forma sódica utilizando calefacción por microondas.....	181
6.3. Impregnación sobre Zeolita X.....	199
6.3.1. Impregnación sobre zeolita con estructura FAU de diferente relación molar Si/Al.....	199
6.3.2. Influencia del contenido y de la técnica de introducción del metal.....	203
6.4. Reacciones con Zeolitas Básicas.....	211
6.4.1. Condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo.....	211
6.4.2. Alquilación de compuestos aromáticos: Metilación de fenol.....	214
7. CONCLUSIONES.....	235
8. RECOMENDACIONES.....	241
9. APÉNDICE.....	243
9.1. Síntesis de Zeolitas.....	243
9.1.1. Cálculo de un experimento completo.....	243
9.1.2. Cálculo de la cristalinidad.....	246
9.1.3. Cálculo del porcentaje de zeolita X en muestras con impurezas de hidroxisodalita.....	250
9.2. Intercambio Iónico en las Zeolitas Sintetizadas.....	252
9.3. Impregnación sobre Zeolita X.....	253
9.4. Análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	254
9.5. Método de Análisis de los productos de Reacción.....	255
9.5.1. Análisis por comatografía de gases.....	255
9.5.2. Análisis por comatografía de líquidos de alta presión.....	259
10. BIBLIOGRAFÍA.....	263

1. RESUMEN

El presente trabajo forma parte de una línea de investigación que se está desarrollando en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid desde hace varios años, sobre la preparación, caracterización y aplicaciones de catalizadores heterogéneos. Dentro de esta línea de investigación se ha iniciado recientemente, una nueva aplicación basada en la síntesis y caracterización de materiales básicos que puedan utilizarse en procesos catalíticos que transcurran por esta vía, o en procesos de adsorción selectiva.

Esta memoria recoge los resultados obtenidos en la síntesis de zeolitas tipo faujasita, y más concretamente de la zeolita X de baja relación molar silicio/aluminio,

el estudio de como potenciar la basicidad de estos materiales (intercambio iónico e impregnación con hidróxidos) y su aplicación catalítica en reacciones de interés, como la condensación de Knoevenagel y alquilación de compuestos aromáticos que transcurren a través de un mecanismo aniónico y para los que son necesarios catalizadores básicos.

En la actualidad existe un mayor control sobre los efluentes que se generan en los diferentes procesos y que pueden contaminar el medioambiente. Por ello, se está intentando llevar a cabo la sustitución de los procesos estequiométricos clásicos con catalizadores básicos homogéneos, que generan una gran cantidad de contaminantes, por procesos con catalizadores básicos heterogéneos a fin de disminuir estos contaminantes. Dentro de los materiales que se pueden utilizar como catalizadores heterogéneos, las zeolitas son los más empleados debido a que por su estructura porosa presentan buenas propiedades para su uso tanto en catálisis como en intercambio iónico y adsorción. Se han estudiado mayoritariamente las zeolitas de naturaleza ácida por su importancia industrial, pero las ventajas medioambientales que presentan las zeolitas básicas hace que su estudio se encuentre en pleno desarrollo.

En las zeolitas los centros básicos de la estructura son los oxígenos de la superficie de los tetraedros $(\text{AlO}_4)^-$, que están cargados negativamente debido a la sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} . Estos oxígenos, son accesibles en estructuras abiertas (anillos de 10-12 lados) debido a que ocupan posiciones fijas en la red y son las moléculas de los reaccionantes las que tienen que aproximarse, produciéndose una situación que es favorable para la formación de intermedios de reacción. Para potenciar la basicidad de la zeolita es necesario aumentar el número de cargas negativas, disminuyendo la relación molar silicio/aluminio y compensar esas cargas negativas con cationes de baja electronegatividad (metales alcalinos), de manera que exista una mayor densidad de carga negativa en los oxígenos. Por todo ello, se deduce que la zeolita que presenta las mejores características para su utilización en catálisis básica heterogénea es la zeolita X con estructura FAU (estructura abierta), ya que puede presentar una baja relación molar silicio/aluminio, próxima a la unidad, lo cual implica la máxima capacidad de intercambio, y además posee un tamaño de poro grande (7.4 \AA), es decir, buena accesibilidad a los centros básicos.

La zeolita X pertenece al grupo de las faujasitas, con un tamaño de poro de 7.4 Å y una relación molar silicio/aluminio en su estructura, que puede oscilar entre 1 y 1.5. Comercialmente no se produce zeolita X de baja relación molar silicio/aluminio, y las referencias bibliográficas encontradas sobre la síntesis de esta zeolita son escasas y contradictorias en algunos casos, por lo que se consideró de interés el estudio de su síntesis aprovechando la experiencia previa del Departamento en la síntesis y caracterización de materiales zeolíticos. En la información encontrada en la bibliografía, queda clara la necesidad de añadir potasio al medio de reacción a fin de poder incorporar un mayor número de átomos de aluminio a la estructura de la zeolita X, debido al menor tamaño de la esfera de hidratación de este catión comparada con la del sodio.

Los experimentos previos realizados demostraron que generalmente bajo condiciones recomendadas en la bibliografía no se puede obtener zeolita X de baja relación molar silicio/aluminio pura, ya que ésta aparece impurificada con hidroxisodalita. De estos experimentos, se puso de manifiesto la importancia de una etapa de envejecimiento previa para favorecer la formación de zeolita X sin impurezas de otras fases (hidroxisodalita o zeolita A) y reducir el tiempo de síntesis.

Dada la dificultad de aumentar el contenido de potasio en la zeolita directamente en la síntesis, se pudo comprobar que en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ al aumentar la basicidad del medio, necesaria cuando se aumenta la proporción de potasio utilizada, se hace más evidente la necesidad de la etapa de envejecimiento. Sin embargo, este aumento de basicidad aunque reduce el tiempo de cristalización de la zeolita, favorece también la aparición de hidroxisodalita en el producto de reacción.

Como consecuencia de los diferentes experimentos de síntesis realizados, se llegó a la conclusión de que para obtener zeolita X sin impurezas, con un cierto contenido en potasio ($\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ de 0.77) y un tiempo de síntesis relativamente corto, la síntesis debía realizarse sin modificar las temperaturas de envejecimiento y de cristalización, es decir, a temperatura constante en todo el

proceso. Así para una temperatura de 70°C se obtuvo zeolita X de alto grado de cristalinidad y sin impurezas, con baja relación molar silicio/aluminio (≈ 1.1), alto contenido en potasio, elevada superficie específica y en un tiempo de síntesis relativamente corto (≈ 15 h.). En estas mismas condiciones, se realizó la síntesis empleando calefacción por microondas sin observarse ninguna variación en las propiedades físicas y químicas, afectando únicamente al tiempo de síntesis, que se redujo considerablemente (≈ 7 h.).

El ensayo catalítico elegido para la medida y comparación de la actividad catalítica de estas zeolitas, fue la alquilación de tolueno con metanol cuyos productos de reacción dependen de las propiedades ácido-base del catalizador empleado. Así, la alquilación del tolueno en el anillo aromático para dar xilenos, se produce cuando se utilizan catalizadores ácidos, mientras que la alquilación en la cadena lateral para dar estireno y etilbenceno, tiene lugar sobre catalizadores con propiedades básicas.

Los ensayos catalíticos realizados en la alquilación de tolueno con metanol indican que una disminución de la relación molar silicio/aluminio en la estructura aumenta la actividad catalítica, potenciándose la catálisis ácida cuando el catión que compensa la carga negativa de la estructura es Na^+ y favoreciéndose la catálisis básica si el catión es K^+ . En estos ensayos, se observa la importancia de la etapa del lavado para obtener una zeolita con mejores propiedades básicas ya que controlando dicha etapa se puede mantener cierta cantidad de hidróxidos impregnados que no afectan a la estructura ni a la relación molar silicio/aluminio de la zeolita y que potencian sus propiedades básicas. De esta forma se puede obtener directamente de la síntesis zeolitas con mejores propiedades básicas.

Asimismo y con el fin de potenciar la basicidad de la zeolita obtenida se realizó el intercambio iónico con cationes menos electronegativos (K^+ y Cs^+) que el Na^+ procedente de la síntesis. En el estudio del intercambio iónico, se emplearon dos tipos de calefacción: convencional y por radiación de microondas. Entre ambas fuentes de calefacción, no se observaron diferencias importantes en cuanto al grado de intercambio iónico que se consigue en la zeolita para cada catión y a las propiedades

catalíticas de los diferentes materiales. En general, se observa como aumenta el carácter básico al hacerlo el número de cationes menos electronegativos en la zeolita, reduciéndose la presencia de xilenos, y aumentando el rendimiento a estireno y etilbenceno en los productos de reacción del ensayo catalítico de alquilación de tolueno. En las zeolitas intercambiadas con K^+ y Cs^+ , parece existir un valor crítico en el número de cationes presentes en la estructura que anulan las propiedades ácidas, y a partir del cual se potencian las propiedades básicas en la reacción de alquilación de tolueno con metanol. Este límite, para la zeolita X estudiada, estaría para el intercambio con potasio alrededor de los 50 átomos de potasio por celda unidad y para el intercambio con cesio en los 28 átomos de cesio por celda unidad

Con el objetivo de completar el estudio de las formas de potenciar las propiedades básicas de estos materiales, se ha estudiado la impregnación de zeolita X con hidróxido de cesio (CsOH). Cuando la impregnación se realiza en varias etapas se consigue incorporar una mayor cantidad de cesio, manteniendo las propiedades estructurales de las zeolitas, y se obtiene un mayor rendimiento hacia los productos básicos de la metilación de tolueno con metanol.

Dado que la utilización de este tipo de catalizadores sólidos en reacciones orgánicas, tiene un gran interés debido a que pueden conseguirse procesos de síntesis más limpios que aquellos que utilizan catalizadores homogéneos, se realizó el estudio de diferentes reacciones orgánicas sobre las zeolitas básicas preparadas.

En primer lugar, se ha llevado a cabo la condensación entre benzaldehído y cianoacetato de etilo con el fin de conocer las propiedades de las zeolitas preparadas en reacciones en fase líquida. En esta reacción, se obtuvieron resultados que están en concordancia con los obtenidos en fase gaseosa.

Por último se ha realizado la metilación selectiva del fenol a anisol en fase líquida. En esta reacción, y al igual que en la metilación de tolueno con metanol, cuando la alquilación ocurre por vía ácida se produce la alquilación en el anillo aromático, obteniéndose cresoles, y cuando ocurre por vía básica se produce la alquilación en el oxígeno, dando anisol. En esta reacción, se han estudiado algunas de

las variables de operación más significativas, así como la posible regeneración de la zeolita elegida para este proceso. Las mejores condiciones para realizar la metilación del fenol a anisol en fase líquida, con las zeolitas preparadas y empleando sulfóxido de dimetilo como disolvente, consisten en utilizar carbonato de dimetilo como agente alquilante, una relación molar carbonato de dimetilo/fenol de 2 y a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción ($\approx 165^{\circ}\text{C}$).

2. INTRODUCCIÓN

2.1. CATÁLISIS HETEROGÉNEA

2.1.1. Catálisis ácido-base

Los términos ácido y base están tan arraigados en el lenguaje químico cotidiano que generalmente se aceptan sin plantear ningún problema ni requerir una definición. Si se consideran más cuidadosamente, se puede comprobar que se aplican a un conjunto de sustancias aparentemente inconexas entre sí y que su significado parece variar de unos casos a otros. En buena medida cabe afirmar que el origen de este problema radica en el hecho de que se han propuesto un gran número de definiciones de los conceptos ácido y base que han estado muy influidas por el momento histórico en que han sido formuladas.

La comprensión del comportamiento ácido-base como un todo comenzó a ser posible cuando G.N. Lewis resaltó la necesidad de que cualquier definición propuesta debería tener una justificación experimental. Dentro de las ideas de Lewis, un ácido se define como cualquier molécula, radical o ion en el que un átomo puede aceptar uno o más pares de electrones, es decir, puede actuar como un aceptor de pares de electrones debido a que posee una capa electrónica incompleta. De forma análoga, se considera que una base es una especie en cuya estructura molecular existe uno o más átomos que son capaces de ceder uno o varios pares de electrones, es decir, puede actuar como un dador de pares de electrones. De este modo, los ácidos y las bases constituyen ejemplos de aceptores y dadores de pares de electrones. Las definiciones de Lewis son muy ventajosas y se pueden aplicar de forma bastante generalizada.

Un gran número de reacciones químicas se han explicado en términos de interacciones ácido-base. En las reacciones catalizadas por ácidos, los reactivos actúan como bases frente a los catalizadores que actúan como ácidos, al contrario de lo que ocurre en las reacciones catalizadas por bases.

En sistemas homogéneos se conocen un gran número de reacciones que son catalizadas tanto por ácidos como por bases, sin embargo, en sistemas heterogéneos el número es más reducido. En particular, la catálisis ácida heterogénea se ha estudiado más que la catálisis básica heterogénea debido a su importancia industrial, empleándose en distintos procesos relacionados con la industria del petróleo (Hattori, 1995). En comparación con la extensiva dedicación a los catalizadores ácidos heterogéneos se han realizado pocos estudios sobre los catalizadores básicos.

Muchas moléculas orgánicas pueden reaccionar a través de carbaniones formados por pérdida de un protón sobre catalizadores básicos. La reactividad de los carbaniones, en contraste con los carbocationes formados en centros ácidos, puede controlarse mejor, con lo que la selectividad puede aumentar respecto a unos productos determinados.

El primer estudio de catalizadores básicos heterogéneos fue realizado por Pines y col. (Pines, 1955). En él se encontró que el sodio metálico dispersado sobre alúmina actuaba como un efectivo catalizador en la migración del doble enlace en los alquenos. Considerando la fuerte tendencia del sodio a donar electrones, parece natural que este sodio metálico dispersado sobre alúmina actuara como catalizador básico heterogéneo.

En los años setenta, Kokes y col. (Kokes, 1972a y 1972b) observaron que las moléculas de hidrógeno eran adsorbidas en óxido de zinc mediante interacciones ácido-base para formar un protón y un hidruro. En la misma época, Hattori y col. (Hattori, 1972) informaron que los óxidos de calcio y magnesio tenían una elevada actividad en la isomerización de 1-buteno si el catalizador se trataba a elevada temperatura y vacío. También se descubrió la actividad catalítica básica de las zeolitas, como las zeolitas X e Y intercambiadas con metales alcalinos en la alquilación de la cadena lateral del tolueno (Yashima, 1972). En esta reacción la actividad variaba con el tipo de catión alcalino intercambiado y con el tipo de zeolita, lo que sugiere que las propiedades básicas pueden ser controladas por ambos (Hattori, 1995).

En la actualidad, debido al aumento de las restricciones medioambientales se hace más difícil el uso de los clásicos métodos estequiométricos con catalizadores homogéneos (hidróxido sódico, potásico, etóxido sódico...) que generan gran cantidad de efluentes contaminados. El uso de catalizadores heterogéneos puede disminuir la generación de estos contaminantes, aumentando los beneficios económicos y ecológicos. Estas ventajas medioambientales hacen que su estudio se encuentre en pleno desarrollo.

2.1.2. Catalizadores Básicos Heterogéneos

Las propiedades catalíticas de los catalizadores básicos heterogéneos están relacionadas fundamentalmente con la cantidad y fuerza de los centros básicos sobre la superficie de los mismos.

Existen cuatro posibilidades para asimilar ciertos materiales como catalizadores básicos heterogéneos (Hattori, 1995):

- La caracterización de las superficies indica la existencia de centros básicos.
- Hay una relación paralela entre la actividad catalítica y la cantidad y/o fuerza de los centros básicos. Los centros activos pueden ser envenenados por moléculas ácidas como el CO_2 .

- Poseer una actividad similar a la que presentan los catalizadores básicos homogéneos (obtención de los mismos productos y mecanismos de reacción esencialmente iguales).

- Se encuentran indicios de la participación de intermedios aniónicos en las reacciones: Los estudios sobre los mecanismos de las reacciones, de la distribución de productos y las observaciones espectroscópicas de las especies adsorbidas indican que en estas reacciones están implicados intermedios aniónicos.

Existen una serie de materiales considerados comúnmente como catalizadores básicos heterogéneos:

Óxidos metálicos.

Los óxidos de metales alcalinotérreos (MgO , CaO , SrO y BaO) presentan centros básicos fuertes. Sus superficies deben ser tratadas previamente para activar los centros básicos, ya que en condiciones normales se encuentran carbonatadas o hidratadas. El envenenamiento de este tipo de catalizadores puede producirse incluso con pequeñas cantidades de agua (H_2O) y de dióxido de carbono (CO_2) que se encuentren como impurezas en los reactivos. Para obtener el máximo rendimiento no deben existir impurezas, lo que impide su uso como catalizador a escala industrial, especialmente a bajas temperaturas. A altas temperaturas el envenenamiento deja de tener cierta importancia debido a la eliminación del agua y a la descomposición de los carbonatos.

Los óxidos de tierras raras se han estudiado en menor medida. Aún así, se han descrito diversas reacciones sobre estos catalizadores, como por ejemplo la hidrogenación de olefinas, la migración del doble enlace en olefinas, la condensación aldólica con cetonas y la deshidratación de alcoholes (Hattori, 1987).

Algunos de estos materiales, como el óxido de circonio (ZrO_2), no sólo presentan propiedades básicas si no que bajo ciertas condiciones se comportan como ácidos, dependiendo del reactivo. Esta bifuncionalidad se pone de manifiesto en la reacción de aminas secundarias y terciarias sobre ZrO_2 para producir nitrilos, en la que es necesaria la presencia tanto de un catalizador ácido como la de uno básico (Yamaguchi, 1990).

Otras especies

Aunque la mayoría de los catalizadores básicos se presentan como óxidos, siendo los centros básicos los átomos de oxígeno con un par de electrones libres (O^{2-}), pueden existir centros básicos constituidos por elementos de distinta naturaleza en los que su reactividad debe ser diferente.

Así, el fluoruro potásico soportado sobre alúmina (KF/Al_2O_3) además de ser un agente en reacciones de fluoración, presenta actividad catalítica básica en reacciones como la adición de Michael (Campelo, 1992), reacción de Witting-Horner (Villemin, 1985), condensación de Darzen, condensación de fenilacetileno con benzaldehído (Villemin, 1984), etc.

La basicidad de este catalizador se atribuyó en primer lugar a especies reactivas de flúor (F^-) distribuidas en la red de alúmina, mientras que posteriores estudios demostraron que la especie reactiva era el ion hidróxido (OH^-), originado por hidróxido potásico (KOH) y aluminatos producidos en la superficie de la partícula (Zhu, 1998). Se puede considerar de forma general que existen tres especies responsables de la basicidad de estos catalizadores:

- Los iones fluoruro dispersos en la estructura.

- Especies Al-O⁻ generadores de iones OH⁻ en presencia de agua.
- Coordinación de F⁻ con Al-OH que puede actuar como centro básico y se genera *in situ* en la reacción.

Catalizadores superbásicos

En condiciones de operación suaves es necesaria la presencia de centros fuertemente básicos para activar ciertos reactivos. Son varios los autores que han intentado sintetizar catalizadores con una gran basicidad.

Mediante la adición de hidróxidos alcalinos sobre alúmina calcinada y posterior adición de metales alcalinos, Suzukamo (Suzukamo, 1989), consiguió un sólido con buenas propiedades como catalizador básico. El pK_a de este material es de 37 con lo que es capaz de eliminar protones de carbonos terciarios en alquilbencenos, paso previo para su alquilación.

Se puede preparar un catalizador de este tipo añadiendo sodio en forma de nitruro sódico (N₃Na) sobre óxido de magnesio (MgO) tratado térmicamente a alta temperatura. El resultado es un catalizador eficaz para la descomposición de formiato de metilo para dar monóxido de carbono y metanol (Ushikubo, 1984)

Arcillas aniónicas

De entre estos materiales destacan las hidrotalcitas. La hidrotalcita, [Mg₆Al₂(OH)₁₆](CO₃)·4H₂O, se incluye dentro del grupo de compuestos denominados arcillas aniónicas. La estructura de la hidrotalcita es similar a la estructura de la brucita, Mg(OH)₂, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros, comparten sus caras formando láminas bidimensionales y cuando el Mg²⁺ es reemplazado por Al³⁺ el conjunto adquiere una carga residual positiva y se denomina hidrotalcita. Para compensar esta carga positiva se requiere un anión que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua (Cavani, 1991). El anión interlaminar puede ser intercambiado por

otros aniones en medio acuoso u orgánico, como CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , $-\text{COO}^-$, heteropolianiones, etc., incluso se pueden intercalar grandes aniones que son activos catalíticamente para la epoxidación de alquenos, tales como $\text{V}_{10}\text{O}^{286-}$, $\text{Mo}_7\text{O}^{246-}$ y $\text{W}_{12}\text{O}^{416-}$ (Kung, 1996).

En consecuencia, la hidrotalcita constituye un buen precursor para formar óxidos mixtos binarios (y probablemente hasta terciarios) en donde se busca la mezcla homogénea de los componentes. La temperatura de calcinación tiene un efecto muy importante sobre estos materiales y provoca diversos cambios en sus propiedades físico-químicas.

Existe una gran variedad de materiales tipo hidrotalcita que se pueden preparar y la formula general que los representa es:



Según la bibliografía únicamente se pueden obtener compuestos tipo hidrotalcita cuando $0.2 < x < 0.33$, ya que para valores de x diferentes de este intervalo se forman los hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso, mezclados con la hidrotalcita.

Estos materiales presentan características básicas, superiores incluso a las del óxido de magnesio, y se han utilizado en distintas reacciones como condensaciones de Knoevenagel, de Michael, y de Claisen-Schmidt, isomerización de olefinas, condensaciones aldólicas, epoxidación de olefinas, etc. (Reichle, 1985; Rey 1992; Guida, 1997; Ueno, 1998; Yamaguchi, 1999)

Zeolitas

Las zeolitas son los soportes catalíticos más empleados en la actualidad. Debido a su estructura porosa presenta unas buenas propiedades para ser empleadas en intercambio iónico, en catálisis y en adsorción.

Principalmente se han estudiado aquellas de naturaleza ácida por su importancia industrial, pero las ventajas medioambientales que presentan las zeolitas básicas, como

la sustitución de procesos que generan gran cantidad de contaminantes (reacciones de alquilación), hace que su estudio se encuentre en pleno desarrollo. La búsqueda de nuevas aplicaciones constituye uno de los objetivos primordiales en el desarrollo de estos materiales (Marcus, 1999).

2.2. ZEOLITAS

Durante las últimas décadas, numerosos científicos y técnicos han dedicado especial atención a un grupo de aluminosilicatos cristalinos, conocidos por el nombre de zeolitas, llevando a cabo una labor investigadora muy amplia sobre su síntesis, estructura y propiedades. Como resultado, se han obtenido un gran número de patentes sobre la preparación de diferentes tipos de zeolitas y sobre catalizadores basados en ellas, así como toda una serie de aplicaciones industriales de gran interés, que van desde un simple proceso de secado a complicadas reacciones catalíticas (Chen, 1988).

Aunque la difusión de las zeolitas ha tenido lugar en los últimos cuarenta años, el descubrimiento de zeolitas naturales data de 1756, cuando el geólogo A. Cronstedt (Cronstedt, 1756) observó que ciertos minerales, como la estilbita, al ser calentados fundían y hervían al mismo tiempo, por lo que se les denominó zeolitas (del griego “zeo” hervir y “lithos” piedra). Pronto se observó que estos minerales eran capaces de intercambiar sus iones metálicos en disoluciones acuosas y que, una vez anhidros, podían adsorber selectivamente distintos compuestos. Por todo ello también se les llamaron tamices moleculares (Mc Bain, 1932).

La mayor parte de los progresos en la síntesis de zeolitas se han llevado a cabo en el presente siglo como consecuencia del desarrollo de nuevas técnicas de caracterización. Así, en 1930 la aplicación de la difracción de rayos X permitió la determinación de la estructura cristalina de las zeolitas naturales, analcita y natrolita (Pauling, 1930; Taylor, 1930). Posteriormente, Barrer comenzó a estudiar las propiedades adsorbentes de las zeolitas naturales (Barrer, 1938) y dio a conocer la síntesis de la mordenita (Barrer, 1944).

En 1948, Milton y colaboradores, atraídos por las potenciales aplicaciones industriales de las zeolitas, comenzaron a trabajar en su síntesis, sintetizándose un gran número de ellas diez años después, unas análogas a las naturales y otras totalmente nuevas, como las zeolitas denominadas A y X, que empezaron a producirse industrialmente (Breck, 1956a y 1956b; Milton, 1959).

Ya en 1960, Rabo (Rabo, 1960) comprobó la excelente actividad catalítica de la zeolita Y hacia la isomerización, y Weisz (Weisz, 1960) observó que algunos tamices moleculares de zeolita presentaban selectividad de forma. Pocos años después, en 1964, se describieron los primeros usos de las zeolitas como catalizadores de craqueo (Plank, 1964). A finales de la década de los sesenta las aplicaciones comerciales de las zeolitas estaban plenamente establecidas.

En los años setenta se prepararon zeolitas con una elevada relación silicio/aluminio, superior a 10. Su estudio se inició con la síntesis de la zeolita Beta por la compañía Mobil Oil (Wadlinger, 1967), obteniéndose posteriormente numerosas estructuras nuevas: ZSM-5 (Argauer, 1972), ZSM-11 (Chu, 1973), ZSM-21 (Plank, 1977), ZSM-34 (Rubin, 1978), etc. Estas zeolitas presentan un marcado carácter hidrófobo, gran afinidad por los compuestos orgánicos y una gran estabilidad térmica.

La búsqueda de zeolitas más ricas en silicio condujo en 1977 a la síntesis de un tamiz molecular formado exclusivamente por sílice y de igual estructura que la zeolita ZSM-5, al que se denominó Silicalita-1 (Grose, 1977; Flanigen, 1978). Posteriormente, en 1979 se sintetizó la Silicalita-2 con estructura idéntica a la ZSM-11 (Bibby, 1979).

En la década de los ochenta el interés se centró en la síntesis de materiales zeolíticos en los que el silicio o el aluminio era total o parcialmente sustituido por otros elementos como el galio (Ga), boro (B), germanio (Ge), titanio (Ti), etc. Aunque las primeras sustituciones isomórficas son de los años cincuenta (Barrer, 1959a), fue principalmente durante los años ochenta cuando se sintetizaron materiales con estructura pentasil, especialmente en las zeolitas ZSM-5. En estos materiales se

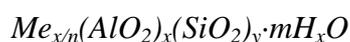
consiguió sustituir el aluminio por metales como el hierro (Marosi, 1980a; Kouwenhoven, 1980; Rubin, 1980), cromo (Marosi, 1980b), boro (Klotz, 1981), galio (Barri, 1985), y de forma muy importante el titanio (Taramasso, 1983). Por otra parte, la sustitución isomórfica del silicio por fósforo ha conducido a la síntesis de dos importantes grupos de tamices moleculares cristalinos: aluminofosfatos (Wilson, 1982) y silicoaluminofosfatos (Lok, 1984).

En España, el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, fue el pionero en la investigación de la síntesis de materiales zeolíticos (Gutiérrez, 1977; Uguina, 1979). A lo largo de estos años ha realizado numerosos y diversos trabajos sobre síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de diferentes materiales zeolíticos (Blanes, 1985; Ruíz, 1986).

En la actualidad, siguen apareciendo nuevas zeolitas sintéticas y materiales relacionados con nuevas topologías y nuevas propiedades en catálisis y adsorción (Cartlidge, 1992; Sasidharan, 1997; Lee, 2000; Tripathi, 2000). El uso de las zeolitas se ha ampliado a la catálisis supramolecular, fotoquímica, nanoquímica y electroquímica, además de seguirse utilizando en catálisis ácido-base y en adsorción. De ahí, que sean muchos los trabajos que se han realizado y se están realizando para comprender los mecanismos responsables de la formación de las zeolitas desde sus precursores (Feijen, 1994a). De los distintos tipos de zeolitas y materiales relacionados que se conocen, sólo se utilizan comercialmente doce, siendo las más importantes las zeolitas tipo A, y las del grupo de la faujasita (X e Y) por el volumen que de ellas se manejan.

2.2.1. Estructura

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de fórmula general:



donde x , m y n son números enteros correspondientes a la celdilla unidad y Me es un catión metálico de valencia n (Breck, 1968 y Barrer, 1969). La estructura tiene una relación de oxígeno a metal de 2, con tetraedros de composición neta $[\text{SiO}_2]$ y $[\text{AlO}_2]$ y una carga negativa igual al número de átomos de aluminio en posiciones estructurales. La estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4^- , con los átomos de silicio o aluminio en el centro (átomos T), y los oxígenos (O) en los vértices (figura 2-1). Estos tetraedros (unidad fundamental) se enlazan por sus átomos de oxígeno originando estructuras poliédricas (poliedros simples) que constituyen las estructuras secundarias (figura 2-2). Finalmente, estos poliedros se unen formando las estructuras terciarias más o menos complejas (figura 2-3). Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación silicio/aluminio originan los distintos tipos de zeolitas (figura 2-4). En este proceso, se van formando cavidades o canales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua, y que están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Cada átomo de aluminio que sustituye isomórficamente a uno de silicio proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los cationes.

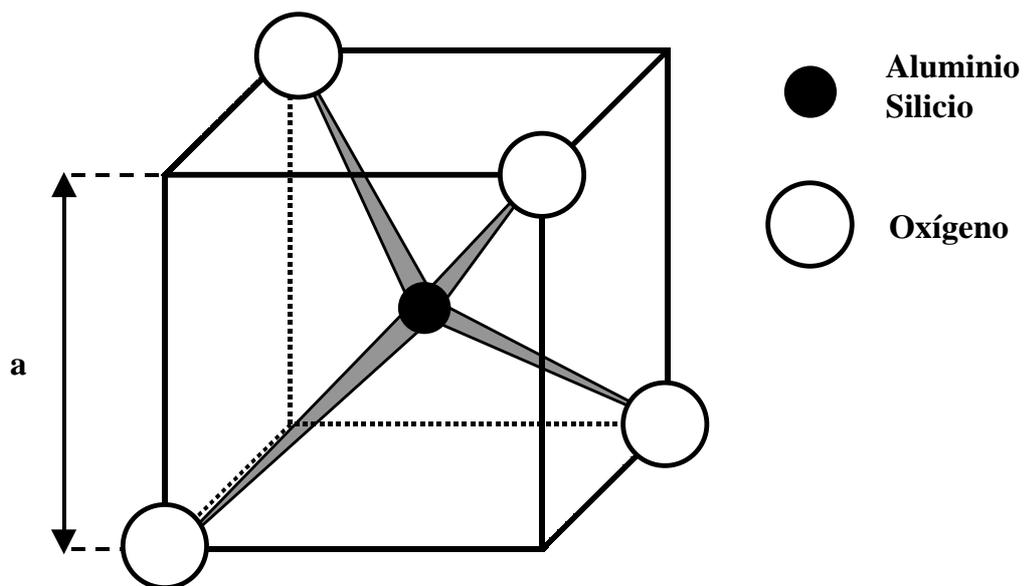


Figura 2-1. Unidad estructural primaria.

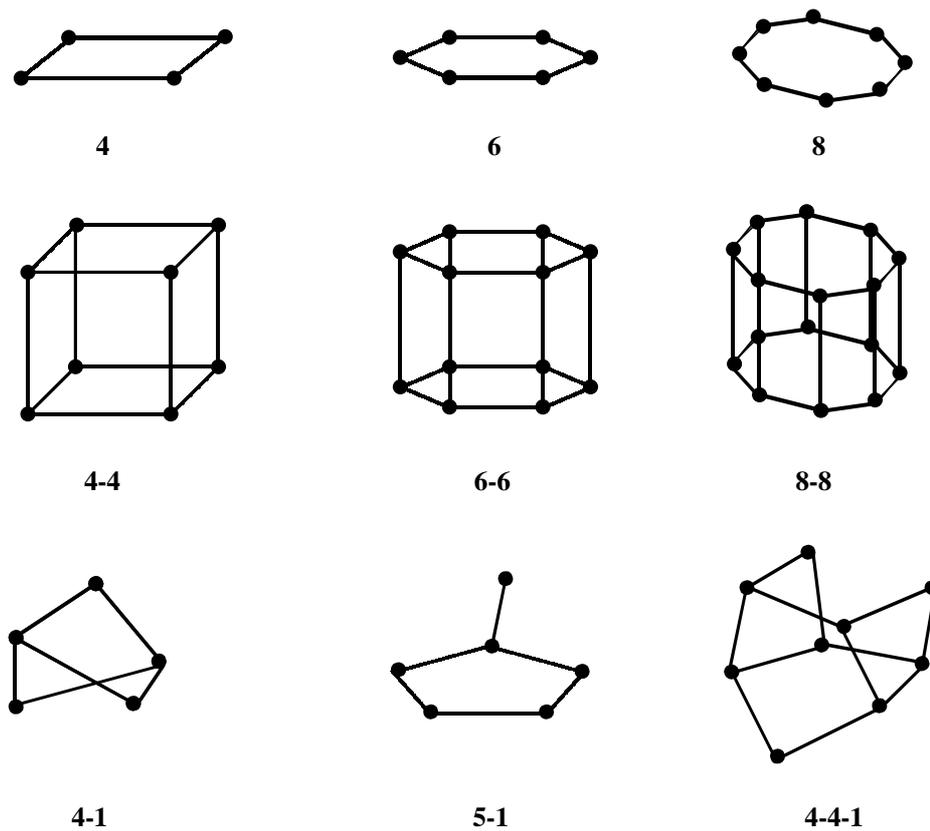


Figura 2-2. Unidades estructurales secundarias.

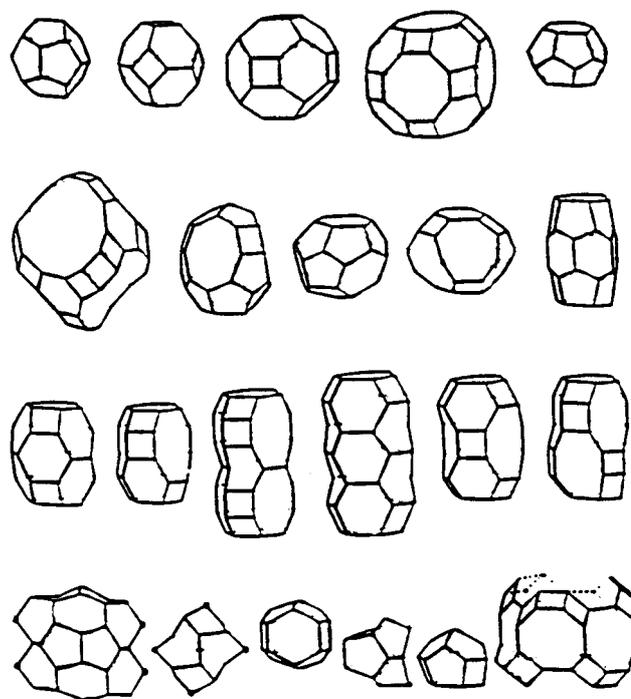


Figura 2-3. Unidades estructurales terciarias.

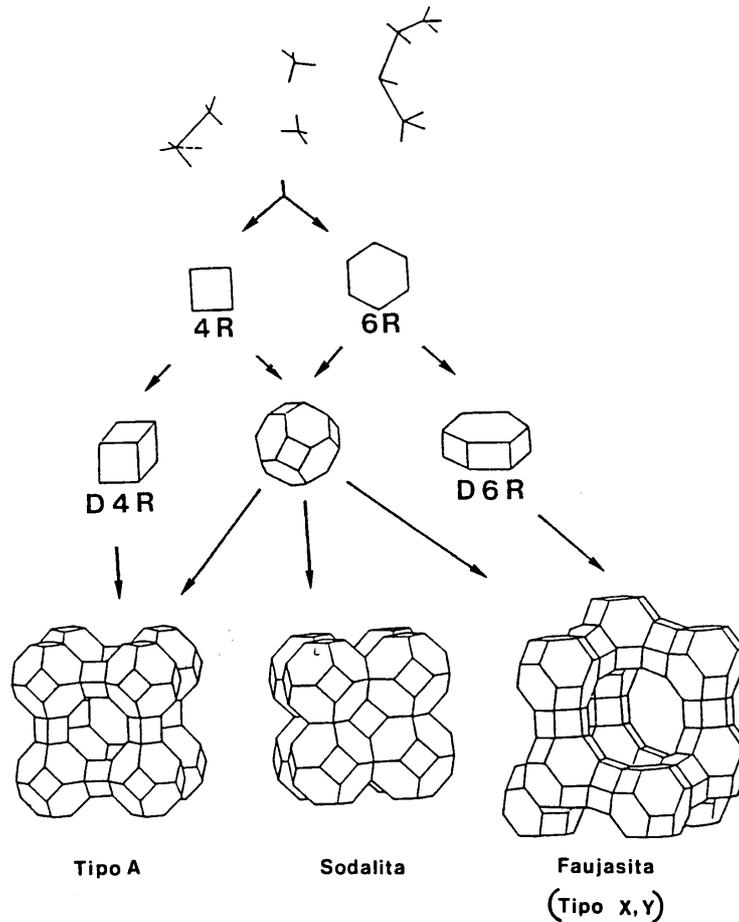


Figura 2-4. Ejemplo del proceso de formación de la estructura de una zeolita.

2.2.2. Métodos de síntesis de las zeolitas

Los primeros métodos de obtención de zeolitas, desarrollados a principios de siglo, se limitaban a imitar las condiciones de su formación en la naturaleza, utilizando elevadas presiones y temperaturas superiores a 200°C.

El descubrimiento de depósitos sedimentarios de zeolitas naturales que se habían formado a temperaturas relativamente bajas, llevó a Milton y colaboradores a desarrollar un programa de síntesis de zeolitas a baja temperatura, cristalizando geles aluminosilícicos en un medio acuoso fuertemente básico. Este proceso culminó en el año 1959 con la síntesis de las zeolitas A y X de sodio (Milton, 1959). La síntesis hidrotérmica ha permitido la obtención de más de un centenar de tipos de zeolitas diferentes, unos similares a los existentes en la naturaleza y otros totalmente nuevos.

La síntesis hidrotérmica de zeolitas supone la transformación de una mezcla de compuestos de Si y Al, cationes metálicos, moléculas orgánicas y agua en aluminosilicatos cristalinos. El proceso de conversión del gel amorfo en zeolitas se activa térmicamente y tiene lugar en un intervalo de temperaturas que va desde 60°C hasta 100°C, salvo en zeolitas con mayor contenido en silicio en las que se necesitan temperaturas mayores, realizándose las síntesis en autoclaves.

En estas síntesis hidrotérmicas, el gel se suele mantener cierto tiempo por debajo de la temperatura de cristalización, en lo que se llama periodo de envejecimiento. Durante esta etapa tiene lugar la disolución o despolimerización de la sílice, la cual se produce por las condiciones alcalinas utilizadas en la síntesis, consiguiéndose un aumento de la concentración de sílice en la disolución. Después de la despolimerización de la sílice, los aniones silicatos que se forman condensan, dando lugar a especies oligoméricas en disolución. En estas disoluciones alcalinas, los silicatos oligoméricos aniónicos reaccionan con el aluminio, que se encuentra como $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, produciendo la estructura del aluminosilicato. Barrer (Barrer, 1982) propuso que la condensación y la polimerización de estas unidades oligoméricas son esenciales para la nucleación y crecimiento de las zeolitas. El posterior crecimiento de los cristales tiene lugar a partir de los núcleos formados por unión de los precursores, obteniéndose cristales de mayor tamaño. En la actualidad se considera que el crecimiento de los cristales ocurre generalmente en disolución, más específicamente, por condensación de las especies en disolución en la superficie del cristal.

Las condiciones que han de satisfacerse para la síntesis hidrotérmica de zeolitas puede resumirse en (Dwyer, 1984):

- Materias primas muy reactivas, en forma de geles o sólidos amorfos.
- Elevados valores de pH, mediante la incorporación de un hidróxido alcalino y/o una base orgánica.
- Bajas temperaturas ($T < 100^\circ\text{C}$) y presión atmosférica o altas temperaturas ($T < 300^\circ\text{C}$) y presión autógena.

- Alto grado de sobresaturación de los reaccionantes que conduzca a la formación de un elevado número de núcleos cristalinos.

A lo largo de estos años, la investigación en el campo de la síntesis se ha caracterizado por la búsqueda de zeolitas cada vez más estables y selectivas con miras a sus aplicaciones industriales. Un método alternativo que se utiliza para aumentar la estabilidad de las zeolitas es eliminar parte del aluminio presente en la estructura, sin modificar sustancialmente la red; este proceso se denomina desaluminización.

En los últimos años, se han desarrollado nuevos métodos para síntesis de compuestos con la misma o similar estructura cristalina que las zeolitas ya conocidas, y en las que el aluminio y/o el silicio está total o parcialmente sustituidos por otros elementos: titanio, germanio, galio, vanadio, etc. (Corma, 1990a; Uguina, 1994; Wu, 1997; Occelli, 1999 y 2000).

2.2.3. Propiedades y aplicaciones de las zeolitas

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de sus propiedades físico-químicas. Muchas de estas propiedades resultan tan ventajosas que han motivado la sustitución de otros productos convencionales por zeolitas en numerosos procesos industriales.

De estas propiedades, podemos distinguir como más importantes la adsorción, el intercambio iónico y la actividad catalítica.

a) Adsorción: Es característica común de las zeolitas que al ser calentadas a vacío o en corriente de gas (N_2 , He, aire) pierdan el agua de hidratación que alojan en sus cavidades, sin que se modifique su estructura. En este estado de deshidratación, y dada la gran superficie interna creada ($300-800 \text{ m}^2/\text{g}$), las zeolitas presentan una gran capacidad para la adsorción selectiva de cualquier molécula que pueda penetrar en sus cavidades.

Las zeolitas sintéticas poseen características especiales que las diferencian de otros materiales adsorbentes usuales (carbón activo, gel de sílice, alúmina...) entre las que destacan:

- Distribución de poro uniforme, que les imprime carácter de tamiz molecular para separar moléculas de distintos tamaños (Barrer, 1959).

- Adsorben preferentemente sustancias polares o apolares a bajos o altos valores de la relación silicio/aluminio, respectivamente.

- Mayor afinidad por lo que les permite separar compuestos no sólo en razón de su tamaño, sino, a igualdad de éste, por diferencias de configuración.

- Mayor capacidad de adsorción que los otros adsorbentes, consiguiéndose mejores rendimientos incluso en condiciones desfavorables (elevadas temperaturas y bajas concentraciones de adsorbible)

Como consecuencia de estas propiedades las zeolitas se aplican con buenos resultados en el secado de gases (Hershs, 1961) y líquidos (Hales, 1971) y en la separación y purificación de mezclas tanto líquidas como gaseosas (Methivier, 1998).

b) *Intercambio iónico*: La capacidad de las zeolitas para intercambiar sus cationes hace de estas un medio excelente para estudiar los fenómenos de intercambio iónico, pero su importancia radica en que pueden modificar sus propiedades de adsorción (variando el tamaño de poro o la fuerza de interacción con los adsorbatos) y sus propiedades catalíticas.

La mayor o menor capacidad de intercambio de una zeolita depende fundamentalmente de la mayor o menor proporción de aluminio en su estructura, mostrando cada tipo de zeolita una selectividad diferente hacia determinados cationes. Distintos autores (Barrer, 1966, 1968 y 1969; Sherry, 1966 y 1968; Keane, 1994 y 1996; Halász, 1996) han publicado estudios de equilibrios de intercambio iónico y selectividad catiónica con cationes alcalinos y alcalinotérreos fundamentalmente. La capacidad de intercambio va a depender de:

- Naturaleza, tamaño (tanto anhidro como hidratado) y carga del catión.
- Temperatura a la cuál se realiza el intercambio.
- Concentración de las especies catiónicas en disolución.
- Especies aniónicas asociadas con las catiónicas en disolución.
- Naturaleza del disolvente (acuoso u orgánico).
- Características estructurales de cada zeolita en particular.

La posibilidad de las zeolitas de actuar como tamiz iónico ha encontrado sus aplicaciones en operaciones de separación de cationes por intercambio iónico, sustituyendo a los intercambiadores convencionales de tipo orgánico y resinas cambiadoras. Sin embargo, aunque tienen la ventaja de poseer mayor capacidad de intercambio, presentan el inconveniente de ser inestables en medios fuertemente ácidos o básicos. Por ello, se aplican principalmente en procesos tales como la desalinización del agua, formulación de detergentes, eliminación de residuos radiactivos, preparación de abonos de acción retardada, etc., aunque la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas se ha utilizado fundamentalmente en la preparación de catalizadores específicos, siendo numerosos los trabajos que tratan de relacionar la actividad catalítica con el grado de intercambio y el catión intercambiado (Sherry, 1970; Armor, 1998).

c) Actividad catalítica:

Las zeolitas son los catalizadores más utilizados a nivel mundial, por esa razón son, probablemente, el grupo de catalizadores heterogéneos que ha sido mejor caracterizado. Han recibido una atención especial debido a sus propiedades (estructura microporosa, composición química muy variada y facilidad de intercambio de los cationes compensadores de carga) lo que hace de ellas un grupo de materiales muy extensamente usados en procesos catalíticos como la conversión de hidrocarburos (alquilación, craqueo, hidrocraqueo, isomerización, hidrodeshidrogenación, reformado selectivo, deshidratación, conversión de metanol a gasolina); reacciones inorgánicas de oxidación de H_2S , oxidación de monóxido de carbono (CO), disociación de agua; y

en reacciones de química orgánica para la obtención de intermedios y productos de elevado poder añadido (Química Fina)(Chen, 1988; Weitkamp, 1991 y 2000; Castellanos, 1992).

Los factores que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas son:

- La estructura de la zeolita, determinada por la forma y tamaño de sus poros.
- El tipo, tamaño y carga del catión de la red.
- La localización de los cationes en la zeolita y el grado de intercambio.
- La relación silicio/aluminio, que puede afectar a la actividad y selectividad.
- La cantidad de protones donadores presentes en la estructura.
- La presencia de elementos metálicos activados en estado de dispersión.

Una ventaja que presentan las zeolitas, en su uso como catalizadores heterogéneos, es que al generar centros activos en los tamices moleculares además de la selectividad debida a la fuerza de los centros existe una selectividad de forma. Esta consiste en que el tamaño y la forma de los reactivos, los intermedios de reacción y los productos debe coincidir con la estructura de la zeolita.

La actividad catalítica es la propiedad más sobresaliente de las zeolitas en la actualidad, sobre todo si se tiene en cuenta que estas representan más del 95% de los catalizadores utilizados en la industria petroquímica (Hölderich, 1988, Tanabe, 1999).

2.2.4. Propiedades básicas de las zeolitas

2.2.4.1. Basicidad intrínseca

La sustitución en la estructura cristalina de una zeolita de un átomo por otro de menor valencia (Si^{4+} por Al^{3+} , P^{5+} por Si^{4+}), da lugar a la aparición de una carga negativa en la estructura que debe ser neutralizada por un protón o un catión metálico.

Estas cargas positiva y negativa generan el carácter ácido-base de las zeolitas, siendo los átomos de oxígeno cargados negativamente los centros básicos, mientras que el catión que compensa esta carga negativa de la estructura actúa como un ácido de Lewis. En las zeolitas básicas, por definición no protónicas, las cargas negativas de la red están compensadas por cationes metálicos, generalmente monovalentes.

Dos son las variables que pueden afectar a la distribución de la carga negativa en la estructura de la zeolita y consecuentemente a su basicidad, el tipo de estructura y la composición química.

Tipo de estructura: como se ha explicado anteriormente la estructura de una zeolita es el resultado de una determinada unión de los tetraedros TO_4 , que afecta a los ángulos de enlace de sus átomos, a sus longitudes de enlace, a la distribución espacial de la carga, localización de cationes, etc.

Los ángulos TOT pueden variar desde 130° a 170° y este valor dependerá de la estructura considerada y para una estructura dada, de la localización del átomo de oxígeno. Así, en la estructura FAU (Van Genechten, 1988) hay 4 tipos distintos de oxígenos, que dan diferentes ángulos de enlace y por tanto diferentes basicidades (figura 2-10).

El ángulo TOT también depende de la distancia de enlace (T-O) que a su vez varía con la naturaleza de los átomos T. De esta forma, en las zeolitas que sólo se diferencien en el contenido de Al, los valores de los ángulos TOT variarán según la relación silicio/aluminio, ya que el enlace Al-O (0,174 nm) es más largo que el enlace Si-O (0,160 nm). También la sustitución de Si y/o Al por otros átomos (Ga y/o Ge, P,...) con distintos tamaños pueden modificar la basicidad de las estructuras, ya que afectan al ángulo TOT y a la distancia T-O (Corma, 1990a; Yang, 1999). En general, se cree que disminuyendo el ángulo TOT y aumentando la longitud del enlace T-O se consigue aumentar la basicidad de la zeolita (Barthomeuf, 1998).

La localización de los cationes que compensan las cargas negativas de la red también puede afectar la basicidad de la zeolita. Estos cationes ocupan unas

posiciones determinadas para cada estructura, pero bajo ciertas condiciones (tratamientos térmicos, adsorción de moléculas, etc.) pueden moverse de un centro a otro variando la distribución de las cargas en la red y por lo tanto la basicidad (Davidova, 1999).

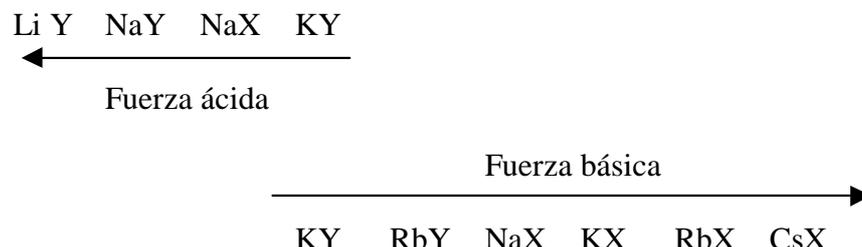
Dado que los átomos de oxígeno son fijos en la estructura y son las moléculas reaccionantes las que tiene que aproximarse a los centros básicos, se hace necesario la utilización de estructuras abiertas (10-12 enlaces TOT en las ventanas de acceso a las cavidades).

Composición química: Variando el contenido en aluminio o la naturaleza del catión que compensa la carga negativa que estos átomos de aluminio generan, puede modificarse la basicidad de una zeolita. Así, para un catión determinado, la carga en el oxígeno aumenta al aumentar el contenido en Al, debido a la menor electronegatividad del aluminio comparada con la del silicio. Esta menor electronegatividad hace que los electrones del oxígeno más cercanos a la estructura sean menos atraídos por el aluminio, es decir, los átomos de oxígeno del tetraedro AlO_4 presentan una mayor densidad de carga negativa.

En las formas catiónicas de las zeolitas existen pares ácido-base conjugados, pudiendo prevalecer el carácter ácido o el básico de la zeolita dependiendo de la electronegatividad y movilidad de los cationes que compensan las cargas negativas de la estructura. En consecuencia, algunas zeolitas como KY y NaX muestran carácter anfótero, comportándose como ácidos o bases dependiendo de las propiedades de las moléculas adsorbidas en sus cavidades (Wallau, 1995; Barthomeuf, 1994).

En la tabla 2-1 se presenta una escala de la acidez y basicidad de las zeolitas X e Y intercambiadas con cationes alcalinos. Se observa que la zeolita X presenta mayor basicidad que la zeolita Y, y para un contenido en Al determinado, la basicidad en las zeolitas intercambiadas con metales alcalinos es: $\text{H}^+ < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$, esto es, aumenta con la presencia de cationes débilmente electronegativos (Barthomeuf, 1996).

Tabla 2-1. Escala de acidobasicidad de zeolitas X e Y intercambiadas con cationes alcalinos

$\text{Li Y} \quad \text{NaY} \quad \text{NaX} \quad \text{KY}$ 
$\text{KY} \quad \text{RbY} \quad \text{NaX} \quad \text{KX} \quad \text{RbX} \quad \text{CsX}$

Todas estas características generales de las zeolitas indican que el carácter básico intrínseco de la red está unido a la carga de los átomos oxígeno, que depende de la estructura y de la composición química. Estos parámetros van a determinar la reactividad de los centros básicos en adsorción y catálisis. Los materiales más básicos serán aquellos con un mayor contenido en Al que se intercambien con los cationes menos electronegativos (Cs^+).

Se puede concluir que en las zeolitas los centros básicos de la estructura son los átomos de oxígeno de la superficie de los tetraedros $(\text{AlO}_4)^-$, que están cargados negativamente debido a la sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} . Estos átomos de oxígeno son accesibles en estructuras abiertas (10-12 lados), pero en estructuras más densas solo son accesibles una parte de ellos, lo que influye en la actividad, ya que los átomos de oxígeno son fijos y las moléculas tienen que aproximarse a la estructura, dando lugar a una situación que es favorable para la formación de intermedios de reacción. Esto lleva a la utilización de zeolitas de poro grande (6-8 Å).

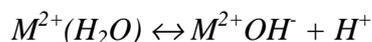
Por todo lo anterior se deduce, que la zeolita que presentan las mejores características para su utilización en catálisis básica heterogénea es la zeolita X con estructura FAU (estructura abierta), ya que puede presentar una baja relación molar silicio/aluminio, próxima a la unidad, lo que implica máxima capacidad de intercambio iónico, y además posee un tamaño de poro grande (7.4 Å), es decir, buena accesibilidad a los centros básicos.

2.2.4.2. Otros centros básicos en las zeolitas

El problema del uso de zeolitas en catálisis básica es que los centros activos, generados por disminución de la relación silicio/aluminio o por el intercambio con cationes alcalinos, son relativamente débiles. Para aumentar la fuerza básica de estos catalizadores se encapsulan en su estructura porosa compuestos metálicos o iónicos (óxidos, sales, etc.) de metales alcalinos como sodio y potasio principalmente. Estos compuestos encapsulados, a los que se denomina “*clusters*” en la bibliografía inglesa, actúan como catalizadores aumentando la actividad total de los materiales zeolíticos. En la bibliografía se han publicado numerosos trabajos que describen la preparación de estos materiales (Malinowski, 1963, Tsuji, 1991 y 1993, Yagi, 1994; Kim, 1994).

Centros Brönsted

La red de las zeolitas cargada negativamente no permite la existencia de grupos OH. Los grupos OH⁻ que pueden existir están asociados a especies extrared, principalmente partículas de óxidos (MgO o CaO), originados en la reacción:



Agregados de óxidos o hidróxidos

Algunos de los óxidos que se conocen como catalizadores básicos (MgO, CaO, ZnO) pueden dispersarse en las cavidades de las zeolitas y actuar como centros básicos. Se han descrito diferentes formas de preparación de estos agregados, denominados “*clusters*” en la bibliografía inglesa. Se pueden formar por deshidroxilación mediante tratamiento térmico de óxidos de magnesio (MgO) y de calcio (CaO) en MgY o CaY, mostrándose que los iones pueden abandonar sus centros de intercambio para formar agregados de óxidos básicos (Mirodatos, 1976). Otra forma, es someter a la zeolita a etapas de impregnación con disoluciones de sales o hidróxidos. Con estos materiales se consiguen centros básicos más fuertes que los propios de la zeolita pero tienen el inconveniente de que se pueden carbonatar fácilmente con el dióxido de carbono (CO₂) atmosférico.

Agregados iónicos y/o neutros de metales alcalinos.

La exposición de la zeolita a vapores de metales alcalinos o por la descomposición del nitrato correspondiente da lugar a la formación de agregados metálicos en el interior de las cavidades. Se conoce la formación de agregados iónicos de metales alcalinos Na_6^{5+} , Na_5^{4+} , Na_4^{3+} , K_3^{2+} y de agregados neutros de Na, K, Rb y Cs en zeolitas A, X e Y (Martens, 1985; Sun, 1993; Shibata, 1997).

En estos materiales los centros activos en catálisis básica son los oxígenos de la red próximos a los agregados neutros atrapados en las cavidades, mientras que los agregados iónicos no tienen actividad en catálisis básica. Para aumentar la basicidad se debe evitar la formación de estos agregados iónicos y favorecerse la formación de partículas neutras de metales alcalinos (Barthomeuf, 1996).

2.3. ZEOLITA X

Como ya se mencionó anteriormente, la zeolita que presentan las mejores propiedades para su utilización en catálisis básica heterogénea es la zeolita X con estructura FAU (estructura abierta). Esta zeolita puede tener una baja relación molar silicio/aluminio, próxima a la unidad, y presenta una alta capacidad de intercambio iónico, además de poseer un tamaño de poro grande (7.4 Å), que permite una buena accesibilidad de las moléculas de reactivos a los centros básicos.

2.3.1. Estructura

La zeolita X pertenece al grupo de las faujasitas. Dentro de esta familia se encuentra, además de la zeolita X, las zeolitas Y, ZSM-20, ZSM-2, ZSM-3, CSZ-1, CSZ-3, ECR-30, ECR-32, ECR-35, EMC-1, EMC-2 y sus intercrecimientos. Son zeolitas de baja y media relación silicio/aluminio (1-5) y de tamaño de poro grande (6-8 Å).

Dentro de las zeolitas del tipo faujasita existen dos estructuras distintas, la FAU (cúbica) y la EMT (hexagonal). Ambas estructuras (FAU y EMT) se pueden

formar a partir de unidades primarias con forma de octaedros truncados, llamados unidades sodalita o cubo-octaedros (figura 2-5), los cuales se unen siempre tetraédricamente a través de prismas hexagonales. Estas unidades sodalita forman las denominadas cavidades β accesibles a través de aberturas de 2-2.5Å de diámetro, formadas por los átomos de oxígeno de las caras hexagonales no compartidas. El conjunto de las unidades sodalita da lugar a la lámina faujasita, para la cual existen tres posiciones no equivalentes, denominadas A, B y C. La estructura FAU se forma si el empaquetamiento es ABCABC, mientras que en la topología EMT la secuencia del empaquetamiento es ABABAB (figura 2-6) (Feijen, 1994b). La unión de estos planos da lugar a la estructura tridimensional de este tipo de zeolitas.

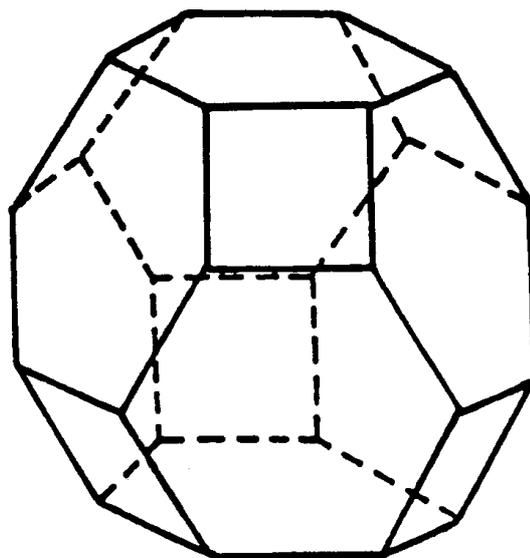


Figura 2-5. Unidad sodalita.

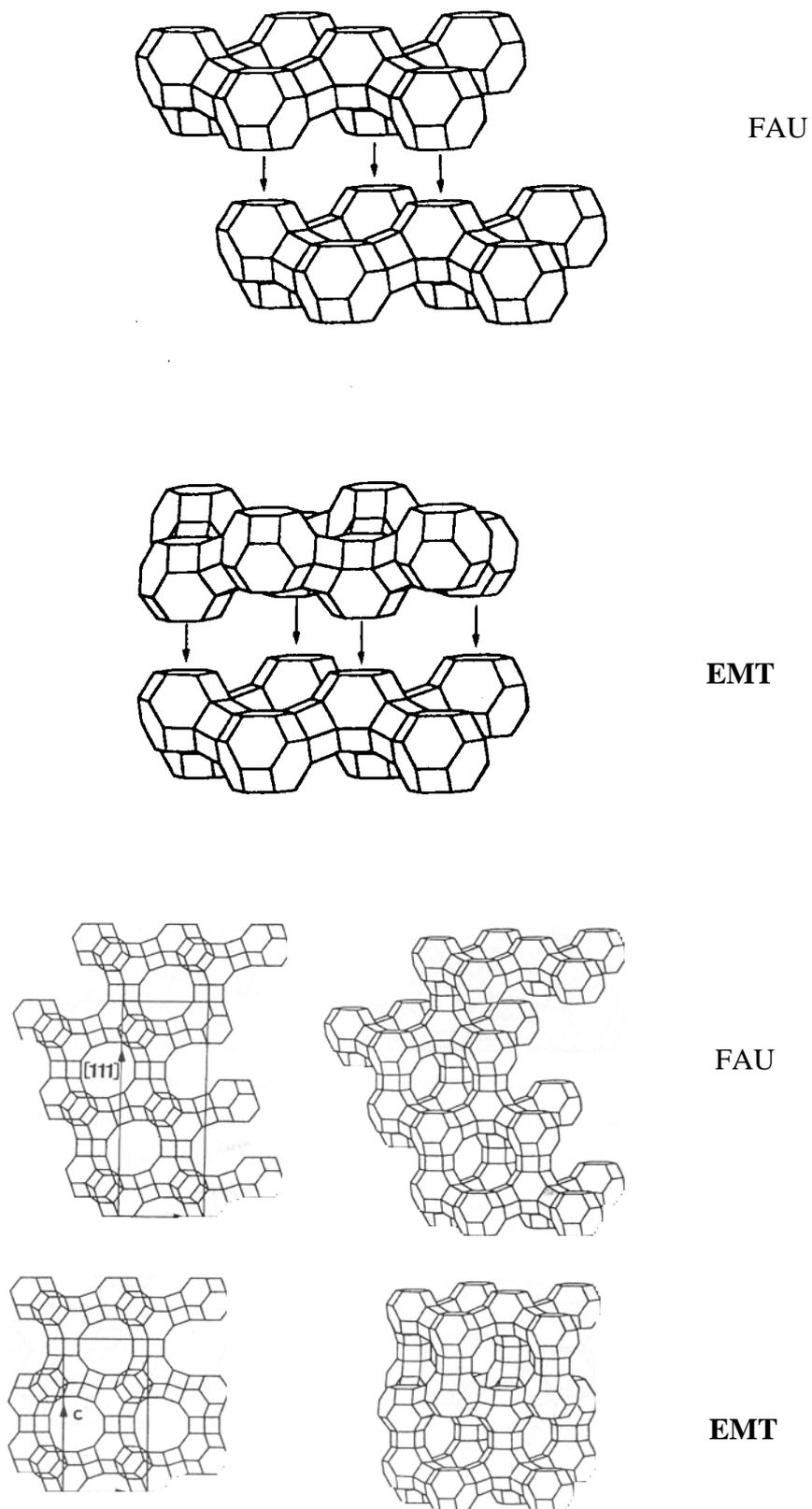


Figura 2-6. Estructuras FAU y EMT.

En la estructura FAU, los centros de las unidades sodalita ocupan la misma posición relativa que los átomos de carbono en la red del diamante. La celdilla unidad tiene una dimensión próxima a los 25\AA y está formada por 192 tetraedros SiO_4 y AlO_4 unidos a través de átomos de oxígeno. La estructura es muy estable y tiene el mayor volumen vacío de las zeolitas conocidas. La celda unidad contiene ocho grandes cavidades, denominadas cavidades faujasita o supercavidades (figura 2-7) que tienen un diámetro de 13\AA . Estas grandes cavidades son accesibles a través de 4 ventanas circulares de 12 lados con una apertura cristalográfica de 7.4\AA en la dirección (1,1,1) (figura 2-8) y un diámetro efectivo de aproximadamente 9\AA (Kühl, 1999) que discurre a través de la estructura en la dirección (0, 1, 1) (figura 2-9). El sistema de poros es tridimensional y pueden adsorberse diferentes compuestos químicos en su superficie, por lo que tienen una gran aplicación en adsorción y catálisis.

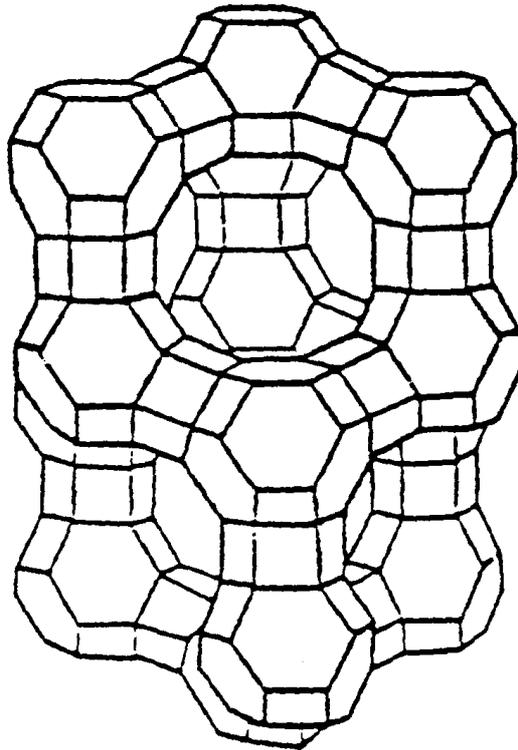


Figura 2-7. Celdilla unidad de la zeolita X.

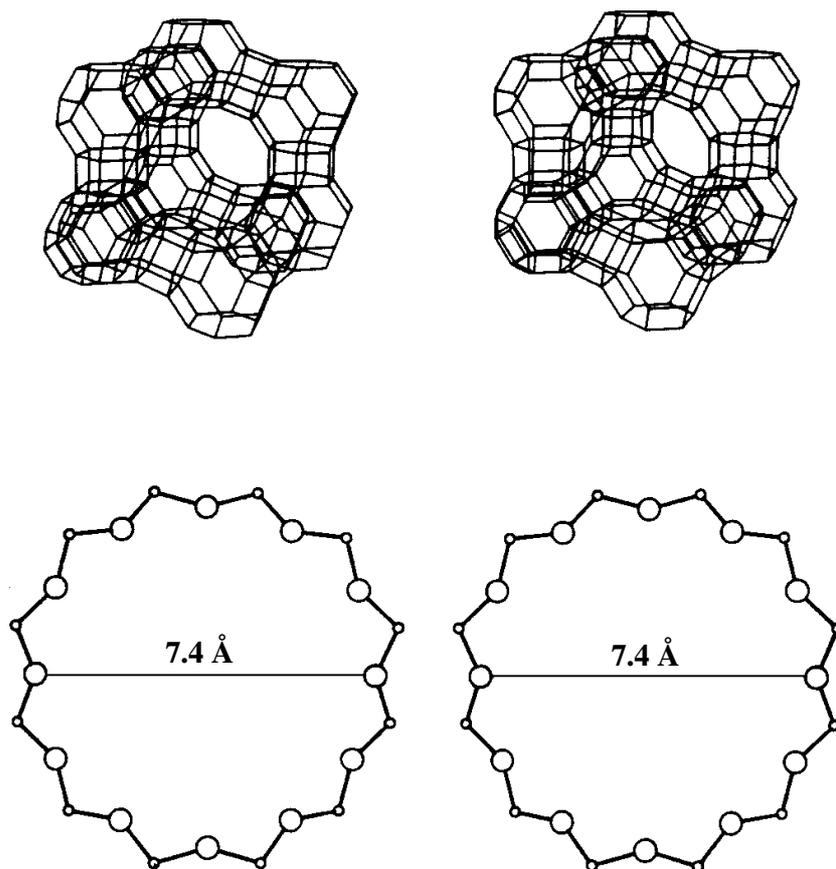


Figura 2-8. Estructura y ventana de 12 lados vista en la proyección (1, 1, 1).

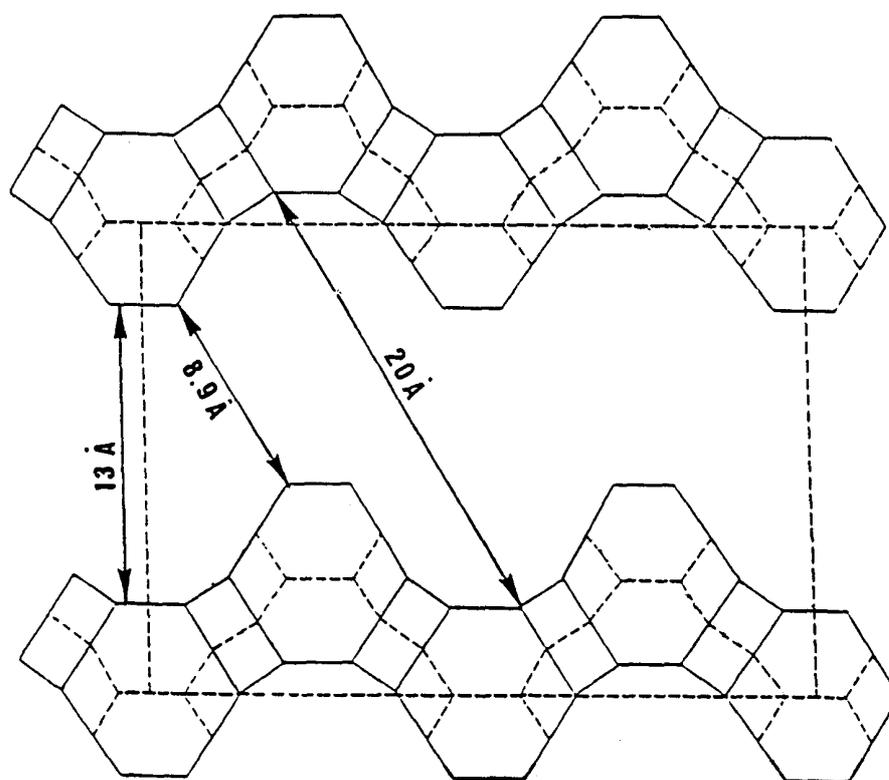


Figura 2-9. Proyección (0, 1, 1) de la cavidad faujasita centrada en ese plano.

En la estructura EMT existen dos tipos de grandes cavidades, llamadas hipocavidades e hipercavidades. Las hipercavidades tienen una dimensión libre de $13 \times 13 \times 14 \text{ \AA}$ y son accesibles a través de 2 aberturas circulares similares a las de las supercavidades y 3 aberturas de forma elíptica con unos diámetros libres de $6.9 \times 7.4 \text{ \AA}$. Las hipocavidades tienen una dimensión libre de $6.9 \times 13 \times 13 \text{ \AA}$ y son accesibles a través de 3 ventanas elípticas (Feijen 1994b).

Localización de los Cationes

El conocimiento de la localización de los cationes y las interacciones entre estos y la zeolita y/o los reactivos adsorbidos es fundamental para llegar a comprender las estructuras y las propiedades catalíticas de las zeolitas.

Para las zeolitas con estructura FAU existen, en principio, cinco posiciones disponibles donde pueden situarse los cationes que compensan la carga negativa (figura 2-10). La posición I está situada en el centro de los prismas hexagonales que unen dos unidades sodalita. Los cationes en las posiciones II y III se encuentran en la cavidad faujasita (supercavidad) sobre las caras hexagonales no compartidas y sobre las caras cuadradas, respectivamente, y son los que interactúan directamente con los adsorbatos presentes en la cavidad faujasita. Las posiciones I' y II' se encuentran en el interior de la unidad sodalita, y corresponden a un desplazamiento de las posiciones I y II según el eje perpendicular a la cara. También se ha informado de una posición III' que estaría situada en la cavidad faujasita y que es ocupada por cationes de mayor tamaño, como el Rb^+ o el Cs^+ (Godber, 1989)

Los cationes en posición I se encuentran coordinados octaédricamente con 6 átomos de oxígeno de la red. En posiciones I', II' y III la coordinación es con 3 átomos de oxígeno de la red, pero debido a la localización de estas posiciones (interior de la unidad sodalita y en la cavidad faujasita) son algo diferentes en cuanto a simetría y gradientes de campo eléctrico (Verhulst, 1994). Los centros III son los más asimétricos y los más importantes catalíticamente pero presentan dificultades para ser observados debido a la menor población y mayor movilidad (Godber, 1989).

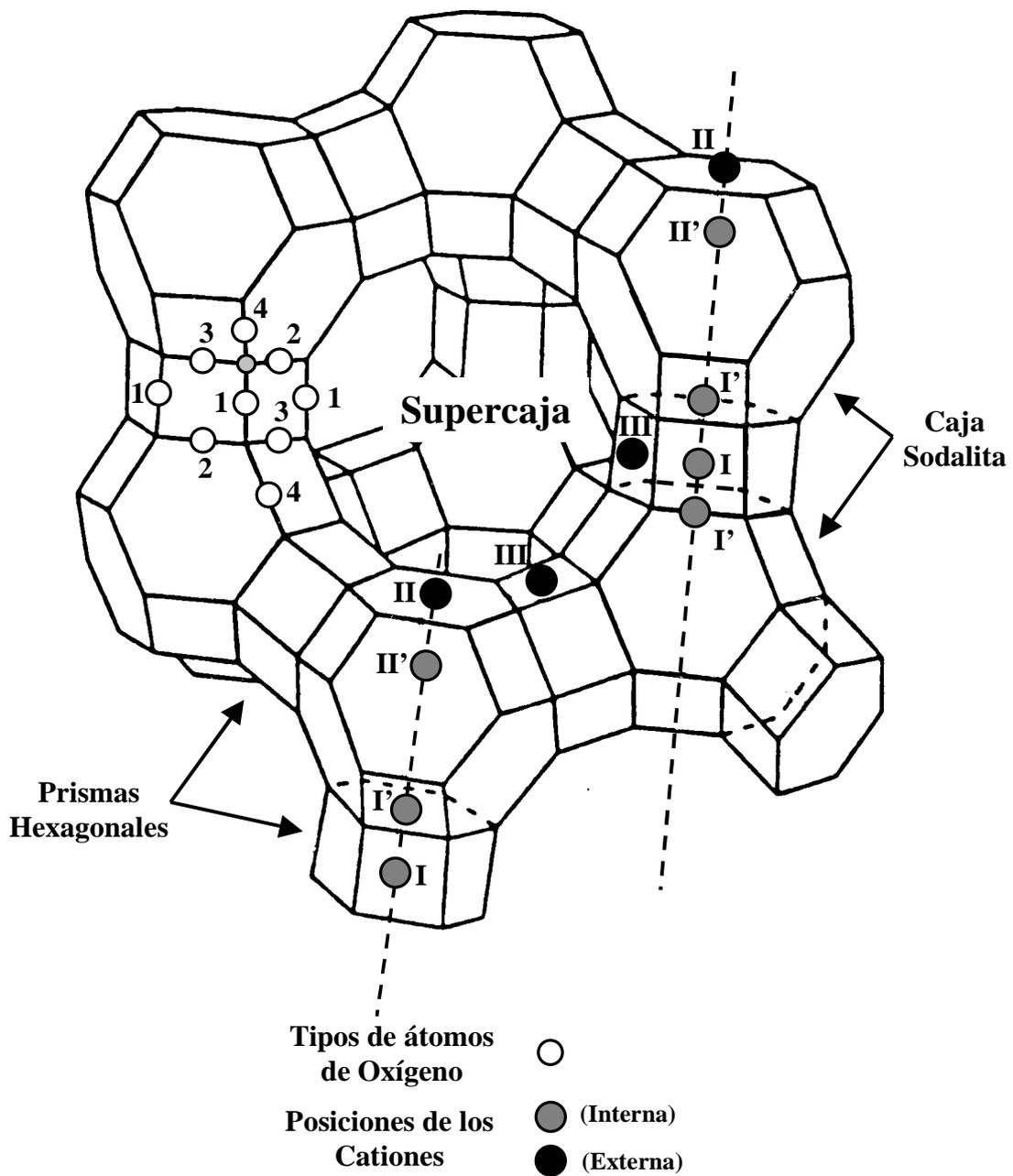


Figura 2-10. Tipos de átomos de oxígeno y posiciones cationicas en la estructura FAU.

Los cationes en la estructura EMT se sitúan en posiciones similares a las de la estructura FAU, pero debido al diferente empaquetamiento de las láminas faujasita poseen dos tipos de prismas hexagonales y dos cavidades faujasita (hipercavidades e hipocavidades, mencionados anteriormente), existiendo dos posiciones I diferentes, así

como dos posiciones I' y II en la unidad sodalita y en las cavidades faujasita (Murphy, 1996).

2.3.2. Síntesis

La síntesis de zeolita X es un proceso de cristalización que se desarrolla a partir de un gel amorfo, el cual se despolimeriza y solubiliza liberando los componentes silicato y aluminato que deben reorganizarse para formar la estructura cristalina de la zeolita, tal y como se representa en la figura 2-11.

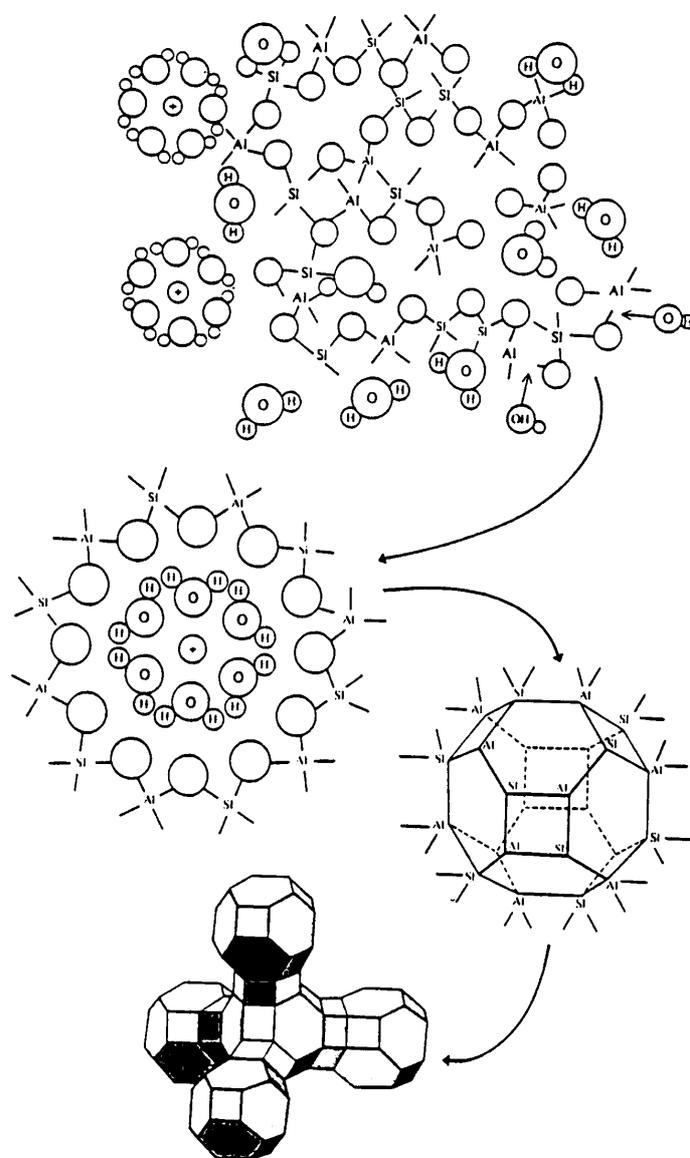


Figura 2-11. Esquema de la formación de un núcleo cristalino de zeolita X.

Las zeolitas con estructura FAU se han sintetizado hidrotérmicamente en un amplio intervalo de composición, desde zeolitas X saturadas de aluminio con una relación silicio/aluminio de 1 hasta zeolitas Y con relación silicio/aluminio de 5. Zeolitas Y con mayor relación silicio/aluminio pueden obtenerse por desaluminización con tratamientos químicos o por tratamientos con corrientes de vapor de agua para hidrolizar el aluminio de la estructura y sustituirlo por silicio (Vaughan, 1988).

Delprato y col. (Delprato, 1990) sintetizaron zeolitas EMT y FAU con relaciones silicio/aluminio de 3 a 5, utilizando compuestos orgánicos como los éteres 18-corona-6 y 15-corona-5, respectivamente, como promotores de la estructura. Posteriormente, se han publicado varios trabajos sobre la síntesis y caracterización de estas zeolitas faujasitas con estructura hexagonal (EMT) (Annen, 1991; Karim, 1995; Feijen, 1996). También se ha preparado zeolita EMT de baja relación silicio/aluminio ($\text{Si/Al}=1$) por tratamientos posteriores a la síntesis (Li, 1997).

Actualmente, se está investigando la utilización de moléculas que puedan servir como promotores de la estructura y que no resulten tan caros como los éteres corona. Estas moléculas se seleccionan por su estabilidad en medio alcalino y su alto número de grupos hidroxilos que pueden interaccionar con la red de la zeolita. En este sentido De Witte (De Witte, 1998) ha utilizado con éxito polioles cíclicos como agentes promotores en la síntesis de zeolitas FAU. Últimamente, se ha utilizado la calefacción por microondas para la síntesis de estas zeolitas (Arafat, 1993; Zhao, 1999).

La síntesis de la zeolita X presenta la dificultad de transformarse fácilmente en zeolita P si se utilizan tiempos de síntesis elevados o temperaturas de síntesis demasiado altas. Además, en sistemas de reacción con calefacción a temperaturas elevadas se puede producir zeolita A y/o hidroxisodalita además de la zeolita X. La zeolita A ($\sim 4\text{\AA}$) y la hidroxisodalita ($\sim 2.5\text{\AA}$) son estructuras más cerradas y por lo tanto, más estables que la zeolita X por lo que constituyen impurezas difíciles de eliminar.

Síntesis de zeolita X con baja relación molar silicio/aluminio

La utilización de la zeolita X de baja relación silicio/aluminio en detergentes para la eliminación de iones magnesio responsables de la dureza del agua ha sido descrita desde hace varios años (Külh, 1980). Al presentar esta zeolita un tamaño de poro de 7.4Å es más eficaz en la eliminación de los iones magnesio que la zeolita A que presenta un menor tamaño de poro. Para obtener la máxima capacidad de intercambio de la zeolita tipo faujasita, la relación molar silicio/aluminio de su estructura debe ser disminuida hasta 1, valor inferior al que es posible sintetizar una zeolita de acuerdo con la regla de Loewenstein.

En los últimos años estas zeolitas de baja relación silicio/aluminio se están utilizando como catalizadores básicos heterogéneos en diferentes reacciones que transcurren vía carbanión. Como los átomos de oxígeno cargados negativamente son los centros básicos de la zeolita (apartado 2.2.3), un mayor contenido en aluminio supone un aumento en el número de centros básicos activos, con lo que se mejoran las propiedades básicas del material.

Los trabajos realizados para obtener zeolitas tipo faujasita de baja relación silicio/aluminio son muy escasos y contradictorios. Así, Milton (Milton, 1959) patentó la preparación de zeolita X con una relación entre 1-1.5 utilizando un gel de partida cuya composición se encontraba en el intervalo:

- $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 3.0-5.0$
- $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1.2-1.5$
- $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 35-60$

Sin embargo, en este sistema ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$) y con estos intervalos de composición la relación molar silicio/aluminio mínima del producto obtenido fue de 1.15 según Külh (Külh, 1987).

Wolf, Fürtig y Lemnitz (Wolf, 1967) patentaron la preparación de zeolita X con una relación molar silicio/aluminio entre 1.95 y 2.25 partiendo de un gel mixto al que se le añadía potasio al sistema. El intervalo de composiciones utilizado era de:

- $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.53-15.7$
- $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0-85$
- $\text{Na}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) = 0.10-0.90$
- $\text{H}_2\text{O} / (\text{Al}_2\text{O}_3) = 50-250$

En este intervalo, demasiado amplio tal y como se demostró posteriormente (Külh, 1987), los productos obtenidos tenían entre un 45 y un 80% de zeolita X, con cantidades variables de zeolita A, zeolita P, hidroxisodalita y/o material amorfo.

Finalmente, el trabajo más citado para la obtención de zeolita X de baja relación molar silicio/aluminio es el presentado por Külh en 1987 (Külh, 1987). En este trabajo la zeolita X se preparaba con baja relación molar silicio/aluminio para su utilización como ablandador de agua en la formulación de detergentes. El intervalo de variación de las relaciones que definen el gel de partida era mucho más reducido:

- $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1.9 - 2.3$
- $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2 = 3.0-3.75$
- $\text{Na}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) = 0.77-0.8$
- $\text{H}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) = 16-20$

Se sugiere también la utilización de una mayor basicidad en el medio a medida que se aumenta la proporción de potasio, esto es, un menor valor de las relaciones molares $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ que la definen. Esto supone emplear una basicidad del medio mayor a medida que se disminuye la relación $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$. Asimismo, se pone de manifiesto la necesidad de utilizar un periodo de envejecimiento previo para favorecer la cristalización de la zeolita X frente a las otras fases en competencia.

Como conclusión final del trabajo, se recomienda utilizar un gel de partida con un valor de las relaciones molares que lo definen de: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.2$, $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2 = 3.25$, $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) = 0.77$ y $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) = 17$ y

envejecido a 70°C durante 3h Estos resultados fueron verificados posteriormente por Ludvig y Millar (Robson, H., 1998).

2.3.3. Intercambio iónico en zeolita X

Como ya se mencionó anteriormente (apartado 2.2.4.) otra forma de mejorar las propiedades básicas de la zeolita es el intercambio con cationes más débilmente electronegativos (Rb^+ , Cs^+). En este sentido, la zeolita X presenta la mayor capacidad de intercambio iónico con lo que se pueden conseguir centros básicos más fuertes que favorecen su utilización en catálisis básica heterogénea.

Uno de los primeros estudios sobre la selectividad y termodinámica del intercambio en este tipo de zeolitas fue realizado por Sherry (Sherry, 1966), utilizando una zeolita X de fórmula molecular $\text{Na}_{85}[(\text{AlO}_{85})(\text{SiO}_2)_{107}]$ en base anhidra. La zeolita hidratada contenía 264 moléculas de agua por celda unidad, lo cual suponía una media de tres moléculas de agua por catión sodio. Considerando los cationes y el agua de las grandes cavidades como una disolución de la sal, se obtiene una molaridad de aproximadamente 19 para esta zeolita sódica. Según el catión de la zeolita, la media de moléculas de agua por catión varió de 3.1 para zeolita X de litio (Li-X) hasta 2 para la zeolita X de cesio (Cs-X). Todas las isotermas de intercambio iónico de los sistemas estudiados para la zeolita X, excepto la del sistema Li-Na, fueron de forma sigmoideal y reversibles, presentando el siguiente orden de selectividad inicial hacia los diferentes cationes:



que variaban drásticamente cuando se había reemplazado el 40% del sodio:



Como conclusión de su estudio, Sherry estableció para ciertos cationes (K^+ , Cs^+ y Rb^+) un orden para los sitios de intercambio:

1º) Se intercambian los 37 iones por celdilla unidad de las supercavidades que no pueden ser detectados por técnicas de rayos X (posición III). Estos iones están

posiblemente hidratados. Cuando se está en este paso (grado de intercambio menor del 40%) influye sobre todo el radio del ion hidratado. Por eso los iones para los que la zeolita se muestra menos selectiva son el Na^+ y el Li^+ .

2º) Se intercambian los 32 cationes localizados cerca de los anillos de 6 tetraedros que interconectan las supercavidades y las unidades sodalita (posición II).

3º) Intercambio de los 16 cationes localizados en los prismas hexagonales o en las unidades sodalita (posiciones I y I').

Para estas dos últimas posiciones de intercambio influyen las distancias internucleares entre los cationes y el oxígeno de la red estructural, por lo que se postula que no hay moléculas de agua interpuestas entre las posiciones aniónicas fijas y los cationes. Por ello al aumentar el grado de intercambio varía la selectividad de la zeolita hacia los distintos iones.

Debido al mayor tamaño de los cationes Rb^+ y Cs^+ , no se pueden introducir en las posiciones I y I', siendo imposible realizar el reemplazo de 16 de los 85 cationes de la celda unidad de la estructura FAU por lo que la capacidad de intercambio de estos cationes está en torno al 68% del total (Costenoble, 1976).

En condiciones idénticas de tratamiento, el contenido en agua de la zeolita disminuye al aumentar el tamaño del catión introducido en la estructura. Esto se atribuye a la restricción del espacio intercrystalino disponible para las moléculas de agua (Keane, 1994).

2.4. CATÁLISIS BÁSICA HETEROGÉNEA CON MATERIALES MESOPOROSOS

A pesar de las buenas propiedades de las zeolitas como catalizadores y adsorbentes, su uso no resulta adecuado cuando el tamaño de los reactivos supera las dimensiones de los microporos. Esta limitación se evitaría manteniendo la estructura pero modificando el tamaño del poro. Para conseguirlo se utilizan distintas moléculas orgánicas, a modo de plantillas, alrededor de las cuales se organiza el sustrato inorgánico. Las moléculas orgánicas se eliminan posteriormente por calcinación dejando un hueco del tamaño deseado.

Se pueden conseguir materiales mesoporosos a partir de materiales microporosos en los que por ruptura de las paredes de los microporos se forman cavidades de mayor tamaño. También pueden obtenerse a partir de sílice-alúmina amorfa preparada en presencia de cationes de tetraalquilamonio, que tienen la propiedad de ir variando el tamaño a medida que varía la longitud de las cadenas alquílicas. Estos materiales mesoporosos constituyen la familia M41S y sus principales propiedades son tener grandes canales (1.5-10 nm) ordenados de forma hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) o laminar (MCM-50) y elevadas áreas superficiales.

La síntesis implica la utilización de cristales líquidos formados a partir de moléculas tensoactivas que determinan el tamaño y la forma del poro (Beck, 1992). Estos materiales que presentan elevadas áreas superficiales con un tamaño de poro regular pueden utilizarse como soportes heterogéneos para moléculas orgánicas y compuestos metálicos.

Al igual que con los materiales microporosos se ha estudiado más ampliamente la catálisis ácida, siendo menor el número de trabajos dedicados a la catálisis básica. Se ha investigado principalmente la actividad catalítica básica del MCM-41 con distintos elementos incorporados a su estructura.

Intercambio con cationes

Kloestra y colaboradores (Kloestra, 1995) han realizado intercambios con iones sodio y cesio en MCM-41. El material resultante demostró ser un catalizador estable frente al agua. El Na-MCM-41 se ensayó como catalizador básico en la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo en diferentes condiciones, obteniéndose unos valores de conversión y selectividad bastante aceptables (80-90%). Al igual que en las zeolitas, el MCM-41 intercambiado con cesio obtuvo mejores resultados que el Na-MCM-41. El intercambio se realizó a partir de disoluciones cloruro de cesio o acetato de cesio.

Introducción de óxidos metálicos

La impregnación del MCM-41 con disoluciones de acetato de cesio y su posterior calcinación da como resultado un catalizador con mejores propiedades básicas que con el intercambio iónico (Kloestra, 1997).

Anclaje de moléculas orgánicas de carácter básico

Aunque fuertemente básico, el MCM-41 impregnado con óxido de cesio tiene el inconveniente de desactivarse con relativa rapidez. Existe la posibilidad de catalizar un gran número de reacciones utilizando aminas u otras moléculas de naturaleza orgánica capaces de aceptar protones. Estas moléculas de carácter básico se podrían anclar a la superficie de los mesoporos por medio de grupos silanoles de forma similar a la utilizada para preparar fases cromatográficas.

Cauvel y colaboradores (Cauvel, 1997) han inmovilizado aminas primarias y terciarias, por enlaces covalentes con grupos silanoles, sobre la superficie de MCM-41. La actividad catalítica se midió en la reacción de monoacilación con ácido láurico.

Más recientemente, Jacobs (Jacobs, 1997) ha desarrollado un nuevo catalizador básico donde una guanidina (1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-eno (TBD)) se acopla covalentemente a un soporte inorgánico silícico, como el MCM-41. Este material ha demostrado ser activo en reacciones como la adición de Michael, condensaciones aldólicas, condensaciones de Knoevenagel y epoxidaciones nucleófilas.

En los últimos años se han desarrollado materiales mesoporosos con baja relación molar silicio/aluminio (~ 1) (Cabrera, 1999), los cuales se podrían utilizar en catálisis básica.

2.5. REACCIONES CATALIZADAS POR ZEOLITAS BÁSICAS

Además de la utilización de las zeolitas como catalizadores ácidos, también se pueden emplear como catalizadores básicos en un gran número de reacciones.

Deshidrogenación de alcoholes

Mientras las zeolitas ácidas tienden a favorecer la deshidratación de alcoholes a olefinas y éteres, las zeolitas intercambiadas con iones alcalinos muestran una alta selectividad a la deshidrogenación, para formar el correspondiente aldehído o cetona. En particular, en la descomposición del 2-propanol se emplean zeolitas X e Y intercambiadas con iones alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+). Los centros ácidos favorecen la formación de propileno mientras que los centros básicos favorecen la formación de acetona (Wallau, 1995). Yashima (Yashima, 1974) y Jacobs (Jacobs, 1977) han estudiado esta reacción, que se utiliza como modelo para estudiar la acidez y basicidad de las zeolitas, observando la influencia de distintas variables como el grado de intercambio iónico, iones intercambiados, temperatura de calcinación, temperatura de reacción, etc.

Condensación entre grupos carbonilo y compuestos con hidrógeno activo

En estas reacciones se combinan las propiedades ácido-base, ya que el papel de los centros ácidos es probablemente la activación y estabilización del compuesto carbonilo. En estas reacciones las bases son catalizadores activos y selectivos para la formación de enlaces C-C a través de la reacción de condensación (condensación de Knoevenagel). Corma y col. (Corma, 1990a) estudiaron la condensación de benzaldehído con distintos compuestos (cianoacetato de etilo, malonato de etilo y acetoacetato de etilo) y la preparación de prepolímeros (monómeros) por condensación de cetonas con malononitrilo (Corma, 1993).

En bibliografía se informa de otras reacciones de este tipo catalizadas por zeolitas X e Y con propiedades básicas como la condensación de formaldehído con propionato de metilo para dar metacrilato de metilo o la condensación aldólica de acetona (Huang, 1993, Hattori, 1995).

Isomerización del doble enlace de alquenos

Es un importante proceso para la preparación de alquenos en el intervalo de los detergentes (C₁₀-C₁₈) o de aditivos (C₄-C₈). Brownscombe y col. (Brownscombe, 1991a, 1991b, 1991c y 1992) han estudiado distintas zeolitas impregnadas con metales alcalinos en exceso (zeolitas X e Y) o con óxidos de metales alcalinotérreos en reacciones de isomerización del doble enlace y en la producción de olefinas a partir de parafinas. Algunas de estas reacciones de isomerización (1-buteno) se utilizan para caracterizar la actividad catalítica de este tipo de catalizadores (Martens, 1988; Kim, 1994).

Transformación de anillos de heterociclos

Las reacciones existentes en bibliografía son la transformación de anillo de la γ -butirolactona en γ -tiobutirolactona y la transformación del anillo de tetrahydrofurano en tetrahydrotiofeno por reacción con sulfuro de hidrógeno. En estas reacciones se utilizaron zeolitas Y intercambiadas con cationes alcalinos (Ono, 1981).

Reacción de 3-metilbutinol (MBOH) y de monoetanolamina (MEA)

En esta reacción los centros básicos catalizan la reacción de rotura del 3-metilbutinol (MBOH), produciéndose acetona y acetileno. Sólo con centros básicos fuertes se puede robar el H del grupo OH y formar la acetona y el acetileno. En la reacción de monoetanolamina (MEA) y zeolitas básicas se produce acetaldehído, en presencia de un par ácido y base débil se puede producir etilenamina y en presencia de un catalizador ácido se produce piperazina y pirazina. En ambos casos se emplearon

zeolitas X e Y intercambiadas con metales alcalinos (LiX, NaX, KX, RbX, CsX, NaY) (Huang, 1993).

Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley

Es una reacción de transferencia de hidrógeno en la cual los grupos aldehído y cetona pueden ser reducidos a alcoholes. El catión intercambiado juega un papel importante por el mecanismo de la reacción. Se realiza sobre zeolitas X intercambiadas con Cs^+ y Rb^+ (Hattori, 1995).

Deshidrociclación de n-alcános

Bernard (Bernard, 1980) encontró que zeolitas básicas con platino en la forma sódica o potásica (zeolitas L, X, Y y Omega) transformaban selectivamente n-parafinas a aromáticos. El mejor material era la zeolita L en forma potásica (Pt/KL). La selectividad a benceno a partir de n-hexano se mejoraba con el cambio de los cationes alcalinos del Li^+ al Cs^+ . El origen del buen comportamiento del platino en zeolitas L no estaba muy claro. Los resultados obtenidos por varias técnicas apoyan la idea de que las partículas de platino son ricas en electrones o son polarizadas en la zeolita L con potasio (KL) (Barthomeuf, 1996).

Etoxilación de dietilen glicol

Se utiliza para producir glicoles por reacción de un glicol con óxido de etileno en presencia de un catalizador heterogéneo, consistente en un metal alcalino, alcalinotérreo o un haluro de metal alcalino impregnando un sólido inorgánico. Se ha utilizado ZSM-5, mordenita, NaY, etc. intercambiadas con KOH y CsCl (Cuscurida, 1993).

2.5.1. Alquilación de compuestos aromáticos

A lo largo de la historia se han ido dando distintas definiciones del “*carácter aromático*” de un compuesto, todas ellas parecen coincidir en que para considerar una sustancia aromática debe tener nubes cíclicas de electrones π deslocalizadas por encima y por debajo del plano de la molécula, además, estas nubes deben contener un total de $(4n+2)$ electrones π por anillo. El anillo aromático presenta una gran estabilidad debido a las formas resonantes que tiene, por lo que la distancia de enlace es intermedia entre la de un doble enlace y un enlace sencillo. El compuesto aromático más importante es el benceno y a partir de él se pueden estudiar la gran mayoría de los compuestos aromáticos.

El anillo aromático puede presentar distintos sustituyentes que en función de su naturaleza, determinará la posición que va a ocupar un grupo entrante. Grupos como R, OH, OR, NH₂, NH-R, etc. dirigen al grupo entrante a posiciones *orto* y *para*, mientras que grupos como NO₂, CHO, CO₂H, etc. dirigen al grupo entrante a la posición *meta*. La capacidad orientadora de un grupo determinado puede alterarse por las condiciones de reacción, como la naturaleza del disolvente o la del grupo entrante.

Las sustituciones aromáticas más comunes son las originadas por reactivos electrófilos. La sustitución electrófila se produce en el anillo aromático y la posición vendrá determinada por el grupo presente en el anillo. Por ejemplo, para el grupo –OH, el efecto de resonancia, como se observa en la figura 2-11, da lugar a un aumento de densidad electrónica en las posiciones *orto* y *para*, por lo que la sustitución con reactivos electrófilos tendrá lugar en estas posiciones. Por otro lado, los reactivos nucleófilos producirán la sustitución en el grupo -OH debido al defecto de carga negativa que se produce como consecuencia de la resonancia.

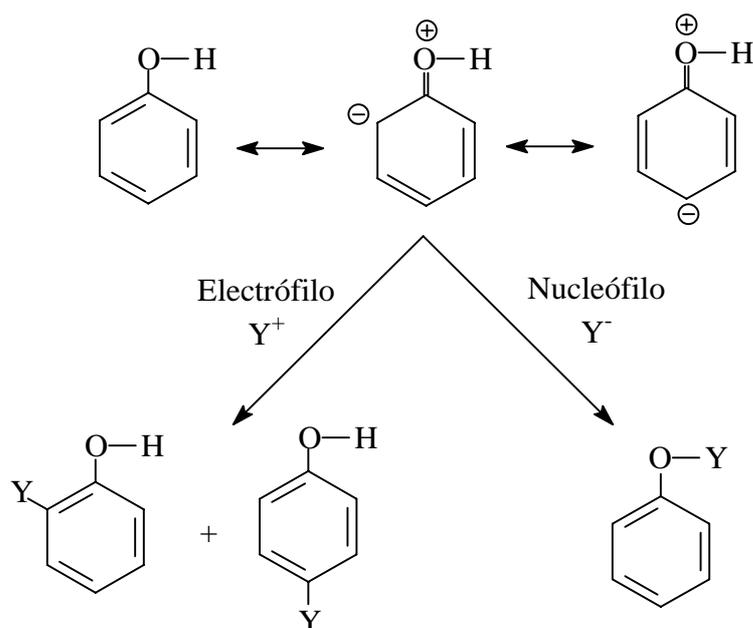


Figura 2-11. Sustitución aromática para el grupo $-OH$ en función del reactivo (electrófilo o nucleófilo).

Las reacciones de alquilación de alquilaromáticos con metanol, carbonato de dimetilo, 2-propanol, etc., pueden producirse por vía ácida, dando la alquilación en el anillo aromático, o por vía básica, dando la alquilación en la cadena lateral. La selectividad a uno u otro producto vendrá condicionada por la naturaleza del catalizador empleado en la reacción de alquilación. En estos procesos es necesaria la acción cooperativa de centros básicos y ácidos, ya que los centros básicos activan el átomo de carbono de la cadena lateral y el centro ácido adsorbe y estabiliza el núcleo aromático.

La interacción del anillo aromático con los diferentes tipos de zeolitas ha sido estudiada por diferentes técnicas, como espectroscopía infraroja (IR), ultravioleta visible (UV), resonancia magnética nuclear (RMN), etc. Hay dos formas de adsorción del anillo aromático sobre las zeolitas, en el catión y en las ventanas de 12 lados de estructuras tipo faujasita (figura 2-12). La interacción de la nube de electrones π con los cationes es bien conocida, debiéndose al carácter aceptor de electrones de los cationes. Sin embargo, la adsorción en las ventanas de 12 lados podría resultar de la interacción de los grupos CH del anillo aromático con los seis átomos de oxígeno con carácter básico de la ventana. Esta localización se ha deducido a partir de estudios

experimentales realizados con distintas técnicas (RMN, infrarojo, etc.) y por cálculos teóricos (Barthomeuf, 1996).

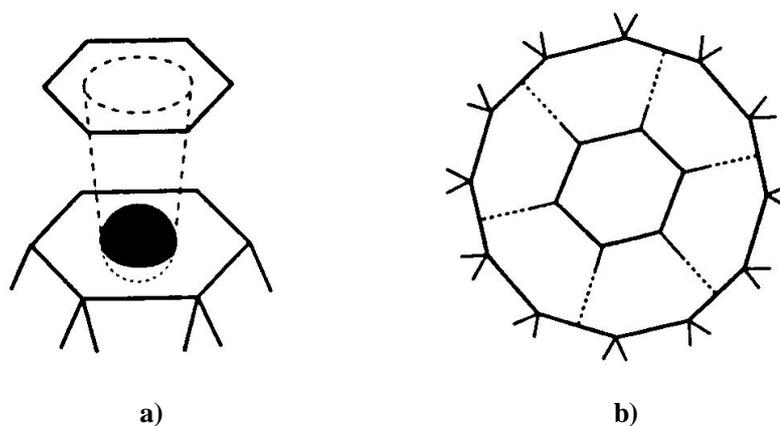


Figura 2-12. Interacción del anillo aromático con los centros de la zeolita: a) catión en una cara hexagonal b) átomos de oxígeno.

Alquilación de Tolueno con metanol

La alquilación de tolueno con metanol sobre zeolitas X e Y intercambiadas con metales alcalinos ha sido ampliamente estudiada (Yashima, 1972; Itoh, 1980; Davis, 1989). Esta reacción lleva a la obtención selectiva de xilenos o una mezcla de estireno y etilbenceno dependiendo de las propiedades ácido-base de la zeolita empleada. Generalmente, en la alquilación de la cadena lateral del tolueno se acepta que el formaldehído producido por la deshidrogenación del metanol es el agente alquilante. En la figura 2-13 se representa la posible interacción de cada reactivo con los diferentes centros de la zeolita (Itoh, 1980; Corma 1995).

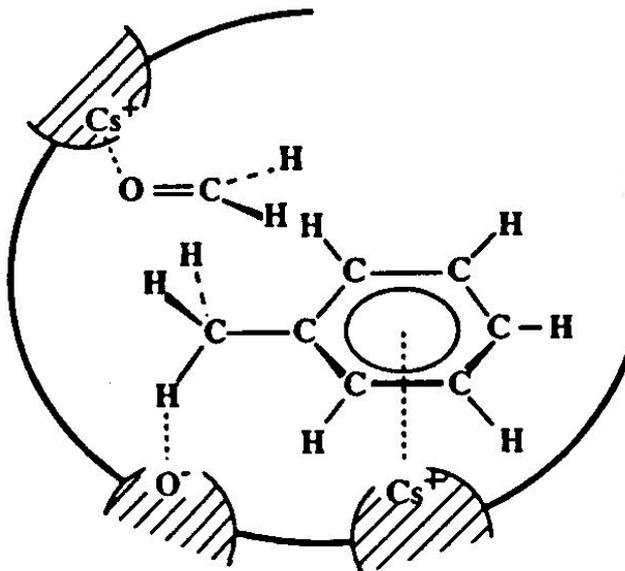
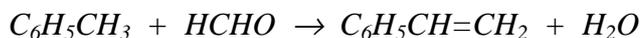


Figura 2-13. Interacción del formaldehído y del tolueno con los diferentes centros de la zeolita.

El mecanismo de reacción que se suele aceptar para la alquilación del tolueno con metanol en la cadena lateral es el siguiente:



Varios son los factores que se consideran importantes en la alquilación de tolueno sobre zeolitas básicas (Davis, 1989):

- La presencia de centros básicos activos.
- Los factores estéricos en los poros de la zeolita.

- La estabilización del formaldehído. Esta se puede conseguir con la presencia de cierto grado de acidez, siendo el principal inconveniente el que la presencia de centros ácidos conduce la reacción a la formación de xilenos (alquilación en el anillo aromático).

Alquilación en heteroátomos

Principalmente se ha estudiado la alquilación en el oxígeno (O-alquilación) y en el nitrógeno (N-alquilación) sobre zeolitas X e Y intercambiadas con metales alcalinos. El uso de zeolitas básicas contribuye a la mejora medioambiental al utilizarse como agentes alquilantes metanol (Su, 1995; Velu, 1997; Aguilar, 1998; Kulkarni, 1998; Aramendia, 1999) o carbonato de dimetilo (Fu, Z., 1993a; Fu, Z., 1994; Fu, Y., 1999a y 1999b; Bomben, 1999), sustituyéndose los procesos tradicionales que utilizaban haluros de metilo y sulfato de dimetilo, que son tóxicos y corrosivos.

En la alquilación del fenol, la selectividad va a depender de las condiciones de reacción, es decir, de variables de operación y de las propiedades ácido-base de la zeolita empleada. La utilización del carbonato de dimetilo como agente alquilante parece ser la mejor opción, ya que se consiguen mejores resultados que con el metanol y presenta mejores propiedades medioambientales que otros agentes alquilantes más tóxicos y corrosivos. Los resultados experimentales indican que la basicidad de la zeolita es esencial para producir la alquilación en el átomo de oxígeno (Fu, 1993).

En la alquilación de anilina con carbonato de dimetilo sobre zeolita X e Y (Fu, 1993b), también se observó que las propiedades básicas de la zeolita eran importantes para producir selectivamente N-metilanilina. También se ha estudiado la alquilación con otros agentes alquilantes, como la N-etilación de anilina con etanol y carbonato de dietilo sobre zeolita Y (Yuvaraj, 1999), o sobre otros compuestos aromáticos, como la alquilación de 1-naftol con metanol sobre zeolitas Y modificadas (Kulkarni, 1998).

En conclusión se puede afirmar que las zeolitas básicas dan selectividades más específicas en la alquilación de aromáticos que las zeolitas ácidas. En estas reacciones también están implicados centros ácidos débiles, aunque algunas reacciones como la alquilación de anilina o de fenol requieren principalmente centros básicos.

2.6. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

En los apartados anteriores se ha destacado la importancia de la utilización de la catálisis básica heterogénea en procesos industriales debido a las ventajas medioambientales que presenta en reacciones tales como la alquilación de compuestos aromáticos. También se ha desarrollado la posibilidad de emplear zeolitas como catalizadores para en estas reacciones, especialmente zeolita X de baja relación molar silicio/aluminio con cationes alcalinos. Por todo ello y aprovechando la experiencia del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid en el campo de la síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de las zeolitas, se consideró de gran interés investigar la utilización de estos materiales como catalizadores básicos. El objetivo principal del trabajo ha sido el estudio de las diferentes formas de potenciar la basicidad de las zeolitas, principalmente de la zeolita X, y su aplicación en reacciones de interés. El aumento de la basicidad se realizó durante la síntesis por un lado, y con tratamientos posteriores a la síntesis, tales como el intercambio iónico con cationes alcalinos y la impregnación con compuestos que pueden actuar como bases ellos mismos por otro.

El programa de investigación propuesto para alcanzar dicho objetivo incluye las siguientes etapas:

- 1.- Estudio de la síntesis de zeolita X. Se investigó principalmente la influencia de variables que afectan a la estructura y la pureza de la zeolita y a la basicidad del material (relación molar silicio/aluminio, contenido en potasio y lavado de la zeolita).
- 2.- Estudio del intercambio iónico con cationes de baja electronegatividad (K^+ y Cs^+) empleando diferentes tipos de calefacción (convencional y microondas).
- 3.- Estudio de la impregnación con hidróxido de cesio de algunas de las zeolitas sintetizadas en condiciones de humedad incipiente.
- 4.- Estudio de la aplicación de los materiales preparados en reacciones de condensación y alquilación de compuestos aromáticos en fase líquida.

Para el desarrollo de este trabajo ha sido necesario aplicar, y en algunos casos poner a punto diferentes técnicas de caracterización de los materiales preparados:

-
- Determinación de fases sólidas cristalinas y su cristalinidad por difracción de rayos X (DRX).
 - Espectroscopía infrarroja (IR).
 - Fluorescencia de rayos X (FRX).
 - Resonancia magnética nuclear (RMN).
 - Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión (SEM y TEM).
 - Adsorción de nitrógeno a 77K.
 - Análisis termogravimétrico (ATG).
 - Desorción térmica programada (DTP).

Asimismo, fue necesario el montaje y puesta a punto de las instalaciones tanto para la síntesis de la zeolita X, como para llevar a cabo el ensayo catalítico de alquilación de tolueno con metanol en fase vapor, y realizar las reacciones en fase líquida. Para lo que fue necesario poner a punto los correspondiente métodos de análisis. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases y líquidos.

3. INSTALACIÓN **EXPERIMENTAL**

3.1. INSTALACIÓN PARA LA SÍNTESIS DE ZEOLITA X

Los experimentos de síntesis de la zeolita X se han llevado a cabo en una instalación análoga a la esquematizada en la figura 3.1.

Esta instalación consta de tres partes:

- Sistema de reacción.
- Sistema de calefacción.
- Sistema de agitación.

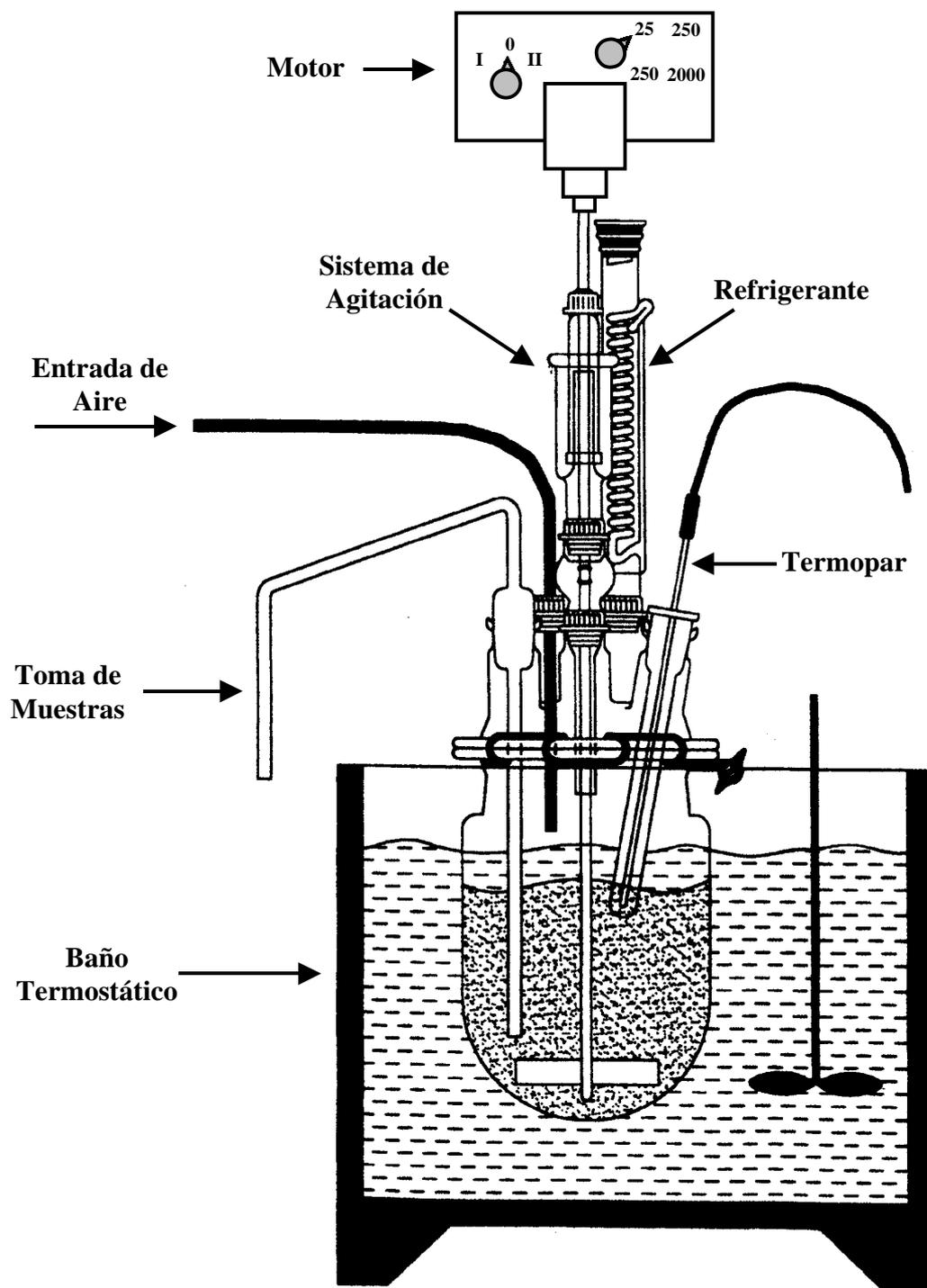


Figura 3-1. Esquema de la instalación para la síntesis de zeolitas.

3.1.1. Sistema de reacción

Está constituido por un recipiente de vidrio de forma cilíndrica con fondo redondeado, de dos litros de capacidad. Tiene una cubierta esmerilada con cinco bocas, de cierre también esmerilado, con las características y funciones siguientes:

- Boca nº 1: B 14/23, para la entrada del flujo de aire destinado a impulsar la salida de producto a través del dispositivo de toma de muestra.
- Boca nº 2: B 14/23, para la colocación de la vaina del termopar.
- Boca nº 3: B 29/32, para la toma de muestras. Tiene un dispositivo a través del cual se impulsa la muestra mediante aire a presión introducido por la boca nº 1.
- Boca nº 4: B 29/32, para la colocación del refrigerante de reflujo.
- Boca nº 5: B 29/32, para el sistema de agitación.

3.1.2. Sistema de calefacción

Está formado por un baño termostático, constituido por un recipiente de acero, lleno de aceite de silicona (Rhodorsil 47/v/300) como fluido calefactor.

La temperatura se estabiliza por medio de un termostato de inmersión analógico (Tectron 200 P Selecta) que lleva incorporado una resistencia eléctrica para la calefacción, un termómetro de contacto y un relé electrónico controlador de la temperatura. Mediante un sistema de agitación se consigue la turbulencia necesaria para tener una calefacción uniforme.

3.1.3. Sistema de agitación

Está constituido por un motor monofásico, provisto de control mecánico de la velocidad de agitación en el intervalo 25-2000 r.p.m.. Dicho motor acciona un agitador de paletas de vidrio para conseguir la mezcla adecuada de los reaccionantes.

3.2. INSTALACIÓN PARA REACCIONES EN FASE GAS

Los experimentos de alquilación de tolueno con metanol (ensayo catalítico) se han llevado a cabo en una instalación de laboratorio de flujo continuo que se representa esquemáticamente en la figura 3-2 y que, para su descripción, se ha dividido en cuatro partes:

- Alimentación de gases y líquidos.
- Reactor.
- Sistema de calefacción y de control de la temperatura.
- Sistema de recogida y análisis de los productos de reacción.

3.2.1. Alimentación de gases y líquidos

Está constituido por las líneas de alimentación de los reactivos en fase líquida y del nitrógeno que los arrastra hasta el reactor.

- Líquidos: el alimento se impulsa con una bomba pistón de caudal regulable (1), Sage, modelo 341-B. Mediante la utilización de una jeringa (2) de 20 mL y variando la velocidad de avance del émbolo se consiguen distintos caudales volumétricos. La conducción de salida de la jeringa se conecta a una de las entradas laterales de la parte superior del reactor, intercalándose previamente una válvula antirretorno que impide el retroceso del líquido.

- Gases: el nitrógeno procede de una botella de acero provista de manorreductor, a fin de fijar la presión de salida. El gas (N_2) atraviesa a continuación

un diafragma (FI) con las correspondientes tomas manométricas para la medida del caudal de gas y una válvula para la regulación del caudal deseado. La corriente gaseosa se introduce finalmente en el reactor a través de una segunda entrada lateral situada en la parte superior del mismo.

3.2.2. Reactor

Está constituido por un reactor tubular (4) de lecho fijo y flujo descendente, construido en acero inoxidable 18/8 de 25 mm de diámetro nominal y de 266 mm de longitud. El catalizador (5) se sitúa en la parte inferior del reactor sobre un lecho de lana de vidrio, de forma que la parte superior del reactor queda libre, sirviendo como zona de precalefacción de la mezcla alimento.

En la parte superior del reactor se insertan lateralmente las conducciones de entrada de reaccionantes líquidos y gaseosos, y axialmente un tubo estrecho que sirve de vaina del termopar (TI). El termopar se puede desplazar a diferentes alturas del lecho para medir la temperatura en distintos puntos del reactor. La parte inferior del reactor va unida a una conducción por la que salen los productos de reacción, pasando al sistema de recogida de los mismos.

3.2.3. Sistemas de calefacción y control de la temperatura

El reactor se calienta mediante un horno (3) dividido en dos zonas independientes, lo que permite una mejor regulación del lecho catalítico. El horno se calienta mediante una resistencia eléctrica de hilo Kanthal de 7 metros de longitud y $11 \Omega/m$, protegida por material cerámico y dispuesta helicoidalmente alrededor de un tubo de acero inoxidable 18/8 concéntrico con el reactor. Las resistencias se aíslan del exterior con fibra de vidrio, protegiéndose todo el conjunto con un segundo tubo cilíndrico de acero inoxidable.

La medida de la temperatura del lecho catalítico se realiza mediante un termopar de cromel–alumel (TI), que también sirve para el control de la calefacción de la parte inferior del horno. Para el control de la calefacción de la parte superior del

horno se dispone de otro termopar similar al anterior. Ambos termopares están conectados a dos controladores de temperatura (TIC) y a un indicador con múltiples posiciones de lectura.

3.2.4. Sistema de recogida y análisis de los productos de reacción

A la salida del reactor los productos se enfrían en dos etapas sucesivas. Primero atraviesan un cambiador de calor (6) refrigerado por agua a temperatura ambiente y, a continuación, pasan a un separador (7) que está enfriado por un baño exterior de agua con hielo que permite obtener los productos condensados.

Los productos se analizan en un cromatógrafo de gases VARIAN modelo GC 3400/SW. En el apéndice 9.4.1 se detallan las condiciones de realización de los análisis.

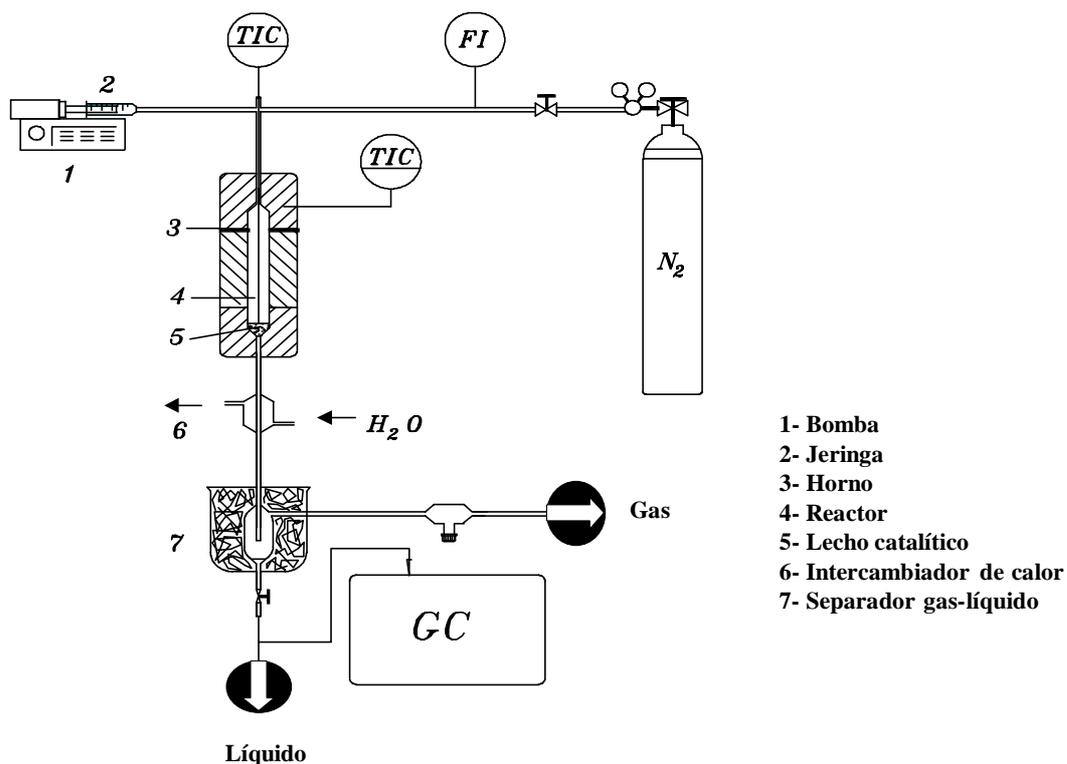


Figura 3-2. Instalación experimental en fase gas.

3.3. INSTALACIÓN PARA REACCIONES EN FASE LÍQUIDA

Las reacciones en fase líquida se han realizado en una instalación experimental como la esquematizada en la figura 3-3. Se trata de un sistema de reacción en discontinuo y a reflujo.

En esta instalación se han llevado a cabo las reacciones de condensación y alquilación de compuestos aromáticos.

La instalación se puede dividir en las siguientes partes:

- Sistema de alimentación de gases
- Reactor.
- Sistema de toma de muestra.

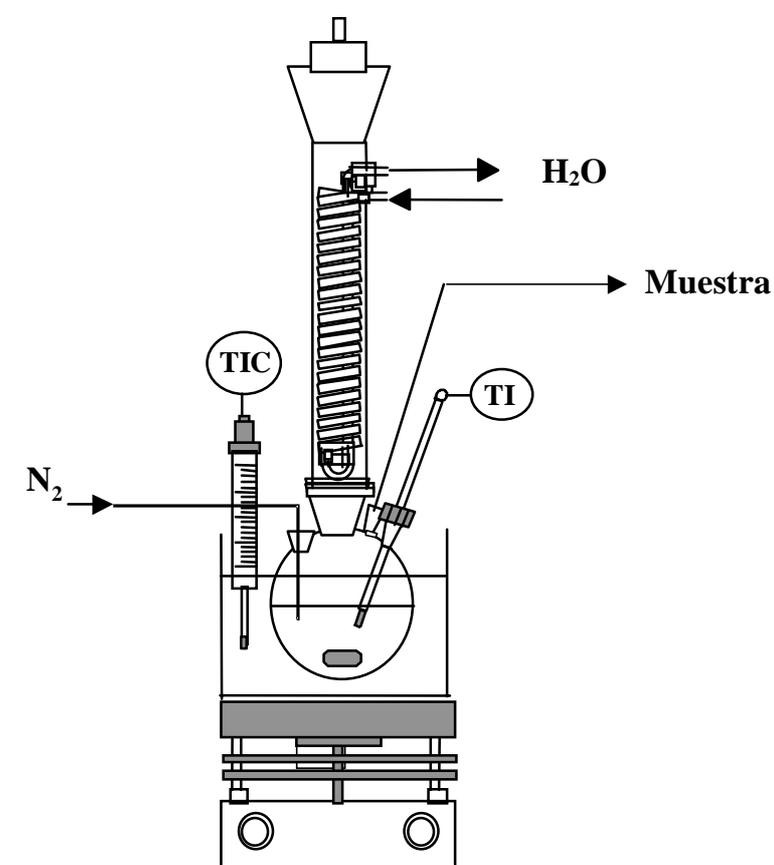


Figura 3-3. Instalación experimental para reacciones en fase líquida.

3.3.1. Sistema de alimentación de gases

El nitrógeno procede de una botella de acero provista de un manorreductor de baja presión. Dado que el flujo de gas no es una variable a estudiar, se ha realizado un control manual del mismo. Este sistema, para inertizar el ambiente de reacción, sólo se ha empleado en las reacciones de condensación para evitar el efecto que sobre los resultados pudiera tener la oxidación de los diferentes productos.

3.3.2. Sistema de reacción

El reactor utilizado es un matraz esférico de vidrio Pyrex con una capacidad de 250 mL. Posee cuatro bocas esmeriladas, una de ellas de mayor tamaño (19/26) y las otras tres de un tamaño 14/23. El reactor lleva acoplado un sistema de refrigeración en la boca de mayor tamaño, utilizándose como fluido frío agua. Este sistema de refrigeración permite trabajar en condiciones de reflujo y está constituido por un refrigerante espiral con las conducciones de entrada y salida del agua.

En las otras bocas del reactor se acoplan los sistemas de medida de la temperatura, de entrada de nitrógeno y de toma de muestras. La temperatura se mide con un termómetro de mercurio capaz de alcanzar los 300 °C (TI). El sistema de alimentación de nitrógeno está formado por una conducción de vidrio con una serie de orificios a modo de difusor de gas que permite el burbujeo del nitrógeno en el seno de la mezcla. La última boca se utiliza para la toma de muestras, permaneciendo cerrada con una tapón de vidrio durante el resto del tiempo.

La calefacción se consigue mediante una placa calefactora y agitadora de la marca Bunsen modelo MC-8. Esta placa calefactora lleva incorporada un sistema de agitación magnética y el correspondiente control de la velocidad de agitación. Sobre ella se sitúa un baño de aceite de silicona en cuyo interior se sumerge el reactor. Mediante un termómetro de contacto (TIC) se controla y mantiene la temperatura del baño.

3.3.3. Sistema de toma de muestra

La toma de muestra se realiza mediante pipetas de vidrio por la boca destinada a este fin. Se extrae una cantidad aproximada de 1 mL cada cierto tiempo.

Las muestras se analizan por cromatografía de líquidos de alta presión en un cromatógrafo VARIAN modelo HPLC 9050 que lleva conectado un detector de UV-visible. En el apéndice 9.4.2 se detallan las condiciones de realización de los análisis.

3.4. HORNO MICROONDAS

La síntesis y los intercambios iónicos de las zeolitas que se han realizado por calefacción por microondas, se han llevado a cabo en un horno microondas MLS-1200 MEGA (figura 3-4).

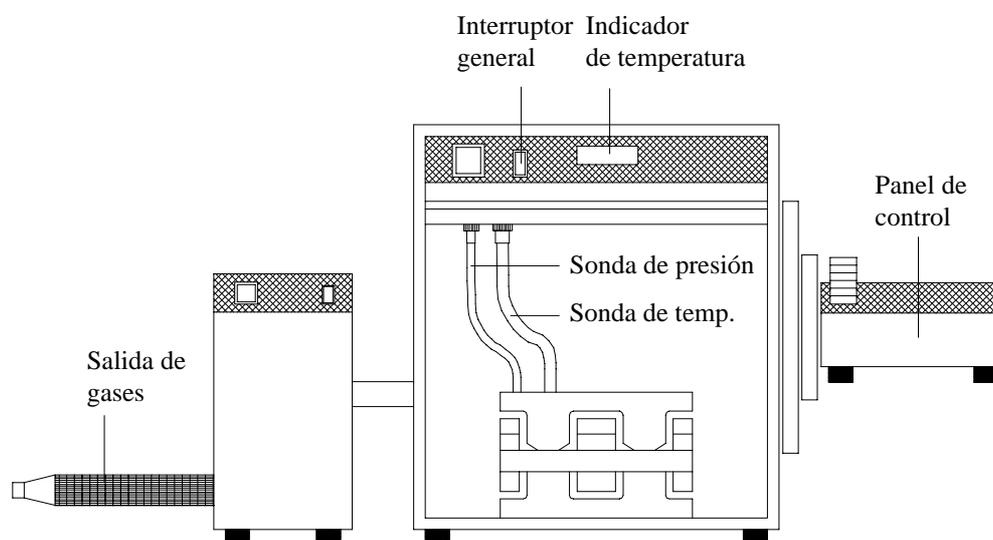


Figura 3-4. Esquema del horno de microondas.

La potencia generada por el magnetrón de este tipo de horno microondas es de 1200 W. La potencia que emite se controla por un microprocesador desde 10 hasta 1000 W, en incrementos de 10 W. La emisión de microondas es continua en el modo de 250 W ó 1000W, mientras que en la zona intermedia es en pulso con 1000 W

repartidos en fracciones ajustables a un ciclo con un intervalo 0.1 s hasta 5 s. La frecuencia de emisión es 2450 MHz, equivalente a una longitud de onda de 12.25 cm.

El módulo principal es de acero inoxidable y está dotado de una protección externa contra ácidos y disolventes orgánicos. Tiene cinco capas de PTFE (polietilentereftalato) que recubren el interior de la cámara de trabajo; esta unidad tiene una conexión directa con el módulo de extracción de los vapores que se puedan producir durante las síntesis o los intercambios. La instalación posee dos salidas que permiten la introducción de sensores para el control automático de la presión y la temperatura.

El rotor del horno microondas es de polipropileno y en él se pueden introducir hasta 10 recipientes o reactores (figura 3-5). Cada uno de los reactores que constituye el rotor está provisto de tornillos de presión para poderlos sellar y llevar la reacción a presión; solamente uno de ellos lleva incorporado el control de presión y de temperatura. El volumen del recipiente es de 100 mL y el material en el que está construido es tetrafluorometaxilo (TFM). Este material se caracteriza por tener una alta densidad y un elevado poder aislante además de permitir trabajar a altas temperaturas (330-350°C), por ser termoestable.

El reactor va introducido en una carcasa de PEEK (polieteretercetona) que se caracteriza por tener alta resistencia mecánica, con una temperatura máxima de servicio de 300°C, ya que su punto de fusión es 334°C, buena resistencia química y buena conductividad térmica. El reactor se cierra con una cubierta de TFM que lleva un plato adaptador sobre el que se sitúa un disco que permite el cierre del reactor al apretar los tornillos de presión del rotor. Finalmente, la unidad va protegida por un anillo.

El módulo extractor, combinado con la unidad microondas, permite la eliminación de los vapores y gases generados durante los diferentes procesos dentro de la cavidad del microondas y asegurar el enfriamiento del rotor durante la operación.

En el programador del horno microondas se pueden seleccionarse hasta diez etapas de calefacción. Además, se dispone de un control de presión de forma que en caso de superarse la presión fijada, el sistema deja de emitir radiación automáticamente. En cualquier caso, la presión máxima de trabajo de este sistema es de 30 bar.

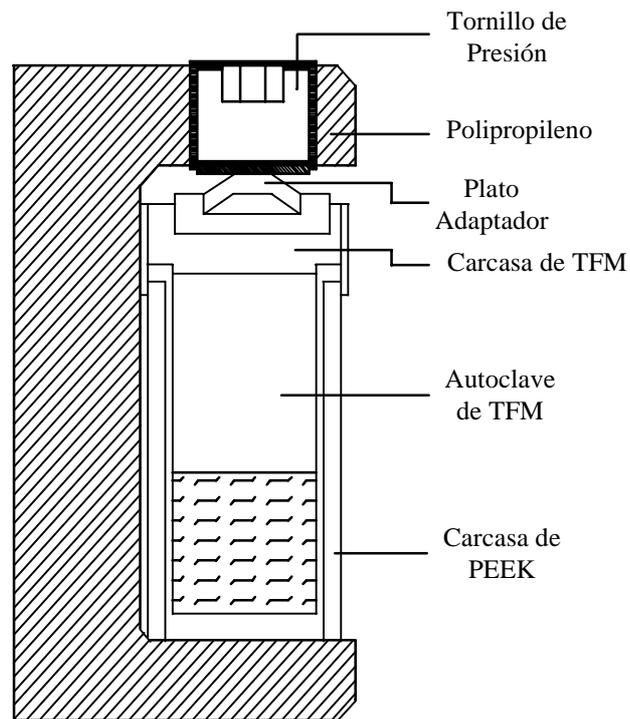


Figura 3-5. Esquema del reactor del microondas.

4. MATERIALES, TÉCNICAS **DE CARACTERIZACIÓN** **Y PROCEDIMIENTO**

4.1. PRODUCTOS EMPLEADOS

Los productos utilizados en la presente investigación se dividen en los siguientes tres apartados:

- Síntesis, intercambio e impregnación.
- Reacciones.
- Cromatografía.

4.1.1. Productos de la síntesis, del intercambio y de la impregnación

Para la preparación de los diferentes materiales utilizados se han utilizados los siguientes productos comerciales procedentes de las firmas indicadas:

- Acetato de cesio (CH_3COOCs , 95+%). ALDRICH.
- Ácido sulfúrico 96% (H_2SO_4). PANREAC.
- Agua Milli-Q.
- Aluminato sódico puro (AlO_2Na). CARLO ERBA.
- Cloruro de cesio 99% (CsCl). ALDRICH.
- Cloruro potásico 98+% (KCl). ALDRICH.
- Hidróxido de cesio monohidratado 99.9% ($\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$). ALDRICH.
- Hidróxido de potasio (KOH 85%). PANREAC.
- Hidróxido sódico para análisis (NaOH , escamas). PANREAC.
- Hidróxido sódico para análisis (NaOH , lentejas). PANREAC.
- Nitrato de plata para análisis (AgNO_3). PANREAC.
- Silicato sódico neutro (27% SiO_2 , 8% Na_2O , 65% H_2O). PANREAC.

4.1.2 Productos empleados en reacciones

Para la realización de las diferentes reacciones estudiadas en esta investigación, se han utilizados los siguientes productos comerciales procedentes de las firmas indicadas:

- 2-metilanol 99% ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$). ALDRICH.
- 4-metilanol 99% ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$). ALDRICH.
- Acetona para análisis (CH_3COCH_3). PANREAC.
- Anisol 99% ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$). ALDRICH.
- Benzaldehído 99+% ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$). ALDRICH.
- Carbonato de dimetilo 99% ($(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$). ALDRICH.
- Cianoacetato de etilo 98+% ($\text{NCCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$). ALDRICH.
- Difenil éter 99% ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$). ALDRICH.
- Dimetilformamida para análisis ($(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$). PANREAC.

- Estireno 99.5% ($C_6H_5CHCH_2$). FLUKA.
- Etilbenceno para síntesis ($C_6H_5CH_2CH_3$). MERCK.
- Fenol 99+% (C_6H_5OH). ALDRICH.
- *m*-cresol 99% ($C_6H_4OHCH_3$). ALDRICH.
- Metanol para análisis (CH_3OH). PANREAC.
- *m*-xileno para análisis ($C_6H_4(CH_3)_2$). PANREAC.
- *o*-cresol 99+% ($C_6H_4OHCH_3$). ALDRICH.
- *o*-xileno para análisis ($C_6H_4(CH_3)_2$). PANREAC.
- *p*-benzoquinona 98% ($C_6H_4O_2$). ALDRICH.
- *p*-cresol 99% ($C_6H_4OHCH_3$). ALDRICH.
- *p*-xileno para análisis ($C_6H_4(CH_3)_2$). FLUKA.
- Sulfóxido de dimetilo para análisis (C_2H_6OS). PANREAC.
- Tolueno para análisis ($C_6H_5CH_3$). PANREAC.
- *Trans*- α -cianocinamato de etilo 99% ($C_6H_5CH=C(CN)CO_2C_2H_5$). ALDRICH.

4.1.3 Productos empleados en Cromatografía

En la técnica de cromatografía (líquidos y gases) empleada para el análisis de los productos de reacción, se han utilizados los siguientes productos comerciales procedentes de las firmas indicadas:

- Acetonitrilo calidad HPLC (C_2H_3N). SCHARLAU.
- Aire puro (20.4 - 21.4 % v/v de O_2). Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar, y con una pureza superior al 99.95 %. PRAXAIR.
- Helio. Envasado en botellas de acero a presión de 200 bar y con una pureza superior al 99.99 %. PRAXAIR.
- Hidrógeno. Envasado en botellas de acero a una presión de 190 bar y con una pureza superior al 99.99 %. PRAXAIR.
- Nitrógeno. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar. PRAXAIR.

4.2. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La identificación de las fases cristalinas y la determinación de la cristalinidad de las muestras se realizó por difracción de rayos X. Para ello se utilizó un difractómetro en polvo SIEMENS, modelo SIEMENS-D501, provisto de un contador de centelleo con una radiación $\text{CuK}\alpha_1$ y un monocromador. La potencia utilizada es de 30mA y 40kV. El tratamiento de datos se ha realizado con el programa DIFRACCT-AT de SIEMENS.

Las condiciones en que se obtuvieron los espectros de difracción fueron:

- Tamaño de paso: 0.1°
- Tiempo de contaje por paso: 1 s
- Intervalo de barrido: 5°-50°
- Duración del análisis: 7.5 min

En las siguientes figuras (figuras 4-1 a 4-3) se presentan, a modo de ejemplo, los difractogramas pertenecientes a las principales fases cristalinas que han aparecido a lo largo de la investigación. A la hora de interpretar estos espectros se debe tener en cuenta que en las zeolitas al disminuir la relación molar silicio/aluminio aumenta la intensidad de los picos del difractograma mientras que la presencia de potasio lo atenúa (Külh, 1987).

El modo de cuantificar la cristalinidad de las muestras sintetizadas se indica en el apéndice 9.1.1.

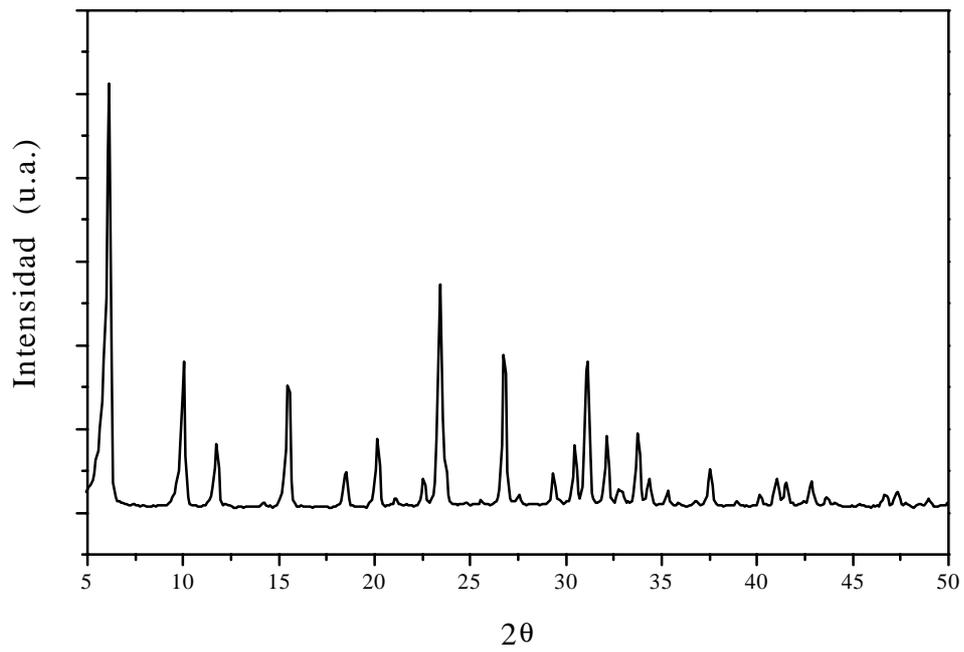


Figura 4-1. Difractograma de rayos X de la zeolita X con estructura FAU.

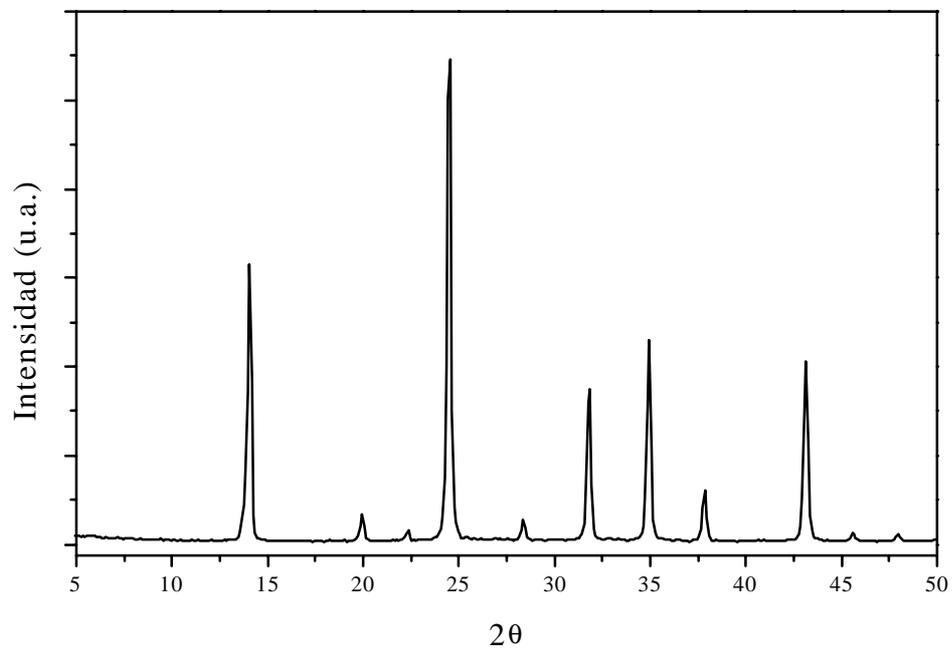


Figura 4-2. Difractograma de rayos X de la hidroxisodalita.

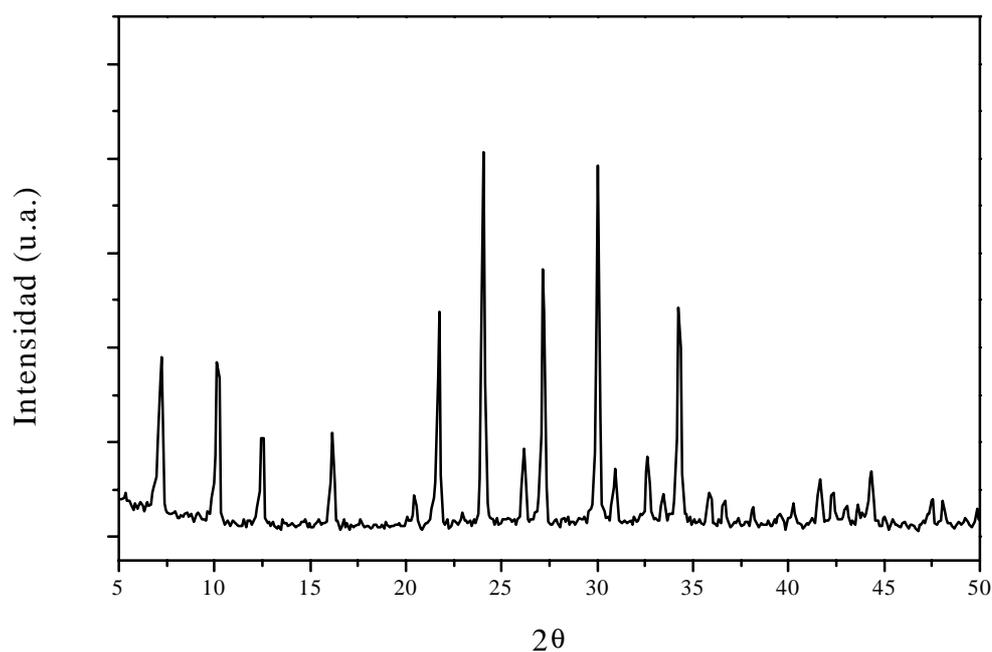


Fig. 4.3. Diffractograma de rayos X de zeolita A.

4.2.2. Espectroscopía infrarroja

La técnica de espectroscopía infrarroja se empleó con el fin de caracterizar la estructura y presencia de determinados compuestos en las zeolitas sintetizadas, intercambiadas o impregnadas. Las medidas se realizaron en un aparato Nicolet 510P, y las muestras se prepararon por dilución en bromuro potásico al 1% en peso. En la realización de las medidas, se empleó una resolución de 2 cm^{-1} y se realizaron 64 barridos por espectro.

A modo de ejemplo se representa en la figura 4-4 el espectro infrarrojo de zeolita X sintetizada.

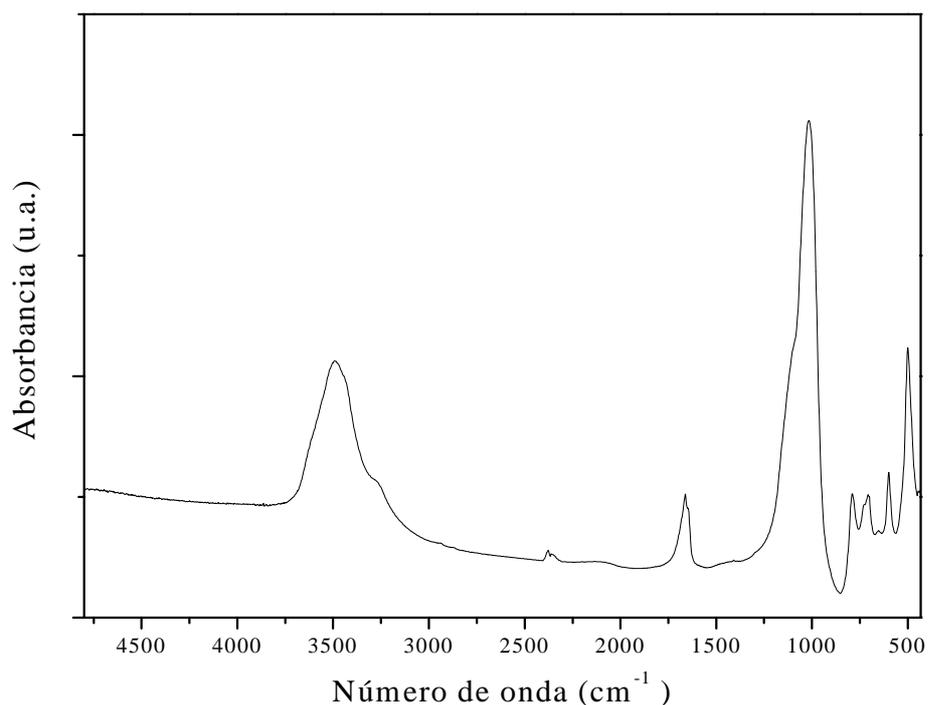


Fig. 4.4. Espectro infrarrojo de una zeolita X.

4.2.3. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) se ha utilizado para la determinación de la composición química de las diferentes zeolitas. El análisis se ha realizado en el Centro de Investigación de CEPESA (Torrejón de Ardoz) con un equipo PHILIPS PW 1480.

4.2.4. Resonancia Magnética Nuclear de ²⁷Al y ²⁹Si

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ²⁷Al y ²⁹Si en estado sólido se llevaron a cabo en el Servicio de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad Complutense de Madrid en un espectrómetro modelo VARIAN VXR-300.

En diferentes ambientes químicos, el mismo tipo de núcleo sufre un ligero apantallamiento respecto al campo magnético aplicado que depende de la distribución

electrónica que le rodea. Para un campo externo constante existen diferentes factores de apantallamiento que provocan en el núcleo frecuencias de resonancia ligeramente distintas. Estas frecuencias de resonancia son las que se denominan desplazamientos químicos (δ) y se miden en Hz o ppm.

Las medidas de resonancia magnética nuclear de alta resolución de ^{27}Al se llevaron a cabo con el fin de determinar el grado de incorporación del aluminio a la estructura de la zeolita. Los análisis se realizaron en las siguientes condiciones:

Frecuencia del núcleo:	78.14 MHz
Velocidad de giro:	4000 cps
Tiempo entre dos acumulaciones:	5 s
Número de acumulaciones:	400
Temperatura:	temperatura ambiente
Referencia:	Disolución acuosa de nitrato de aluminio hexahidratado (0 ppm)

En la figura 4-5 se recoge, a modo de ejemplo, el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al de una zeolita X sintetizada.

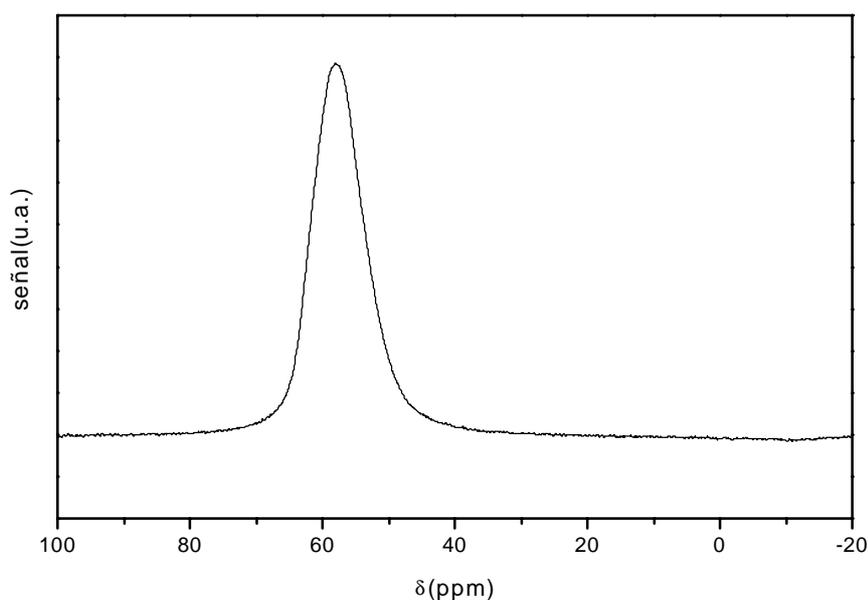


Figura 4-5. Espectro de RMN de ^{27}Al de un zeolita X.

El espectro de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al muestra un pico a 54 ppm correspondiente a aluminio tetracoordinado y en consecuencia incorporado a la estructura. No aparece el pico de aluminio hexacoordinado, aluminio extrarred, que se encuentra a 0 ppm (Irwin y col., 1988).

Las medidas de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si se llevaron a cabo con el fin de determinar los diferentes entornos químicos que rodean a los átomos de silicio en su segunda esfera de coordinación. Los análisis se realizaron en las siguientes condiciones:

Frecuencia del núcleo:	59.57 MHz
Velocidad de giro:	4000 cps
Tiempo entre dos acumulaciones:	5 s.
Número de acumulaciones:	2000
Temperatura:	temperatura ambiente
Referencia:	Trimetilsilano (TMS, 0 ppm)

La posición de los picos se relaciona con la presencia de distintas especies de silicio en el material. La denominación $Q^n(m\text{Al})$ describe los ambientes presentes en la segunda esfera de coordinación de un átomo de silicio, de manera que el superíndice n indica el número de átomos tetraédricos a los que se encuentra unido, siendo los restantes hasta cubrir el número de coordinación, átomos de cationes que compensan las cargas negativas de la red; el índice m indica el número de silicios reemplazados por aluminio. Así, el término $Q^4(2\text{Al})$ designa la siguiente disposición en la esfera de coordinación del silicio (figura 4-6):

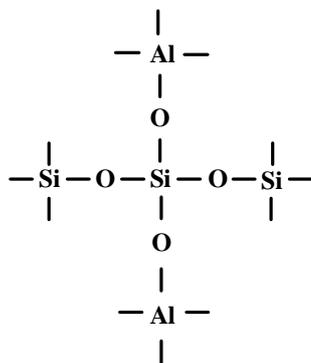


Figura 4-6. Esfera de coordinación del Si $Q^4(2Al)$.

Mientras que $Q^3(1Al)$ representaría en cambio el siguiente entorno químico (figura 4-7):

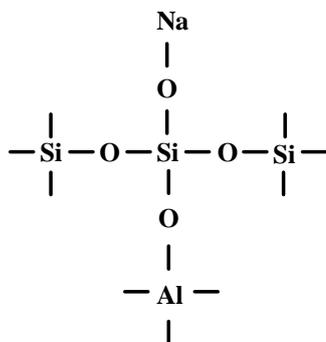


Figura 4-7. Esfera de coordinación del Si $Q^3(1Al)$.

En la figura 4-8 aparecen los diferentes entornos químicos que se designan con la nomenclatura $Q^4(mAl)$.

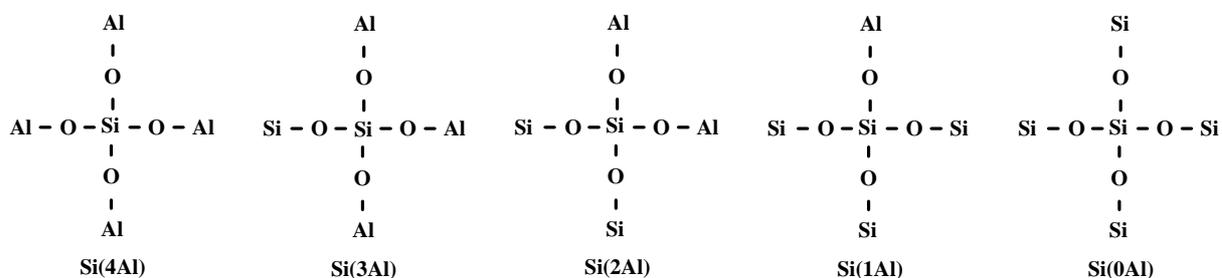


Figura 4-8. Tipos de $Q^4(mAl)$ en silicio tetracoordinado.

La posición de los picos cambia a menores frecuencias cuando se aumenta el número de enlaces SiOT (T=Silicio ó Aluminio) y a mayores frecuencias cuando el silicio es sustituido por aluminio en la segunda esfera de coordinación de un silicio central. Así, la posición $Q^4(0Al)$ se sitúa alrededor de -110 ppm, pero al aumentar el grado de sustitución de silicio por aluminio puede llegar hasta valores de -80 ppm para $Q^4(4Al)$ (figura 4-9). Así mismo, la amplitud de las señales proporciona adicionalmente una idea sobre la diversidad de ángulos de enlace existentes en el catalizador (Lippmaa, 1980 y 1981).

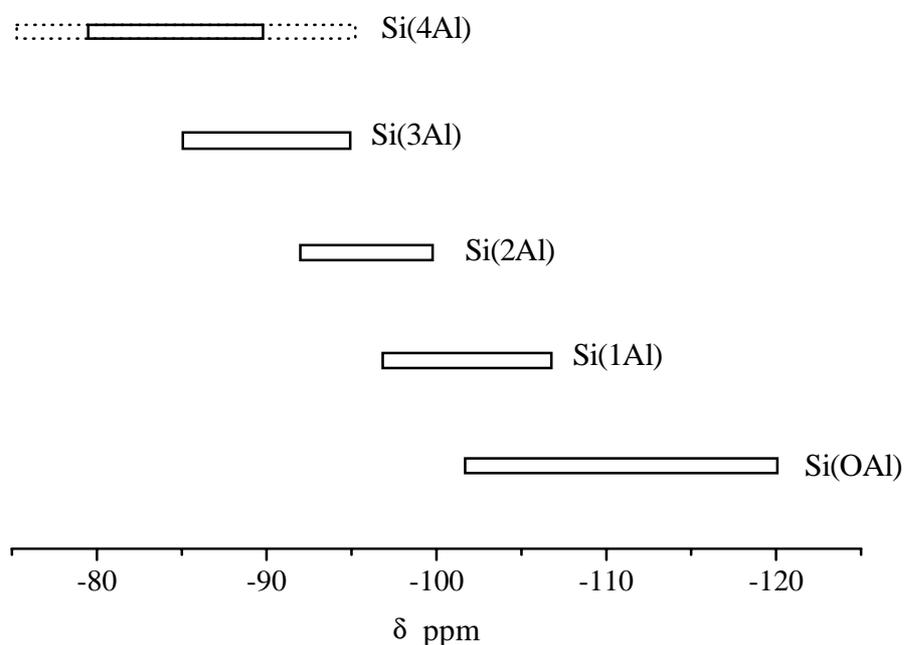


Figura 4-9. Intervalos de aparición de los desplazamientos químicos (δ) del ^{29}Si en los $Q^4(mAl)$.

Dado que los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) son correctamente interpretados en término de las diferentes unidades $Q^p(mAl)$, la relación atómica de silicio y aluminio tetraédrico en la estructura puede calcularse desde el área de los picos según la ecuación 4-1:

$$\left(\frac{Si}{Al} \right) = \frac{\sum_{m=0}^n A_{n,m}}{\sum_{m=0}^n \binom{m}{n} A_{m,n}} \quad [\text{Ec. 4-1}]$$

En la figura 4-10 se presenta el espectro RMN de ^{29}Si correspondiente a una zeolita X sódica sintetizada, en el que se han indicado los distintos tipos de enlaces de silicio tetracoordinado.

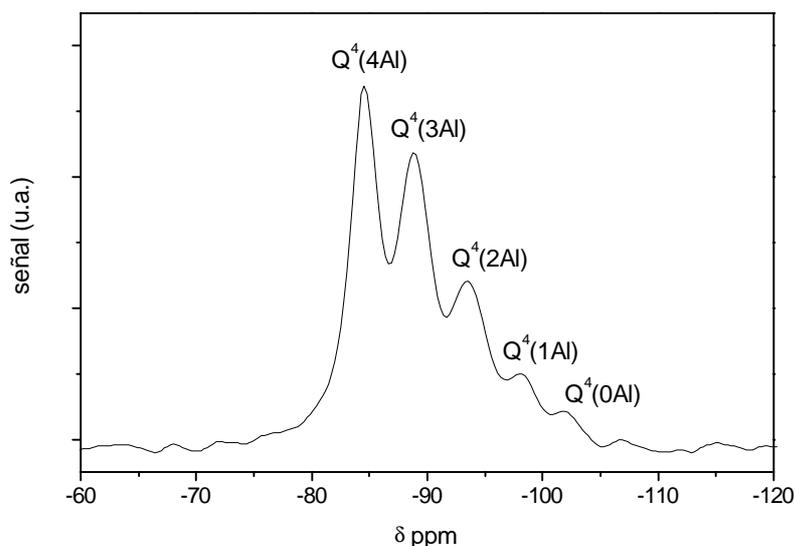


Figura 4-10 Espectro de RMN de ^{29}Si de una zeolita sódica con relación molar Si/Al de 1.4.

4.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión (SEM y TEM)

La microscopía electrónica se ha utilizado para obtener información acerca de la morfología, distribución de tamaño de los cristales y composición de las muestras sintetizadas.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó en un microscopio de barrido JEOL, modelo JSM-6400. Las microfotografías se obtuvieron mediante un detector de electrones secundarios del tipo Everhart-Hornley con una corriente de emisión de $250 \mu\text{A}$ producidos por filamentos de wolframio y un potencial acelerador de 20 kV. Las muestras se preparan dispersando una pequeña porción del material a

observar en acetona, situándose en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos. Posteriormente, se dispersan unas gotas de la mezcla sobre un portamuestras de latón y se secan durante 10 minutos. Debido a la baja conductividad eléctrica de las muestras, se someten a un proceso de metalización con baño de oro, utilizándose un metalizador BALZERS SCD004 Sputter Coater, durante 3 minutos con una corriente de 20mA y una presión de 0,08 mbar.

A modo de ejemplo se representa en la figura 4-11 la microfotografía de barrido (SEM) de una de las zeolitas X sintetizadas.

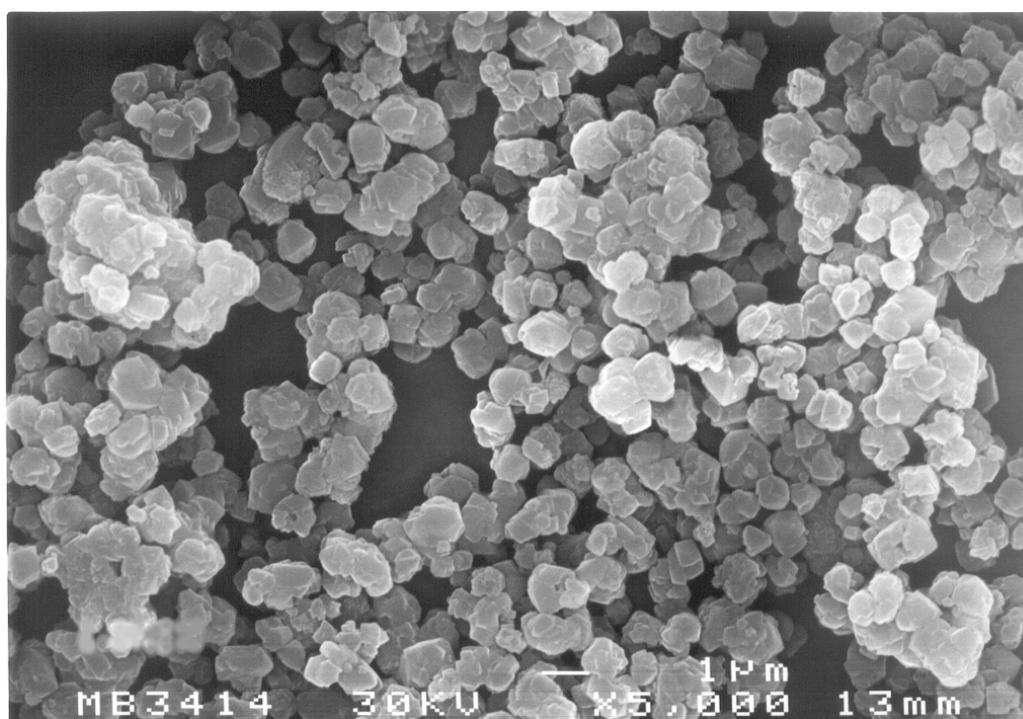


Figura 4-11. **Microfotografía de barrido (SEM) de una zeolita X sintetizada.**

Algunas muestras seleccionadas se analizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un microscopio JEOL, modelo JEM 2000 FX, dotado de un filamento de wolframio con una intensidad de 100 μ A y con una tensión aceleradora de 200 kV. La preparación de las muestras tuvo lugar por dispersión en acetona, agitación en baño de ultrasonidos, y depósito sobre una rejilla de carbón. Tras un periodo de secado, se introdujeron directamente en el microscopio.

4.2.6. Adsorción de N₂ a 77K

La determinación de la superficie específica de las zeolitas sintetizadas se realizó a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno (N₂) en un equipo MICROMERITICS ASAP-2000.

El método Brunauer-Emmett-Teller de estimación de la superficie específica (Brunauer y col, 1938) se basa en el cálculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso de nitrógeno, adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la pared del sólido con una única capa. Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se llevaron a cabo a la temperatura del nitrógeno líquido (77K).

La ecuación BET se suele aplicar en su forma lineal, siendo ésta:

$$\frac{p}{n^a(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C-1)}{n_m^a C} \frac{p}{p^0} \quad [\text{Ec. 4-2}]$$

donde :

- n^a es la cantidad de moléculas adsorbidas a la presión relativa p/p^0 .
- n_m^a es la capacidad de la monocapa (cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie del sólido con una monocapa completa de moléculas del mismo).
- C es una constante relacionada exponencialmente con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida.

Esta ecuación se suele aplicar entre presiones relativas de 0,05 y 0,30, zona en la que la isoterma es lineal, condición necesaria para aplicar esta ecuación. Para calcular la superficie específica se necesita conocer el área media que ocupa el adsorbato sobre la superficie del sólido (a_m), en este caso para el N₂ es de 0,162 nm² a 77K. Con esto:

$$A_S (BET) = n_m^a \cdot N_A \cdot a_m$$

$$a_S (BET) = A_S (BET)/m$$

donde $A_S (BET)$ y $a_S (BET)$ son las áreas superficiales total y específica del adsorbente, respectivamente, m es la masa del mismo y N_A es el número de Avogadro.

A modo de ejemplo se representa en la figura 4-12 la isoterma de adsorción de una zeolita X sintetizada.

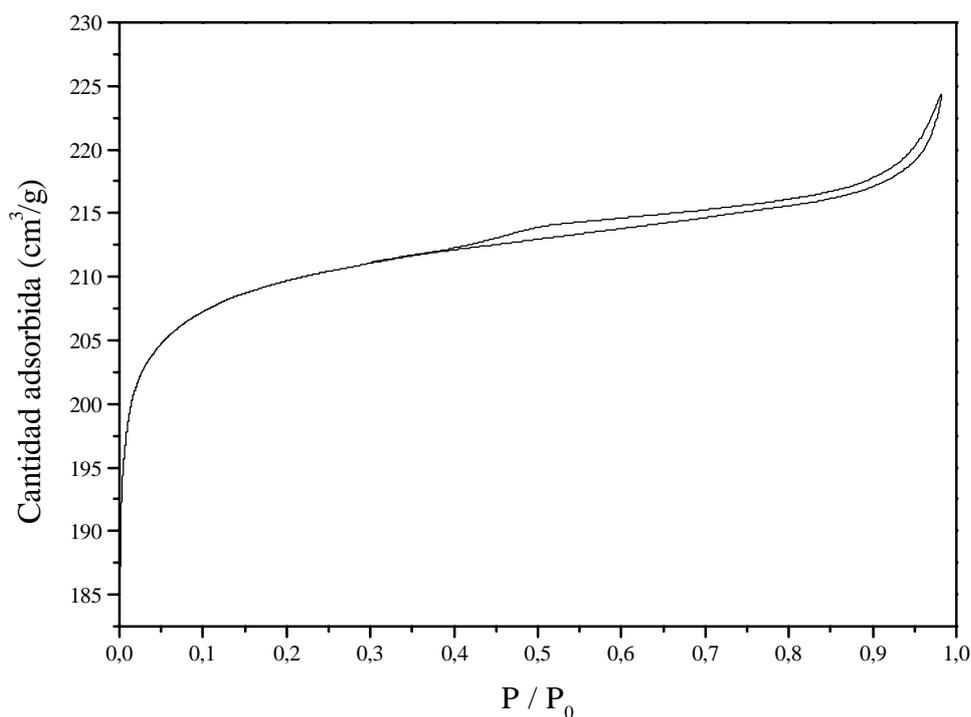


Figura 4-12. Isotherma de adsorción de una zeolita X sintetizada.

4.2.7. Análisis Termogravimétrico

La termogravimetría es un análisis térmico que informa sobre la evolución del peso de una muestra sólida de forma continua y cuantitativa, mientras la temperatura varía o se mantiene constante de forma controlada.

Para los análisis termogravimétricos se ha empleado una termobalanza EXSTAR 6000 de Seiko Instruments Inc. con el módulo TG/DTA 6200. El módulo TG/DTA 6200 está constituido por una microbalanza con un intervalo de medida de

0.1-200 mg y un horno (200H) con sistema para el control de la rampa de temperatura en el intervalo 0.01-200 °C/min y medida desde temperatura ambiente a 1100°C. Para la recogida y el tratamiento de los datos se dispone de un ordenador con el programa TG/DTA Measurement&Analysis correspondiente al paquete informático EXSTAR6000 de SEIKO.

Los análisis se realizaron en atmósfera inerte con un caudal de helio de 30mL/min y una rampa de temperatura de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 500°C.

A modo de ejemplo se representa en la figura 4-13 la termogravimetría de una zeolita X sintetizada. La curva derivada nos da información del intervalo de temperatura a la cual se ha producido la pérdida de peso.

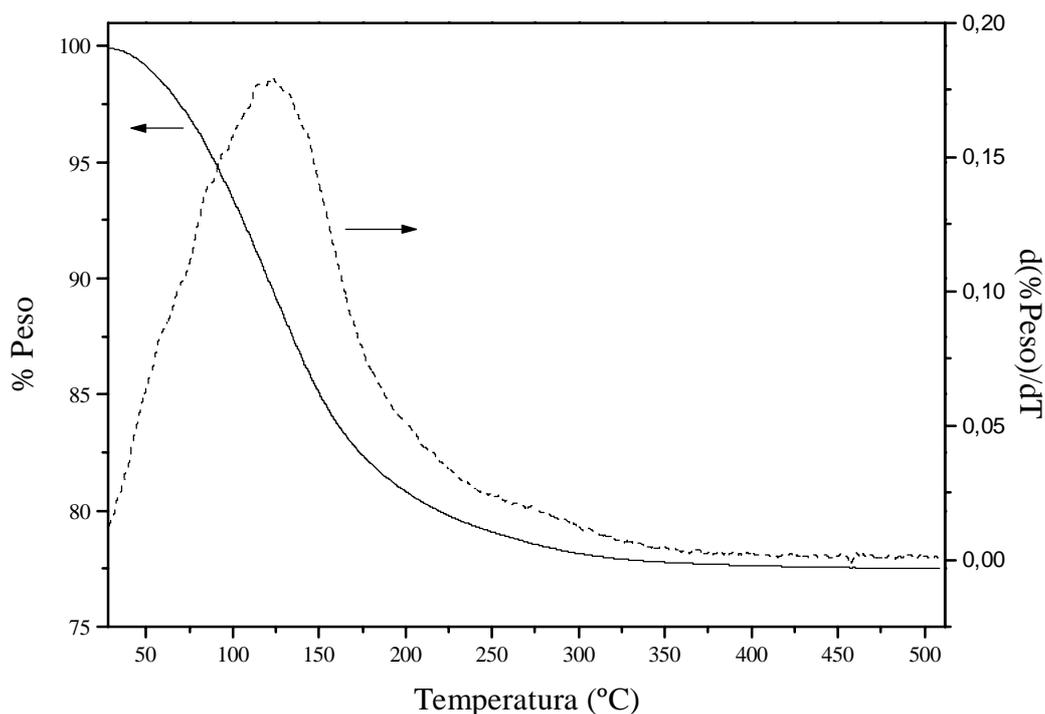


Figura 4-13. Análisis termogravimétrico de una zeolita X sintetizada.

4.2.8. Desorción térmica programada (DTP)

La desorción térmica programada permite determinar el número, tipo y fuerza de los centros activos presentes en la superficie de un catalizador por medida de la cantidad de gas desorbido a diferentes temperaturas. En esta técnica, después de desgasificar la muestra, se hace pasar una corriente de un determinado gas que interacciona con los centros activos. La desorción térmica programada se inicia elevando la temperatura linealmente con el tiempo, de forma que las moléculas que se van desorbiendo se incorporan a la corriente de gas inerte y son conducidas al detector que mide la concentración de gas.

En esta investigación se ha empleado esta técnica para caracterizar los centros básicos de las zeolitas utilizándose dióxido de carbono (CO_2) como molécula sonda, por su carácter de ácido débil.

Para realizar los análisis se empleó un TPD/TPR 2900 Analyzer de Micromeritics. El equipo consta de sistemas de control de la temperatura del horno, rampas de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 250°C , de la temperatura de las líneas de gases, del detector de conductividad térmica y de las válvulas. También dispone de medidores de flujo y de presión en el panel de control.

En primer lugar se llevó a cabo la desgasificación de las muestras para producir posteriormente la saturación con la molécula sonda (CO_2). Antes de realizar la desorción térmica programada se llevó a cabo una etapa previa de desorción física. Las condiciones empleadas en la realización de los análisis se detallan en las tablas 4-1 y 4-2.

Tabla 4-1

<i>PROGRAMAS DE TEMPERATURA</i>			
	Desgasificación	Saturación	Desorción Física
Gas	He	CO ₂	He
T₀(°C)	25	100	100
Rampa (°C/min)	10	Isoterma	Isoterma
T_f(°C)	500	100	100
Tiempo (min)	30	60	120

Tabla 4.2

<i>CONDICIONES DE DESORCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA (DTP) PROGRAMA DE TEMPERATURA</i>					
	Gas	T₀ (°C)	Rampa (°C/min)	T₁ (°C)	t₁ (min)
Desorción química	He	100	10	500	30

4.3. PROCEDIMIENTO

4.3.1. Síntesis de zeolita X

El procedimiento utilizado para la preparación de la zeolita X de baja relación molar silicio/aluminio que se describe a continuación se llevó a cabo siguiendo la secuencia que se esquematiza en la figura 4-14.

Se introduce el agua Milli Q en el reactor, que se encuentra a temperatura ambiente, y se disuelve la fuente de aluminio (aluminato sódico). A continuación se añaden los hidróxidos sódico y potásico, y cuando se han disuelto totalmente, se adiciona lentamente la fuente de silicio (silicato sódico neutro) formándose un gel blanco que se mantiene en agitación constante y vigorosa durante 5 minutos.

El reactor con el gel se introduce en un baño de aceite de silicona o en un horno de microondas descrito en el apartado (3.4) y se deja a una temperatura determinada durante un cierto periodo de tiempo (periodo de envejecimiento). Concluido este periodo, se aumenta la temperatura del baño hasta la temperatura deseada y se mantiene durante el tiempo de reacción.

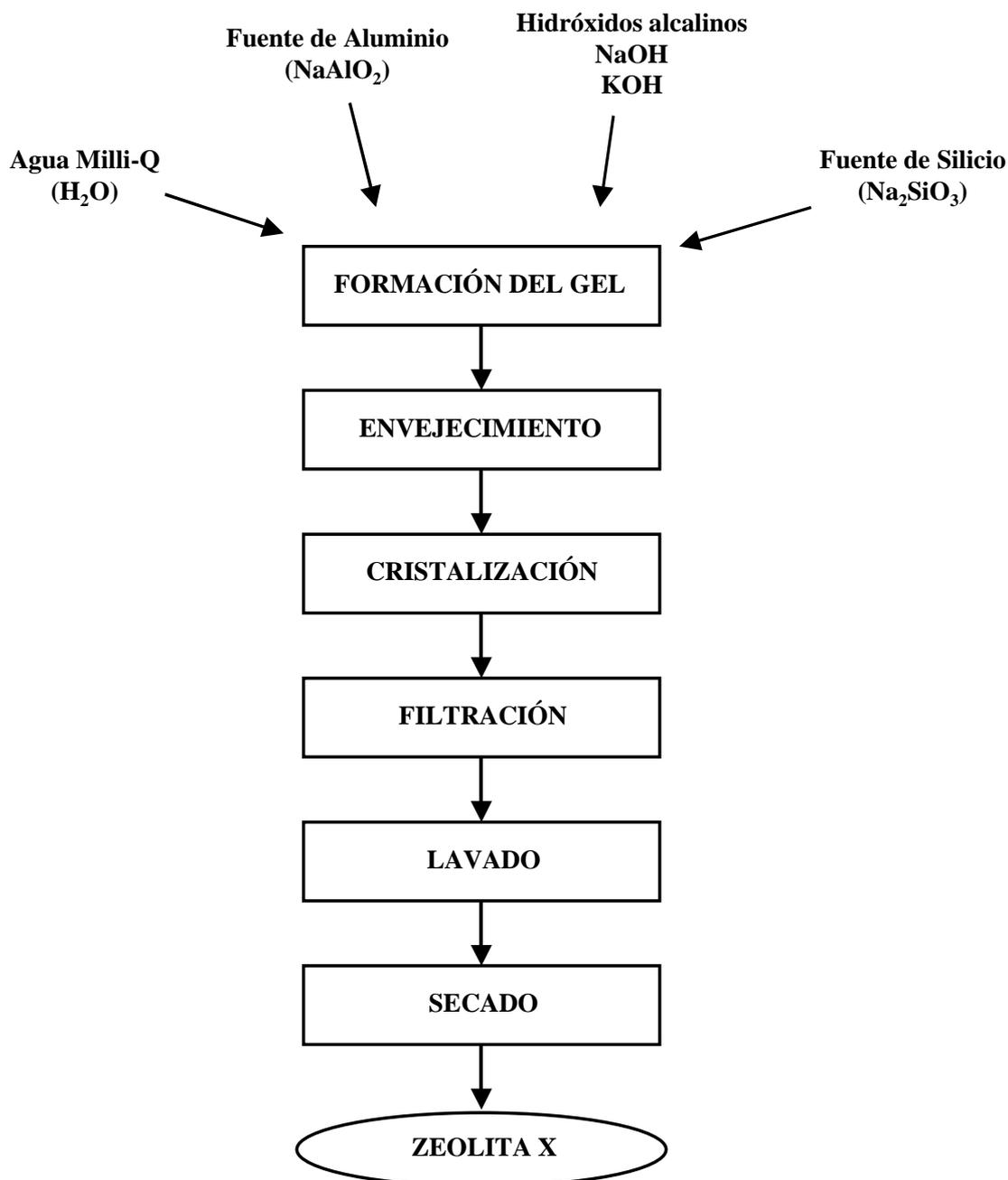


Figura 4-14. Secuencia de etapas en la síntesis de zeolita X.

A intervalos de tiempo fijos, mediante el dispositivo de toma de muestra, descrito en el apartado 3.1, se extrae una muestra de volumen no superior a 30 ml, que

se recoge sobre una placa porosa donde se filtra a vacío, separándose el sólido de las aguas madres. Esta muestra se lava con una disolución 0,01N de hidróxido sódico y se seca en una estufa. Las muestras secadas se pulverizan y se clasifican para su posterior caracterización.

En el apéndice 9.1.1 se especifican los cálculos de un experimento completo, tomado a modo de ejemplo.

4.3.2. Intercambio iónico de la zeolita X

Para el intercambio iónico convencional y en microondas se utilizaron disoluciones acuosas de los correspondientes cloruros del catión a intercambiar (NaCl, KCl ó CsCl). Una vez preparada la disolución se añade sobre la zeolita que se quiere intercambiar.

En el intercambio iónico convencional la suspensión se calienta en un reactor de vidrio a presión atmosférica y se mantiene en agitación durante todo el intercambio. El intercambio iónico en microondas se realiza sin agitación y a presión autógena en los reactores esquematizados en la figura 3-5.

En ambos métodos, una vez finalizado el intercambio se lava la zeolita hasta ausencia de cloruros para evitar que parte de la sal del intercambio quede impregnada en la estructura. La zeolita lavada se seca en una estufa y posteriormente se pulveriza y se clasifica para su posterior caracterización.

En el Apéndice 9.2 se especifican los cálculos de un intercambio tomado a modo de ejemplo.

4.3.3. Impregnación sobre zeolita X

La impregnación se realizó a humedad incipiente, es decir, disolviendo el hidróxido correspondiente en la mínima cantidad de agua necesaria para conseguir mojar completamente toda la masa de zeolita que se quiere impregnar. Dicha disolución se añade sobre la zeolita con agitación y posteriormente se seca en una estufa y se clasifica para su posterior caracterización.

En el apéndice 9.3 se especifican los cálculos de una impregnación tomada como ejemplo.

4.3.4. Ensayo catalítico: Alquilación de tolueno con metanol

Las condiciones de la reacción de alquilación de tolueno con metanol fueron las siguientes:

- Temperatura de reacción:	425 °C
- Presión de reacción:	Atmosférica
- Tolueno / metanol:	5 (molar)
- Nitrógeno / (Tolueno+metanol):	5 (molar)
- Masa de catalizador:	266 mg
- Velocidad espacial:	25 g·h·mol ⁻¹

Se carga el reactor con el catalizador y se montan las líneas de alimentación de reactivos y gases. Posteriormente, se ajusta el caudal de nitrógeno y se comprueba que no hay fugas en el sistema. Antes de la reacción, se mantiene el catalizador 1 hora a 500°C en corriente de nitrógeno para eliminar el agua y el dióxido de carbono que pudiera tener adsorbido. Después de esta etapa de desgasificación, se lleva el sistema a la temperatura de reacción (425°C) para comenzar la alimentación de los reaccionantes con la bomba de jeringa.

El análisis de los productos obtenidos se realizó por cromatografía de gases (ver Apéndice 9.5.1). En la figura 4-15 se muestra la distribución de productos de la alquilación de tolueno con metanol:

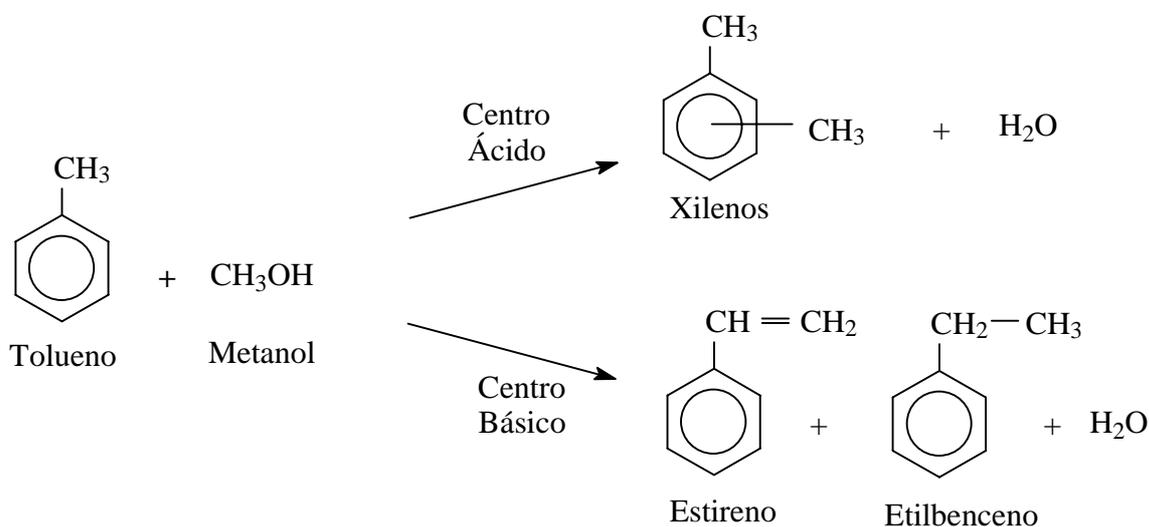


Figura 4-15. Distribución de productos en la alquilación de tolueno con metanol.

4.3.5. Reacciones en fase líquida

a) Reacción de condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo: Para la reacción de condensación se emplearon las siguientes condiciones de reacción (Corma, 1990):

- Temperatura de reacción: 140 °C
- Presión de reacción: Atmosférica
- Atmósfera de reacción: Inerte (nitrógeno)
- Benzaldehído / cianoacetato de etilo: 1 (molar)
- Masa de catalizador: 1% en peso de los reactivos

Una vez hecho el montaje de la instalación experimental, se calienta el baño de silicona hasta la temperatura que permita alcanzar la temperatura de reacción en el matraz. Cuando se alcance esta temperatura, se conecta la corriente de nitrógeno para

desplazar el oxígeno y se añaden los reactivos y el catalizador. La agitación y el burbujeo de nitrógeno se mantiene durante todo el experimento, realizándose la toma de muestra cada cierto tiempo.

En la figura 4-16 se muestra la distribución de productos de la condensación entre benzaldehído y cianoacetato de etilo.

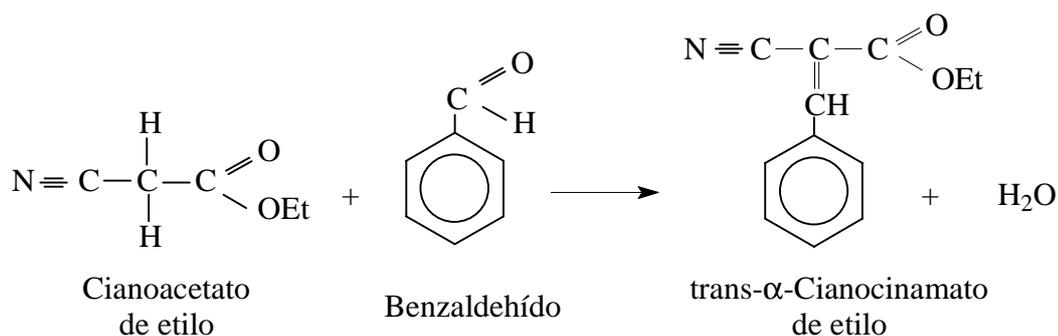


Figura 4-16. Distribución de productos en la condensación de benzaldehído con cianoacetato de etilo.

b) Reacción de alquilación de fenol: Para estas reacciones de alquilación en fase líquida se fijaron las siguientes condiciones de reacción:

- Masa de disolvente (sulfóxido de dimetilo): 50 g
- Masa reactivos (Fenol+Agente alquilante): 5 g

El procedimiento es similar al descrito anteriormente para la reacción de condensación entre benzaldehído y cianoacetato de etilo. En la alquilación del fenol se estudió la influencia de distintas variables como la temperatura de reacción, el agente alquilante, la relación molar agente alquilante a fenol, etc.

En la figura 4-17 se muestra la distribución de productos de la alquilación de fenol.

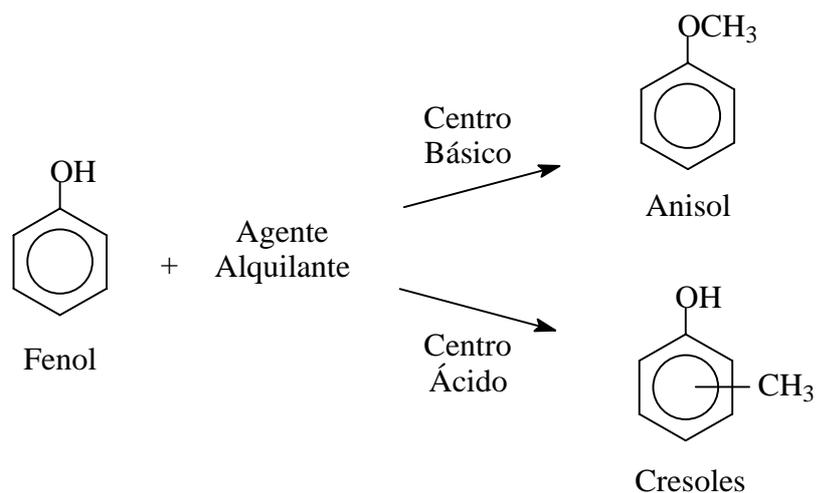


Figura 4-17. Distribución de productos en la alquilación de fenol.

Las muestras tomadas en las reacciones en fase líquida, se analizaron en un cromatógrafo de líquidos VARIAN modelo HPLC 9050 que lleva conectado un detector de UV-visible. En el apéndice 9.5.2 se detallan las condiciones de realización de los análisis.

5. RESULTADOS **EXPERIMENTALES**

5.1. PREPARACIÓN DE MATERIALES

5.1.1. Síntesis

En la presentación de los resultados experimentales obtenidos en la síntesis de zeolita X y en su discusión se utilizarán los siguientes conceptos:

- Relación sílice-alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$): razón existente entre los moles de sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) presentes en el gel de síntesis.

- Relación óxidos alcalinos-sílice $((\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2)$: razón existente entre los moles de óxidos de sodio y potasio $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ y los moles de sílice (SiO_2) presentes en el gel de síntesis.
- Relación agua-óxidos alcalinos $(\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}))$: razón existente entre los moles de agua (H_2O) y los moles de óxidos de sodio y potasio $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ presentes en el gel de síntesis.
- Relación óxido de sodio-óxidos alcalinos $(\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}))$: razón existente entre los moles de óxido de sodio (Na_2O) y los moles de óxidos de sodio y potasio $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ presentes en el gel de síntesis.
- Periodo de envejecimiento, t_e , es el tiempo transcurrido entre la preparación del gel de síntesis y el comienzo de la cristalización.
- Periodo de nucleación, t_n , se ha tomado como el tiempo transcurrido hasta obtener zeolita con una cristalinidad del 5%.
- Periodo de crecimiento, t_c , es el tiempo de cristalización transcurrido entre el final de la nucleación (t_n) y el correspondiente a la máxima cristalinidad.
- Periodo de cristalización, t_R , es el tiempo total de cristalización, suma de los periodos de nucleación y crecimiento ($t_R = t_n + t_c$).
- Grado de cristalinidad, X_c , es el contenido relativo de zeolita en la fase sólida.

Para el estudio de las síntesis realizadas en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (tablas 5-1 a 5-4) se utilizó un gel de partida cuya composición se seleccionó de un trabajo previo realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid (Costa, 1980).

Para estudiar la influencia de algunas variables de síntesis de la zeolita X de baja relación molar silicio/aluminio en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ se varió la composición del gel inicial en los valores extremos de los intervalos recomendados en bibliografía (Külh, 1987 y Robson, 1988). Así, para valores de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ de 0.77 y 0.80, las relaciones molares que definen la basicidad del medio $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ se variaron en el intervalo 3.25-3.75 y 17-20, respectivamente. En estos intervalos la proporción de $(\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}))/((\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2)$ se mantiene constante e igual a 5.3, siendo

los valores de basicidad resultante (concentración de iones OH^-) de 5.6M y 6.5M en ambos extremos (tablas 5-5 a 5-22).

En ambos sistemas ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$) las condiciones de síntesis utilizadas, se seleccionaron de trabajos previos del departamento (Uguina, 1979; Costa, 1980) y de otros trabajos sobre síntesis de zeolitas X de baja relación molar silicio/aluminio (Kühl, 1987, Robson, 1988).

Los diferentes experimentos de síntesis de zeolita X se nombraron con el símbolo del catión o cationes utilizados en el medio de síntesis seguido de la Z y del número de experimento en ese sistema de síntesis. Por ejemplo, el quinto experimento en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ se nombrará como NaKZ5, sin embargo, si el sistema es $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ se nombrará NaZ5.

Estudio de la etapa de lavado

Para estudiar la cantidad de hidróxidos que puede quedar impregnada en la zeolita durante la síntesis y como afecta a las propiedades estructurales y catalíticas, se ha llevado a cabo el estudio de la etapa de lavado en la síntesis. En este estudio, después de la síntesis, la zeolita se lavó varias veces con 100 mL de disolución 0.01N de NaOH, para evitar que la zeolita se protonase. Después de cada lavado se tomó una muestra para caracterizar su composición y estructura y determinar su actividad catalítica en la reacción de metilación de tolueno con metanol. Los resultados obtenidos vienen comentados en el apartado 6.1.5 de la discusión de resultados.

5.1.2. Intercambio iónico

En las tablas 5-23 a 5-50 aparecen los diferentes intercambios iónicos realizados en el presente trabajo, indicándose las condiciones en que se han realizado y algunas de las características del producto obtenido.

Los diferentes métodos empleados en los intercambios fueron realizados con calefacción convencional y son los que se describen a continuación:

- Método 1: 3 intercambios de 24 h y 1 intercambio de 96 h a temperatura 20°C con una disolución 0.05M del cloruro del metal correspondiente y con una relación de 50 mL de disolución por gramo de zeolita (Davis, 1989).
- Método 2: 2 intercambios de 24 h a 60°C con una disolución 0.5M del cloruro del metal correspondiente y con una relación de 10 mL de disolución por gramo de zeolita (Yagi, 1994).
- Método 3: Este método solo se ha empleado en el intercambio por cesio y es igual al anterior pero utilizando una disolución de acetato de cesio 0.4M. (Yagi, 1994).

Después de cada intercambio se filtra la suspensión y se añade disolución fresca de la sal correspondiente, realizándose después del último intercambio un lavado hasta ausencia de cloruros.

El grado de intercambio se va a expresar según las siguientes expresiones:

$$\%K \text{ intercambiado} = \frac{K \text{ final} - K \text{ inicial}}{Na \text{ Inicial}} 100 \quad [5-1]$$

$$\%Cs \text{ intercambiado} = \frac{Cs \text{ final}}{(Na + K) \text{ inicial}} 100 \quad [5-2]$$

Estos valores iniciales se refieren a los cationes sodio y/o potasio de la estructura que pueden ser intercambiados sin tener en cuenta el posible exceso de estos cationes que tuviera la zeolita procedente de la síntesis.

La nomenclatura empleada para denominar las zeolitas intercambiadas es la siguiente: el nombre del catión de intercambio seguido del número del método empleado, a continuación y separado por un guión el nombre de la zeolita de partida. Por ejemplo, la zeolita Cs2-NaZ1 se refiere al intercambio por Cs⁺ con el método 2 sobre la zeolita NaZ1.

En las tablas 5-23 a 5-28 se resumen las condiciones en que se llevaron a cabo los intercambios con Cs^+ realizados sobre zeolitas con estructura FAU de diferente relación molar silicio/aluminio.

Intercambio iónico de zeolita X en forma sódica utilizando diferentes tipos de calefacción.

En el estudio del intercambio iónico empleando diferente tipo de calefacción (tabla 5-29 a tabla 5-50) se utilizó zeolita X en forma sódica, con una relación molar silicio/aluminio de 1.4 y de alto grado de cristalinidad, cuya fórmula de la celda unidad en base anhidra es $\text{Na}_{80}(\text{SiO}_2)_{111}(\text{AlO}_2)_{81}(\text{NaZ2})$ (tablas 5-2). Estas zeolitas se sometieron previamente a una etapa de calcinación a 500°C para homogeneizar y activar por igual todos los materiales debido a que se realizaron en distintas tandas.

Las condiciones empleadas en los intercambios en disolución fueron las del método 2, variando el tiempo de intercambio, y las zeolitas resultantes se lavaron hasta ausencia de cloruros, con disolución del hidróxido sódico 0.01N, para evitar la protonación. Cuando el intercambio se realizó en condiciones próximas a humedad incipiente, es decir, con la misma cantidad de cloruro que en la serie anterior pero en la mínima cantidad de agua necesaria para disolverlo, se empleó la misma temperatura y también se lavaron hasta ausencia de cloruros con disolución de hidróxido sódico 0.01N.

En estos experimentos se ha empleado la nomenclatura siguiente: el símbolo del catión de intercambio (K o Cs) seguido del tiempo de intercambio, a continuación y separado por un guión aparece *NaZ* que indica zeolita de sodio y finalmente, también separado por un guión se indica con una *d* si el intercambio ha sido en disolución o con *hi* si ha sido a humedad incipiente. Si va seguido de μ significa que el intercambio se ha realizado con calefacción por microondas. A modo de ejemplo, la zeolita nombrada K1-NaZ-hi μ es un intercambio con K^+ durante 1 minuto sobre zeolita sódica a humedad incipiente y con calefacción por microondas, si el nombre fuese K1-NaZ-hi sería el mismo intercambio pero por calefacción convencional.

En las tablas 5-29 a 5-39 se resumen las condiciones en que se llevaron a cabo los intercambios iónicos por K^+ , en disolución y a humedad incipiente con calefacción por microondas, y en las tablas 5-40 a 5-50 los intercambios iónicos por Cs^+ en las mismas condiciones y en disolución con calefacción convencional.

5.1.3. Impregnación

La impregnación se ha realizado con hidróxido de cesio monohidratado ($CsOH \cdot H_2O$) siguiendo el método de impregnación a humedad incipiente. Este método consiste en disolver el hidróxido correspondiente en la mínima cantidad de agua necesaria para conseguir mojar completamente toda la masa de zeolita que se quiere impregnar.

En el estudio de la impregnación sobre zeolitas con estructura FAU, de diferente relación molar silicio/aluminio (tablas 5-51 a 5-54), se ha empleado la cantidad de hidróxido de cesio necesaria para que la concentración de cesio en las zeolitas fuese aproximadamente del 10% en peso. La nomenclatura que se va a seguir para nombrar estas zeolitas es la siguiente: el nombre del catión del hidróxido correspondiente seguido de una I que indica la impregnación y separado por un guión el nombre de la zeolita. A modo de ejemplo de la nomenclatura, la zeolita CsI-NaZ1 indica que la zeolita NaZ1 se ha impregnado con hidróxido de cesio.

También se ha estudiado la influencia del contenido en cesio, así como la técnica de introducción del mismo, por impregnación en una sola etapa o mediante sucesivas impregnaciones del 10% en peso de cesio. Los resultados de este estudio vienen comentados en el apartado de discusión de resultados (apartado 6.3).

5.2. ENSAYO CATALÍTICO (ALQUILACIÓN DE TOLUENO CON METANOL)

En la interpretación de los resultados experimentales de la metilación de tolueno con metanol se van a utilizar las siguientes expresiones:

Rendimiento cadena lateral:

$$R_L = \frac{\text{moles de estireno y etilbenceno producidos}}{\text{moles de metanol alimentados}} \cdot 100 \quad [5-3]$$

- Rendimiento anillo aromático:

$$R_A = \frac{\text{moles de xilenos producidos}}{\text{moles de metanol alimentados}} \cdot 100 \quad [5-4]$$

- Relación de rendimientos:

$$R = \frac{R_L}{R_A} \quad [5-5]$$

Esta última relación da idea del carácter ácido-base de la zeolita, ya que cuando es inferior a la unidad indica que predomina la actividad ácida en la metilación de tolueno con metanol, mientras que si es superior a la unidad está predominando la actividad básica.

5.3. REACCIONES CON ZEOLITAS BÁSICAS

5.3.1. Condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo

En la interpretación de los resultados experimentales de la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo se va a emplear la siguiente expresión :

Rendimiento al producto de condensación:

$$R_K = \frac{\text{moles de trans-}\alpha\text{-cianocinamato de etilo}}{\text{moles de benzaldehído}} \cdot 100 \quad [5-6]$$

5.3.2. Alquilación de fenol

En la interpretación de los resultados experimentales de la metilación de fenol se van a utilizar las siguientes expresiones:

Conversión de fenol:

$$X_{fenol} = \frac{\text{moles de fenol reaccionados}}{\text{moles de fenol iniciales}} \cdot 100 \quad [5-7]$$

- Rendimiento a anisol:

$$R_{anisol} = \frac{\text{moles de anisol producidos}}{\text{moles de fenol iniciales}} \cdot 100 \quad [5-8]$$

- Selectividad a anisol:

$$S_{anisol} = \frac{\text{moles de anisol producidos}}{\text{moles de fenol reaccionados}} \cdot 100 \quad [5-9]$$

5.4. TABLAS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Todos los datos que aparecen en las tablas y que hacen referencia a las diferentes relaciones, o al contenido en un determinado elemento son en moles. La relación molar cationes alcalinos/aluminio aparece expresada como Cat.Alcal./Al. En la parte de caracterización, cuando en la zeolita no se ha realizado un análisis aparece expresado como —.

5.4.1. Síntesis

En las tablas siguientes vienen expresadas las composiciones del gel inicial y las condiciones en que se han realizado las diferentes síntesis, recogiendo la caracterización de la última muestra tomada en cada experimento. Cuando en el

apartado de tiempo de envejecimiento aparece *variable*, indica que el tiempo es uno de los parámetros de estudio en dicha síntesis.

Tabla 5-1

ZEOLITA : NaZ1						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL			CONDICIONES DE SINTESIS			
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3.44		ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN	
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	1.32		Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	39.8		24	20°C	100	
Na ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	1.0					
AGITACIÓN: 250 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹ Si RMN	Area BET (m ² /g)
Fases Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita X	1.39	30.3	0.0	1.05	1.42	860

Tabla 5-2

ZEOLITA : NaZ2						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL			CONDICIONES DE SINTESIS			
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3.44		ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN	
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	1.32		Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	39.8		24	50	100	
Na ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	1.0					
AGITACIÓN: 0 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹ Si RMN	Area BET (m ² /g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita X	1.41	29.2	0.0	1.0	1.37	916

Tabla 5-3

ZEOLITA : NaZ3						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3.44	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	1.32	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	39.8	3	70	100		
Na ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	1.0					
AGITACIÓN: 0 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹ Si RMN	Area BET (m ² /g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita X	1.38	29.6	0.0	0.99	—	579

Tabla 5-4

ZEOLITA : NaZ4						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	3.25	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	17	3	70	100		
Na ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	1.0					
AGITACIÓN: 0 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹ Si RMN	Area BET (m ² /g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita 4A Hidroxisodalita	1.05	38.0	0.0	1.27	—	—

Tabla 5-5

ZEOLITA : NaKZ1						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO₂/Al₂O₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na₂O+K₂O)/SiO₂	3.75	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H₂O/(Na₂O+K₂O)	20	24	20°C	100		
Na₂O/(Na₂O+K₂O)	0.80					
AGITACIÓN: 250 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹Si RMN	Area BET (m²/g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita X Hidroxisodalita	1.09	27.4	6.6	1.08	1.07	632

Tabla 5-6

ZEOLITA : NaKZ2						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO₂/Al₂O₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na₂O+K₂O)/SiO₂	3.75	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H₂O/(Na₂O+K₂O)	20	24	50	100		
Na₂O/(Na₂O+K₂O)	0.80					
AGITACIÓN: 0 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹Si RMN	Area BET (m²/g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita X	1.10	27.7	7.5	1.15	1.07	545

Tabla 5-7

ZEOLITA : NaKZ3						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	3.75	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	20	3	70	100		
Na ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	0.80					
AGITACIÓN: 0 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹ Si RMN	Area BET (m ² /g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita X	1.10	26.6	7.33	1.08	1.08	660

Tabla 5-8

ZEOLITA : NaKZ4						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	3.25	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	17	24	20°C	100		
Na ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	0.77					
AGITACIÓN: 250 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹ Si RMN	Area BET (m ² /g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita X Hidroxisodalita	1.07	28.4	6.1	1.08	1.06	485

Tabla 5-9

ZEOLITA : NaKZ5						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO₂/Al₂O₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na₂O+K₂O)/SiO₂	3.25	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H₂O/(Na₂O+K₂O)	17	24	50	100		
Na₂O/(Na₂O+K₂O)	0.77					
AGITACIÓN: 0 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹Si RMN	Area BET (m²/g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita X Hidroxisodalita	1.07	26.4	7.7	1.05	1.05	745

Tabla 5-10

ZEOLITA : NaKZ6						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO₂/Al₂O₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na₂O+K₂O)/SiO₂	3.25	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H₂O/(Na₂O+K₂O)	17	3	70	100		
Na₂O/(Na₂O+K₂O)	0.77					
AGITACIÓN: 0 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹Si RMN	Area BET (m²/g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita X Hidroxisodalita	1.07	29.3	7.51	1.22	1.07	418

Tabla 5-11

ZEOLITA : NaKZ7						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	3.25	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	17	3	70	100		
Na ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	0.70					
AGITACIÓN: 0 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹ Si RMN	Area BET (m ² /g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita X Hidroxisodalita	1.06	28.6	7.24	1.16	—	—

Tabla 5-12

ZEOLITA : NaKZ8						
OBSERVACIÓN: Se añadió ácido sulfúrico hasta [OH ⁻] = 5.6M.						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	3.25	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	17	3	70	100		
Na ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	0.77					
AGITACIÓN: 0 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹ Si RMN	Area BET (m ² /g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Hidroxisodalita	1.07	29.9	10.9	1.44	—	—

Tabla 5-13

ZEOLITA : NaKZ9						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	3.25	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	17	variable	100	100		
Na ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	0.77					
AGITACIÓN: 0 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹ Si RMN	Area BET (m ² /g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita X Hidroxisodalita	1.07	33.4	3.4	1.22	—	36

Tabla 5-14

ZEOLITA : NaKZ10						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	3.25	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	17	3	70	90		
Na ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	0.77					
AGITACIÓN: 0 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹ Si RMN	Area BET (m ² /g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita X Hidroxisodalita	1.07	27.7	6.8	1.07	—	—

Tabla 5-15

ZEOLITA : NaKZ11						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	3.25	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	17	variable	50	50		
Na ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	0.77					
AGITACIÓN: 0 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹ Si RMN	Area BET (m ² /g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita X	1.08	25.3	8.20	1.06	—	834

Tabla 5-16

ZEOLITA : NaKZ12						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	3.25	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	17	variable	70	70		
Na ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	0.77					
AGITACIÓN: 0 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹ Si RMN	Area BET (m ² /g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita X	1.07	25.3	8.7	1.03	1.03	831

Tabla 5-17

ZEOLITA : NaKZ13						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	3.25	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	17	variable	70	70		
Na ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	0.70					
AGITACIÓN: 0 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹ Si RMN	Area BET (m ² /g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Amorfo Zeolita X Fase no identificada	1.10	21.5	11.7	1.05	—	—

Tabla 5-18

ZEOLITA : NaKZ14						
OBSERVACIONES: Reactor de tetrafluorometaxilo (TMF)						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	3.25	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	17	variable	70	70		
Na ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	0.77					
AGITACIÓN: 0 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹ Si RMN	Area BET (m ² /g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita X	1.1	22.1	8.9	0.96	—	

Tabla 5-19.

ZEOLITA : NaKZ15						
OBSERVACIONES: Síntesis en microondas.						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO₂/Al₂O₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na₂O+K₂O)/SiO₂	3.25	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H₂O/(Na₂O+K₂O)	17	variable	70	70		
Na₂O/(Na₂O+K₂O)	0.77					
AGITACIÓN: 0 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹Si RMN	Area BET
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	(m²/g)
Zeolita X	1.09	23.3	8.4	0.97	—	586

Tabla 5-20.

ZEOLITA : NaKZ16						
OBSERVACIONES: Síntesis en microondas.						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO₂/Al₂O₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na₂O+K₂O)/SiO₂	3.25	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H₂O/(Na₂O+K₂O)	17	variable	70	70		
Na₂O/(Na₂O+K₂O)	0.77					
AGITACIÓN: 250 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹Si RMN	Area BET
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	(m²/g)
Zeolita X	1.07	25.6	8.2	1.06	—	833

Tabla 5-21.

ZEOLITA : NaKZ16						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO₂/Al₂O₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na₂O+K₂O)/SiO₂	3.25	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H₂O/(Na₂O+K₂O)	17	variable	70	70		
Na₂O/(Na₂O+K₂O)	0.77					
AGITACIÓN: 500 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹Si RMN	Area BET (m²/g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita X	1.09	22.7	8.8	0.97	—	646

Tabla 5-22.

ZEOLITA : NaKZ17						
COMPOSICIÓN DEL GEL INICIAL		CONDICIONES DE SINTESIS				
SiO₂/Al₂O₃	2.2	ENVEJECIMIENTO		CRISTALIZACIÓN		
(Na₂O+K₂O)/SiO₂	3.25	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)		
H₂O/(Na₂O+K₂O)	17	variable	70	70		
Na₂O/(Na₂O+K₂O)	0.77					
AGITACIÓN: 750 r.p.m.						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹Si RMN	Area BET (m²/g)
Fase Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
Zeolita X	1.09	25.6	7.9	1.07	—	745

5.4.2. Intercambio iónico

En las siguientes tablas aparecen resumidas las condiciones en que se llevaron a cabo los diferentes intercambios iónicos, así como la caracterización del material obtenido. La fórmula de la celdilla unidad viene expresada en forma anhidra.

Tabla 5-23

ZEOLITA : NaY						
CARACTERIZACIÓN						
DRX	FRX				²⁹ Si RMN	Area BET (m ² /g)
Fases Cristalina	Si/Al	%Na	%K	Cat.Alcal./Al	Si/Al	
FAU	2.31	22.5	0.0	0.97	2.3	784
FORMULA (en base anhidra): Na ₅₇ (SiO ₂) ₁₃₄ (AlO ₂) ₅₈						

Tabla 5-24

ZEOLITA : Cs1-NaY							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol.} /g _{·zeolit} a		
NaY	3 + 1	24 + 96	25°C	CsCl 0.05M	50		
CARACTERIZACIÓN							
FRX						Area BET (m ² /g)	
Si/Al	Al/Na	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K		%Cs
2.4	3.0	1.6	0.96	7.4	—	14.2	489
FORMULA (en base anhidra): Na ₁₈ Cs ₃₅ (SiO ₂) ₁₃₆ (AlO ₂) ₅₆							

Tabla 5-25

ZEOLITA : Cs2-NaY							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g·zeolit} _a		
NaY	2	24	60	CsCl 0.5M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
2.3	2.6	1.8	0.96	8.9	—	13.3	535
FORMULA (en base anhidra): Na ₂₂ Cs ₃₃ (SiO ₂) ₁₃₄ (AlO ₂) ₅₈							

Tabla 5-26

ZEOLITA : Cs3-NaY							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g·zeolit} _a		
NaY	2	24	60	CH ₃ COOCs 0.4M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
2.4	2.4	1.8	0.99	9.6	—	12.9	487
FORMULA (en base anhidra): Na ₂₄ Cs ₃₂ (SiO ₂) ₁₃₅ (AlO ₂) ₅₇							

Tabla 5-27

ZEOLITA : Cs2-NaZ1							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g^azeolit}		
NaZ1	2	24	60	CsCl 0.5M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.36	2.47	2.12	0.89	12.3	0.0	14.4	592
FORMULA (en base anhidra): Na ₃₂ Cs ₃₈ (SiO ₂) ₁₁₂ (AlO ₂) ₈₀							

Tabla 5-28

ZEOLITA : Cs2-NaKZ3								
CONDICIONES DE INTERCAMBIO								
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g^azeolit}			
NaKZ3	2	24	60	CsCl 0.5M	10			
CARACTERIZACIÓN								
FRX							Area BET (m ² /g)	
Si/Al	Al/Na	Al/K	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K		%Cs
1.06	2.2	11.5	2.1	1.0	13.7	2.6	14.2	400
FORMULA (en base anhidra): Na ₄₂ K ₈ Cs ₄₄ (SiO ₂) ₉₉ (AlO ₂) ₉₃								

Tabla 5-29

ZEOLITA : K5-NaZ-d μ							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g_{·zeolit}_a}		
NaZ2	1	5	60	CsCl 0.5M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/K	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.44	3.1	1.5	0.98	9.4	19.1	0.0	502
FORMULA (en base anhidra):				Na ₂₅ K ₅₁ (SiO ₂) ₁₁₃ (AlO ₂) ₇₉			

Tabla 5-30

ZEOLITA : K10-NaZ-d μ							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g_{·zeolit}_a}		
NaZ2	1	10	60	CsCl 0.5M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/K	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.44	3.1	1.5	0.98	9.5	19.0	0.0	—
FORMULA (en base anhidra):				Na ₂₆ K ₅₁ (SiO ₂) ₁₁₃ (AlO ₂) ₇₉			

Tabla 5-31

ZEOLITA : K15-NaZ-d μ							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol.} /g _{zeolit} _a		
Naz2	1	15	60	CsCl 0.5M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/K	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.44	2.7	1.7	0.96	10.9	17.1	0.0	—
FORMULA (en base anhidra): Na ₂₉ K ₄₆ (SiO ₂) ₁₁₃ (AlO ₂) ₇₉							

Tabla 5-32

ZEOLITA : K45-NaZ-d μ							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol.} /g _{zeolit} _a		
NaZ2	1	45	60	CsCl 0.5M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/K	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.41	2.7	1.6	0.99	10.9	18.1	0.0	—
FORMULA (en base anhidra): Na ₃₀ K ₄₉ (SiO ₂) ₁₁₂ (AlO ₂) ₈₀							

Tabla 5-33

ZEOLITA : K60-NaZ-d μ							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g·zeolit} _a		
NaZ2	1	60	60	CsCl 0.5M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/K	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.41	2.9	1.6	0.98	10.4	18.3	0.0	764
FORMULA (en base anhidra): Na ₂₈ K ₅₀ (SiO ₂) ₁₁₂ (AlO ₂) ₈₀							

Tabla 5-34

ZEOLITA : K1-NaZ-hi μ							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g·zeolit} _a		
NaZ2	1	1	60	CsCl 3.7M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/K	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.38	2.4	1.7	0.98	12.0	17.5	0.0	—
FORMULA (en base anhidra): Na ₃₃ K ₄₈ (SiO ₂) ₁₁₁ (AlO ₂) ₈₁							

Tabla 5-35

ZEOLITA : K3-NaZ-hiμ							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g^{zeolit}_a}		
NaZ2	1	3	60	CsCl 3.7M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/K	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.39	3.0	1.6	0.96	10.0	18.4	0.0	—
FORMULA (en base anhidra): Na ₂₇ K ₅₀ (SiO ₂) ₁₁₂ (AlO ₂) ₈₀							

Tabla 5-36

ZEOLITA : K5-NaZ-hiμ							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g^{zeolit}_a}		
NaZ2	1	5	60	CsCl 3.7M	1.38		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/K	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.40	2.9	1.6	0.97	10.4	18.2	0.0	800
FORMULA (en base anhidra): Na ₂₈ K ₄₉ (SiO ₂) ₁₁₂ (AlO ₂) ₈₀							

Tabla 5-37

ZEOLITA : K15-NaZ-hiμ							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g·zeolit} _a		
NaZ2	1	15	60	CsCl 3.7M	1.38		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/K	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.39	2.8	1.7	0.97	10.5	18.1	0.0	—
FORMULA (en base anhidra): Na ₂₈ K ₄₉ (SiO ₂) ₁₁₂ (AlO ₂) ₈₀							

Tabla 5-38

ZEOLITA : K45-NaZ-hiμ							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g·zeolit} _a		
NaZ2	1	45	60	CsCl 3.7M	1.38		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/K	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.39	2.8	1.6	0.99	10.7	18.5	0.0	—
FORMULA (en base anhidra): Na ₂₉ K ₅₀ (SiO ₂) ₁₁₂ (AlO ₂) ₈₀							

Tabla 5-39

ZEOLITA : K60-NaZ-hjμ							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g^{zeolit}_a}		
NaZ2	1	60	60	CsCl 3.7M	1.38		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/K	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.38	2.4	1.8	1.0	12.5	16.9	0.0	782
FORMULA (en base anhidra): Na ₃₄ K ₄₆ (SiO ₂) ₁₁₁ (AlO ₂) ₈₁							

Tabla 5-40

ZEOLITA : Cs5-NaZ-dμ							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g^{zeolit}_a}		
NaZ2	1	5	60	CsCl 0.5M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.33	1.8	2.8	0.93	17.4	0.0	10.9	—
FORMULA (en base anhidra): Na ₄₇ Cs ₂₉ (SiO ₂) ₁₁₀ (AlO ₂) ₈₂							

Tabla 5-41

ZEOLITA : Cs15-NaZ-dμ							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g·zeolit} _a		
NaZ2	1	15	60	CsCl 0.5M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.33	1.6	3.1	0.95	18.9	0.0	9.9	—
FORMULA (en base anhidra): Na ₅₁ Cs ₂₇ (SiO ₂) ₁₁₀ (AlO ₂) ₈₂							

Tabla 5-42

ZEOLITA : Cs30-NaZ-dμ							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g·zeolit} _a		
NaZ2	1	30	60	CsCl 0.5M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.31	1.7	2.8	0.93	18.9	0.0	11.1	775
FORMULA (en base anhidra): Na ₄₈ Cs ₃₀ (SiO ₂) ₁₀₉ (AlO ₂) ₈₃							

Tabla 5-43

ZEOLITA : Cs5-NaZ-hij							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol.} /g _{zeolit} _a		
NaZ2	1	5	60	CsCl 3.7M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.35	1.7	3.1	0.94	18.3	0.0	9.9	—
FORMULA (en base anhidra): Na ₄₉ Cs ₂₇ (SiO ₂) ₁₁₀ (AlO ₂) ₈₂							

Tabla 5-44

ZEOLITA : Cs15-NaZ-hij							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol.} /g _{zeolit} _a		
NaZ2	1	15	60	CsCl 3.7M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.35	1.7	3.3	0.89	17.8	0.0	9.3	—
FORMULA (en base anhidra): Na ₄₇ Cs ₂₅ (SiO ₂) ₁₁₀ (AlO ₂) ₈₂							

Tabla 5-45

ZEOLITA : Cs30-NaZ-hiμ							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g·zeolit} _a		
NaZ2	1	30	60	CsCl 3.7M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.32	1.7	2.9	0.96	17.8	0.0	9.3	609
FORMULA (en base anhidra): Na ₅₀ Cs ₂₈ (SiO ₂) ₁₀₉ (AlO ₂) ₈₃							

Tabla 5-46

ZEOLITA : Cs5-NaZ-d							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g·zeolit} _a		
NaZ2	1	5	60	CsCl 0.5M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.36	1.7	2.9	0.93	17.8	0.0	10.4	587
FORMULA (en base anhidra): Na ₄₈ Cs ₂₈ (SiO ₂) ₁₁₁ (AlO ₂) ₈₁							

Tabla 5-47

ZEOLITA : Cs15-NaZ-d							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g^{zeolit}} _a		
NaZ2	1	15	60	CsCl 0.5M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.44	1.6	2.4	1.0	18.0	0.0	12.0	—
FORMULA (en base anhidra): Na ₅₀ Cs ₃₀ (SiO ₂) ₁₁₂ (AlO ₂) ₈₀							

Tabla 5-48

ZEOLITA : Cs30-NaZ-d							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g^{zeolit}} _a		
NaZ2	1	30	60	CsCl 0.5M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.44	1.7	2.5	1.0	16.9	0.0	12.0	575
FORMULA (en base anhidra): Na ₄₆ Cs ₃₃ (SiO ₂) ₁₁₂ (AlO ₂) ₈₀							

Tabla 5-49

ZEOLITA : R1Cs30-NaZ-d μ							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g·zeolit} _a		
NaZ2	2	30	60	CsCl 0.5M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.34	2.3	2.2	0.9	13.3	0.0	14.1	461
FORMULA (en base anhidra): Na ₃₅ Cs ₃₈ (SiO ₂) ₁₀₉ (AlO ₂) ₈₃							

Tabla 5-50

ZEOLITA : R2Cs30-NaZ-d μ							
CONDICIONES DE INTERCAMBIO							
Zeolita inicial	Número de intercambios	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Disolución de intercambio	mL _{disol./g·zeolit} _a		
NaZ2	5	30	60	CsCl 0.5M	10		
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m ² /g)
Si/Al	Al/Na	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.4	2.6	1.7	0.99	11.5	0.0	17.1	—
FORMULA (en base anhidra): Na ₃₁ Cs ₄₆ (SiO ₂) ₁₁₂ (AlO ₂) ₈₀							

5.4.3. Impregnación con hidróxido de cesio

En las siguientes tablas aparece la caracterización de las zeolitas impregnadas al 10% en peso con hidróxido de cesio monohidratado en condiciones de humedad incipiente.

Tabla 5-51

ZEOLITA : CsI-NaY							
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m²/g)
Si/Al	Al/Na	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
2.5	1.0	6.4	1.17	21.7	0.0	3.4	508

Tabla 5-52

ZEOLITA : CsI-NaZ1							
CARACTERIZACIÓN							
FRX							Area BET (m²/g)
Si/Al	Al/Na	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K	%Cs	
1.3	0.94	4.4	1.3	29.2	0.0	6.3	631

Tabla 5-53

ZEOLITA : CsI-NaKZ3								
CARACTERIZACIÓN								
FRX							Area BET (m²/g)	
Si/Al	Al/Na	Al/K	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K		%Cs
1.09	1.39	4.3	5.5	1.15	22.3	7.2	5.7	—

Tabla 5-54

ZEOLITA : CsI-NaKZ12								
CARACTERIZACIÓN								
FRX							Area BET (m²/g)	
Si/Al	Al/Na	Al/K	Al/Cs	Cat.Alcal./Al	%Na	%K		%Cs
1.07	1.5	3.6	6.4	1.12	21.4	8.7	4.9	—

6. DISCUSIÓN DE **RESULTADOS**

El objetivo del presente trabajo es estudiar los distintos métodos de preparación de catalizadores basados en zeolitas X e Y con propiedades básicas, con el fin de conocer su comportamiento y su posible aplicación industrial en diferentes reacciones que se producen por vía básica.

En este trabajo se ha estudiado la síntesis de zeolita X de baja relación silicio/aluminio, su intercambio con cationes alcalinos (potasio y cesio) y su impregnación con hidróxidos alcalinos (NaOH, KOH y CsOH) con el fin de potenciar las propiedades básicas de esta zeolita. Asimismo, también se ha realizado el intercambio y la impregnación sobre zeolita Y en forma sódica estudiando el

comportamiento catalítico de estas zeolitas en reacciones de alquilación de compuestos aromáticos y reacción de condensación de Knoevenagel.

La caracterización de las zeolitas preparadas por los diferentes métodos se ha llevado a cabo mediante diversas técnicas, como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (IR), fluorescencia de rayos X (FRX), resonancia magnética nuclear (RMN), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), desorción térmica programada (DTP), termogravimetría (TGA)...

6.1. SINTESIS DE ZEOLITA X

El objetivo principal en la síntesis de la zeolita es conseguir zeolita X con estructura FAU sin impurezas y con un alto grado de cristalinidad, con baja relación silicio/aluminio, con cationes débilmente electronegativos y reducir, en lo posible, el tiempo de síntesis.

En la síntesis de la zeolita, después de la preparación del gel (apartado 4.3.1), este se mantiene durante un cierto tiempo a una determinada temperatura lo que constituye el periodo de envejecimiento. Este periodo de envejecimiento es una etapa de nucleación realizada generalmente a temperatura inferior a la de cristalización de la zeolita, con el fin de favorecer la formación de un gran número de núcleos cristalinos de la fase deseada frente al crecimiento de dichos núcleos. En la etapa de cristalización propiamente dicha, al elevar la temperatura se favorece el crecimiento de los núcleos cristalinos formados, tanto durante el envejecimiento como durante los primeros momentos de la cristalización. En la figura 6-1 se representa, a modo de ejemplo, la curva de una cinética de cristalización, donde se aprecia la forma sinusoidal característica de la cristalización de los materiales zeolíticos. Después de un primer período de nucleación, definido como el tiempo necesario para alcanzar una cristalinidad del 5%, se produce el periodo de crecimiento con un rápido aumento de la cristalinidad, descendiendo posteriormente la pendiente de la curva al llegar al máximo de cristalinidad.

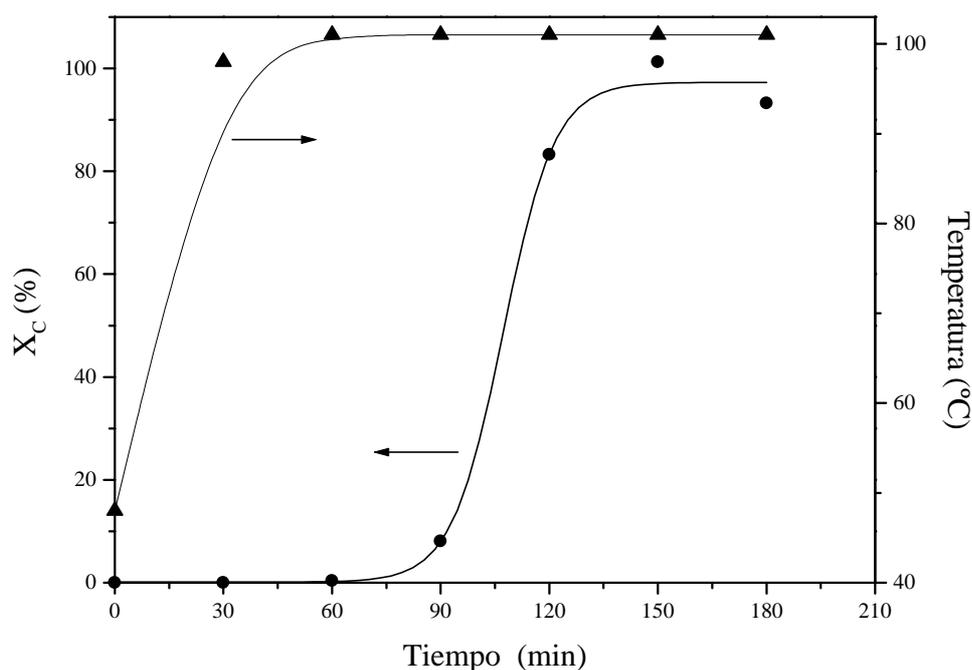


Figura 6-1. Cinética de cristalización de la zeolita NaZ1.

Se ha llevado a cabo el estudio de una serie de variables que afectan tanto a la composición del gel inicial (sistemas $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$) como a las etapas de envejecimiento y cristalización (temperatura, agitación, tipo de reactor, tipo de calefacción, etc.).

6.1.1. Sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Para los experimentos del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ se utilizó un gel de partida cuyas composiciones aparecen en las tablas 5-1 a 5-3 y en los que se varió las condiciones de la etapa de envejecimiento, realizándose la cristalización en todos los casos a una temperatura de 100°C .

En la figura 6-2 se pueden observar las curvas cinéticas a partir del momento en que se alcanzan los 100°C en el medio de síntesis. Las curvas presentan periodos de crecimiento algo diferentes, como se observa en la figura 6-3, donde se representan las derivadas de las curvas cinéticas. En esta figura puede observarse que un periodo de envejecimiento corto y a mayor temperatura (NaZ3; 3 h a 70°C) conduce a un periodo

de crecimiento más largo (mayor anchura de pico) que en el resto de síntesis con tiempos mayores y menores temperaturas de envejecimiento (NaZ1 y NaZ2, 24 h a 20°C y 50°C, respectivamente).

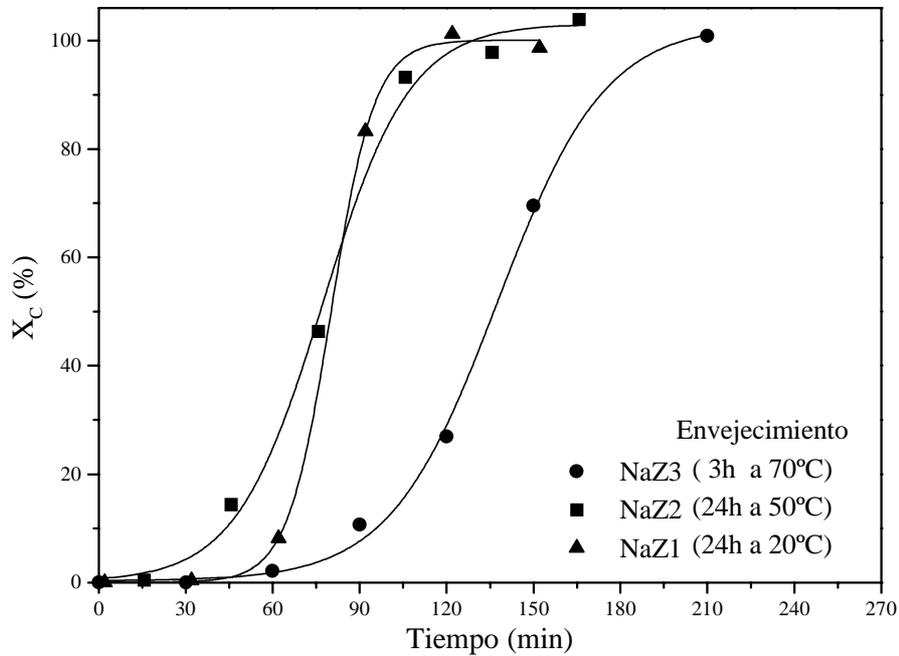


Figura 6-2. Curvas cinéticas de cristalización de la zeolitas NaZ1, NaZ2 y NaZ3 a 100°C.

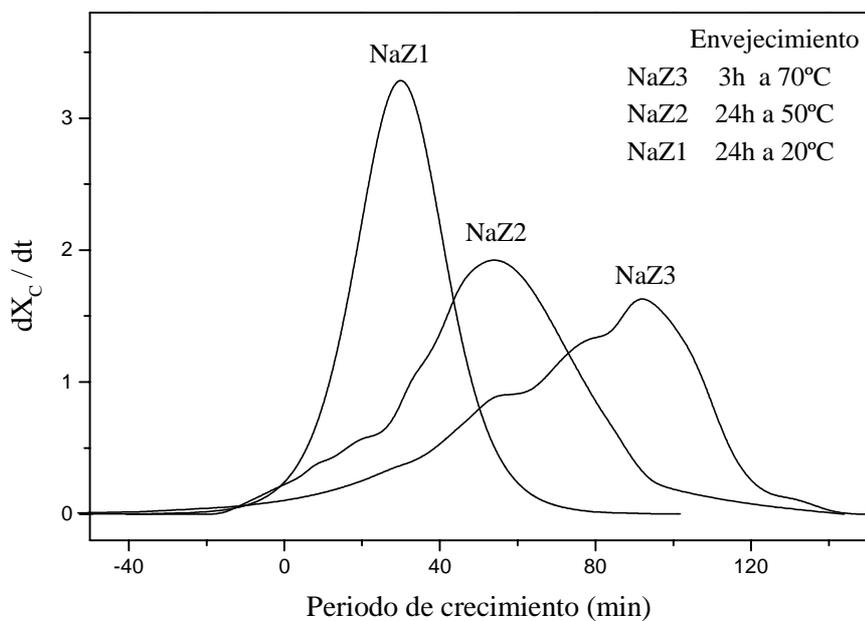


Figura 6-3. Velocidad de cristalización de las zeolitas NaZ1, NaZ2 y NaZ3.

En todos los casos, los productos finales de la síntesis presentan una relación molar silicio/aluminio de 1.4 (tablas 5-1 a 5-3) y altas cristalinidades en zeolita X y sin impurezas, como puede observarse en la figura 6-4, en la que los picos de DRX de la zeolita X coinciden exactamente con los de las zeolitas sintetizadas.

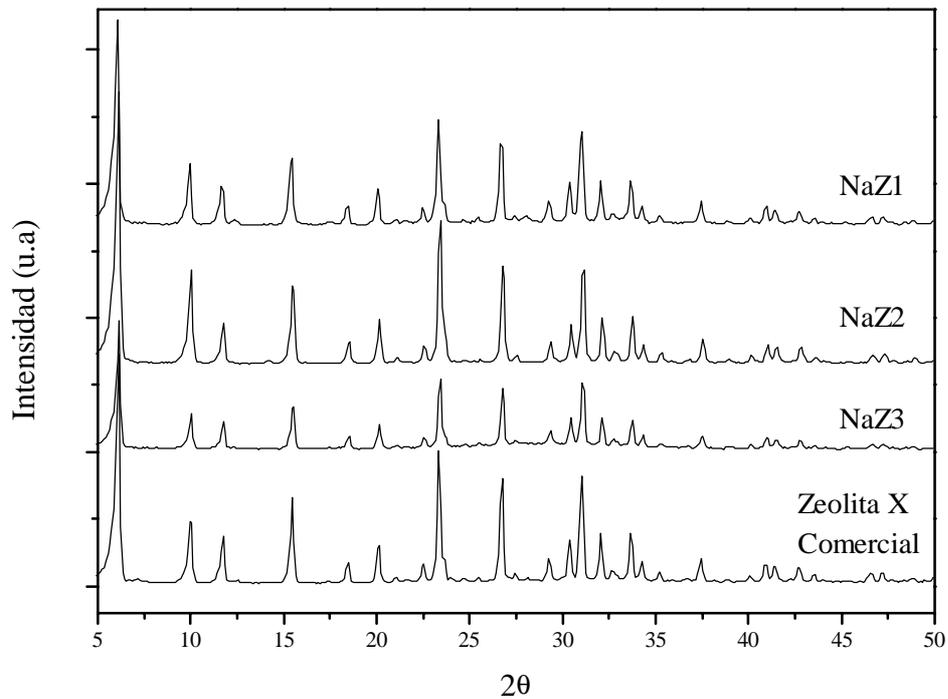


Figura 6-4. Diffractograma de rayos X de las zeolitas NaZ1, NaZ2 y NaZ3.

La influencia del envejecimiento en la etapa de crecimiento de los cristales se puede observar en las microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (figuras 6-5 a 6-7), donde se aprecia que los productos de la síntesis están formados por agregados cristalinos de cristales prismáticos, cuyo tamaño aumenta al aumentar la temperatura de la etapa de envejecimiento.

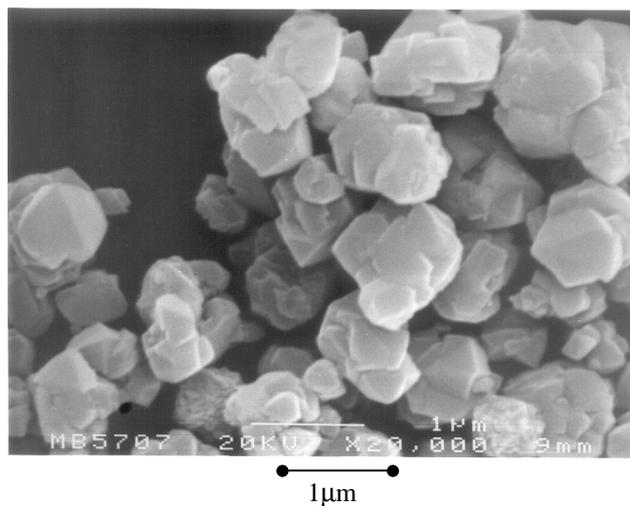


Figura 6-5. Microfotografía de barrido de la zeolita NaZ1 ($T_{\text{envej.}}=20^{\circ}\text{C}$).

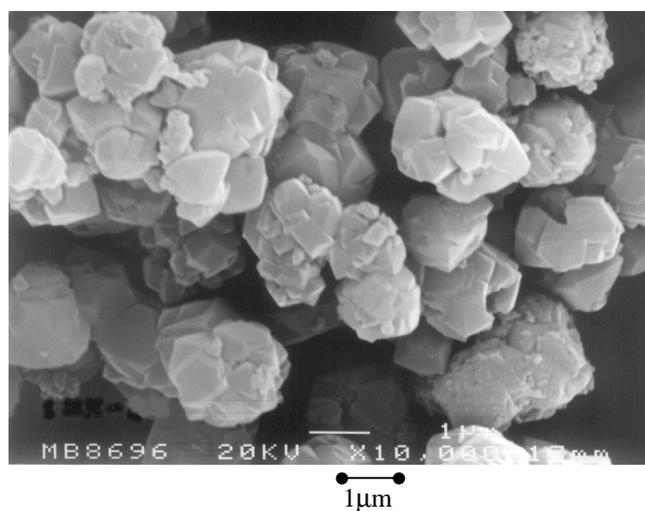


Figura 6-6. Microfotografía de barrido de la zeolita NaZ2 ($T_{\text{envej.}}=50^{\circ}\text{C}$).

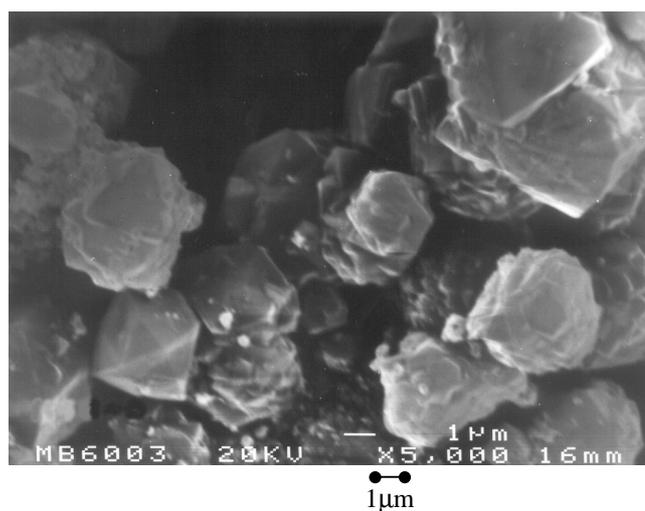


Figura 6-7. Microfotografía de barrido de la zeolita NaZ3 ($T_{\text{envej.}}=70^{\circ}\text{C}$).

Con el fin de obtener zeolita X con relación molar silicio/aluminio próxima a la unidad se modificó el gel de partida, utilizando una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2.2

(NaZ4), menor que en los casos anteriores, y manteniendo el resto de relaciones molares (Külh, 1987). Como era previsible por las composiciones del gel utilizado en la síntesis no se obtiene zeolita X como se observa en el diagrama de fases (figura 6-8) que se presenta de forma orientativa (punto 1 del diagrama). Al finalizar la etapa de envejecimiento (3 h a 70°C) se obtuvo zeolita 4A muy cristalina que, durante la etapa de cristalización llevada a cabo a 100°C, se transformó en hidroxisodalita (figura 6-9).

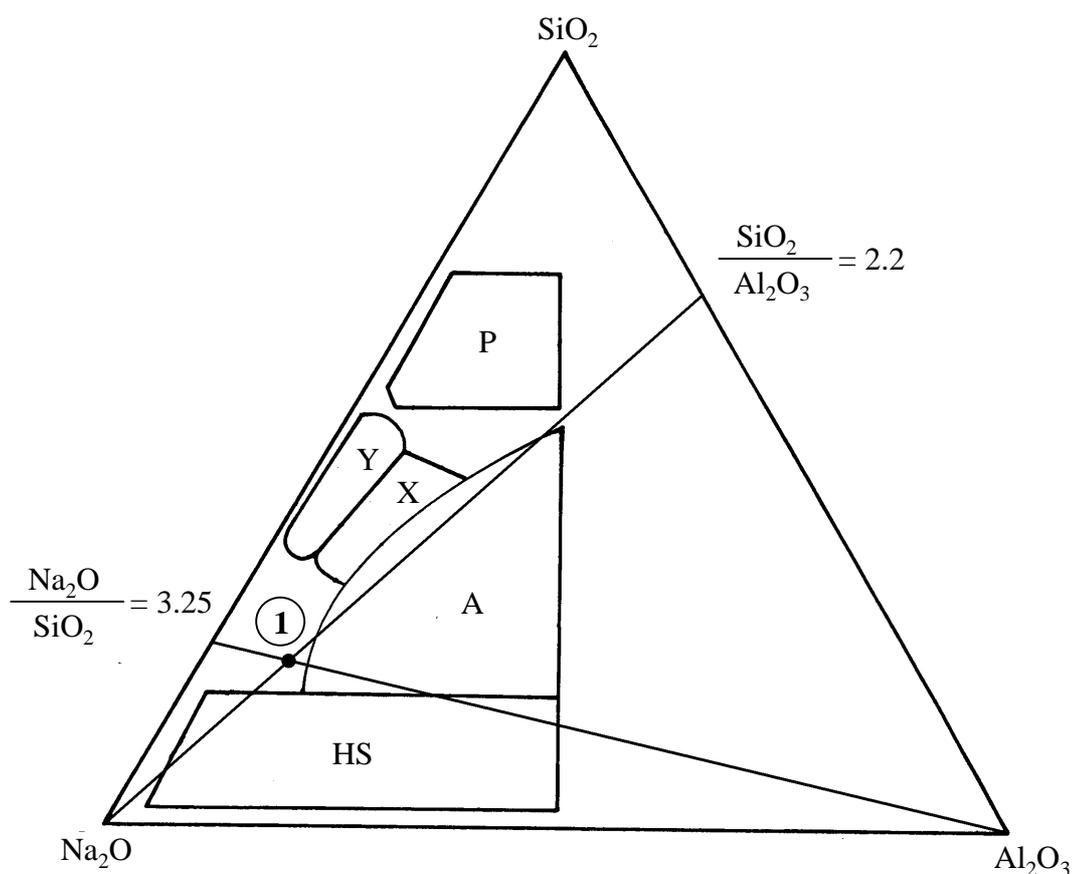


Figura 6-8. Proyección del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ (90-98% agua) a 100°C. Las áreas identificadas con letras se refieren a las composiciones del gel que conducen a la zeolita designada.

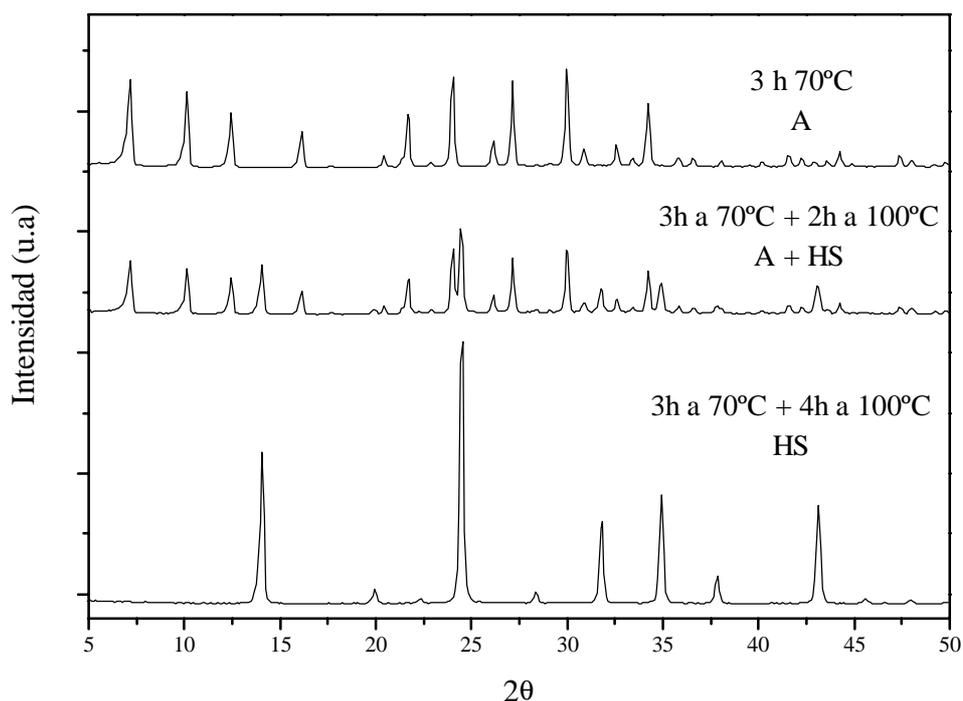


Figura 6-9. Difractograma de la zeolita NaZ4 a distinto tiempo de síntesis.

6.1.2. Sistema $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Como ya se ha mencionado en el apartado de introducción (apartado 2.2.3.), una de las formas de potenciar las propiedades básicas de las zeolitas es variar el contenido en aluminio, o la naturaleza del catión que compensa la carga negativa que generan estos átomos de aluminio. Por ello, resulta interesante estudiar la síntesis de zeolita X en el sistema $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, debido a que puede conseguirse zeolita X con cierto contenido en potasio, más electronegativo que el sodio, y de baja relación molar silicio/aluminio. La presencia de potasio en el medio de síntesis parece ser necesaria para obtener zeolita X con alto contenido en aluminio, debido a que pueden acomodarse en la estructura cristalizante un mayor número de iones potasio hidratados, de menor tamaño (3.31Å) que los iones sodio hidratados (3.58Å) (tabla 6-1), permitiendo que una mayor cantidad de aluminio se incorpore a la estructura de la zeolita (Külh, 1999).

Tabla 6-1. Radios iónicos e hidratados de cationes alcalinos (Külh, 1999).

Ión	Rádío Iónico Å	Radio Hidratado Å
Li ⁺	0.60	3.82
Na ⁺	0.95	3.58
K ⁺	1.33	3.31
Cs ⁺	1.69	3.29

Influencia del periodo de envejecimiento y del contenido en potasio en el gel inicial

Para determinar la influencia del periodo de envejecimiento y del contenido en potasio en el gel inicial, se realizaron una serie de experimentos (NaKZ1 a NaKZ6, tablas 5-5 a 5-10) a dos valores de la relación molar Na₂O/(Na₂O+K₂O) (0.8 y 0.77) que corresponden a diferentes valores de la concentración de iones hidroxilo en el medio de síntesis (5.6 y 6.5M, respectivamente). En estos experimentos se emplearon las tres condiciones de la etapa de envejecimiento estudiadas en el apartado anterior y las composiciones del gel inicial correspondientes a las tablas 5-5 a 5-10.

En las figuras 6-10 y 6-11 se representan las curvas de la cinética de las zeolitas para las dos relaciones molares Na₂O/(Na₂O+K₂O) estudiadas. Estas curvas se presentan a trazos a partir del momento en que aparece hidroxisodalita en el producto de reacción. En general, puede observarse que los periodos de crecimiento son similares, tanto a distintas condiciones en la etapa de envejecimiento como a diferente contenido en potasio en el gel inicial. Las síntesis realizadas con una etapa de envejecimiento a temperatura ambiente (20°C) durante 24 horas conducen, para ambos valores de la relación molar Na₂O/(Na₂O+K₂O), a una zeolita con mezcla de fases (zeolita X e hidroxisodalita). También, puede apreciarse que al aumentar el contenido en potasio se favorece la cristalización de hidroxisodalita independientemente del periodo de envejecimiento.

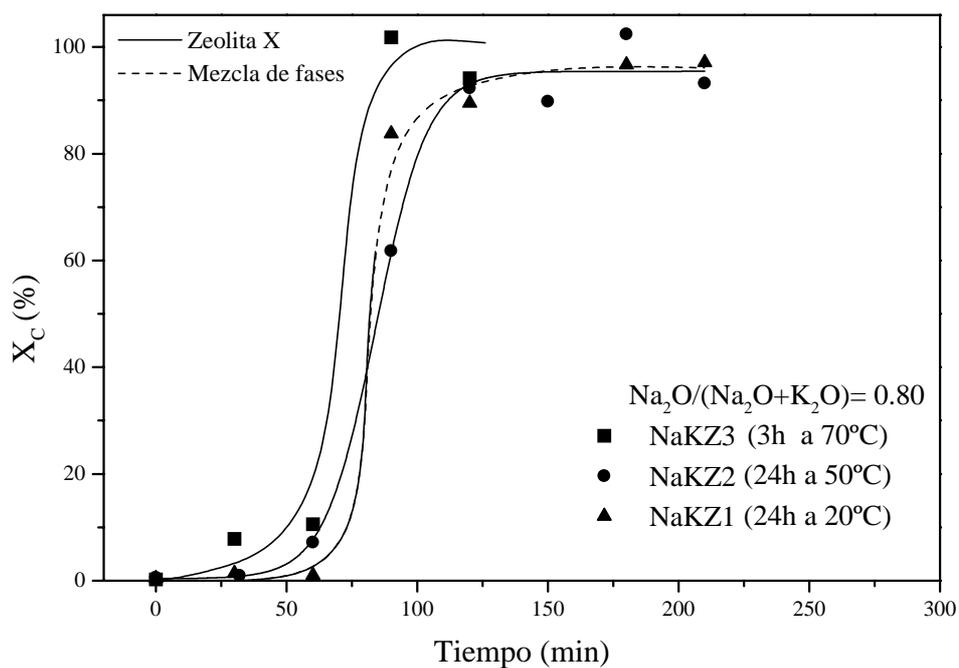


Figura 6-10. Curvas cinéticas de cristalización de las zeolitas NaKZ1, NaKZ2 y NaKZ3.

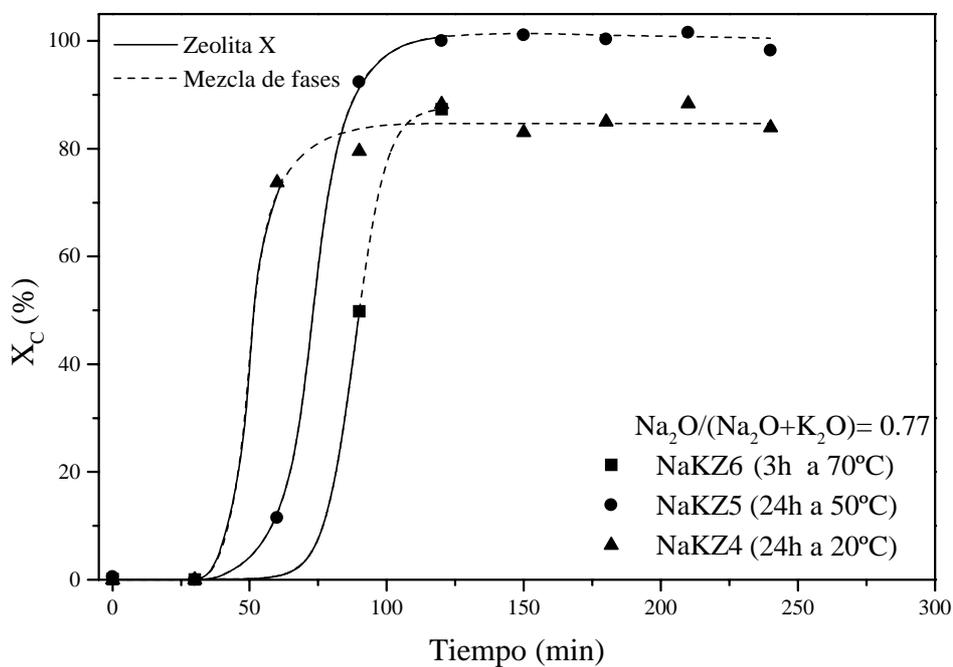


Figura 6-11. Curvas cinéticas de cristalización de las zeolitas NaKZ4, NaKZ5 y NaKZ6.

En la figura 6-12 se presentan, a modo de ejemplo, los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si de una zeolita sódica y de otra sódica y potásica. Puede observarse que el número de picos se reduce al añadir potasio, poniendo de manifiesto la disminución de la relación molar silicio/aluminio de estos productos finales. En estos espectros de las zeolitas con sodio y potasio, se observa un pico centrado en -84 ppm correspondiente a los enlaces $\text{Q}^4(4\text{Al})$ y un pequeño hombro a -88 ppm correspondiente a los enlaces $\text{Q}^4(3\text{Al})$ cuyo significado ya se explicó en el apartado 4.2.4. Estos resultados confirman que efectivamente un aumento de la proporción de potasio conduce a una zeolita con menor relación molar silicio/aluminio.

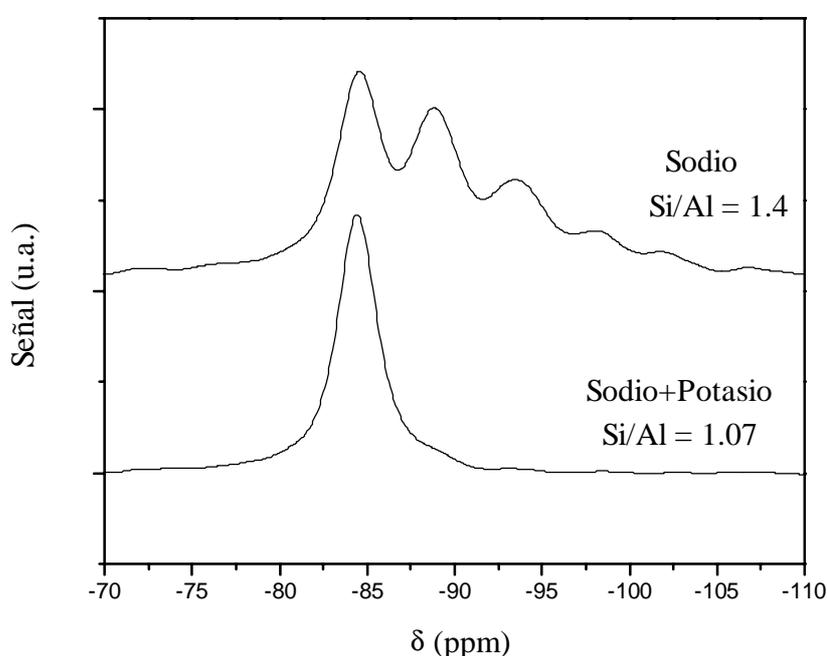


Figura 6-12. Espectro de RMN de ^{29}Si de una zeolita sódica (NaZ2) y de una zeolita con sodio y potasio (NaKZ5).

También, se han realizado los espectros de RMN de ^{27}Al de los productos de síntesis. Tanto en las zeolitas con sodio, como en las que se prepararon con sodio y potasio aparece un único pico alrededor de 58 ppm (figura 6-13) correspondiente al aluminio tetracoordinado, que forma parte de la estructura del cristal, mientras que no se observa ningún pico a 0 ppm, correspondiente al aluminio hexacoordinado que se encontraría fuera de la estructura de la zeolita.

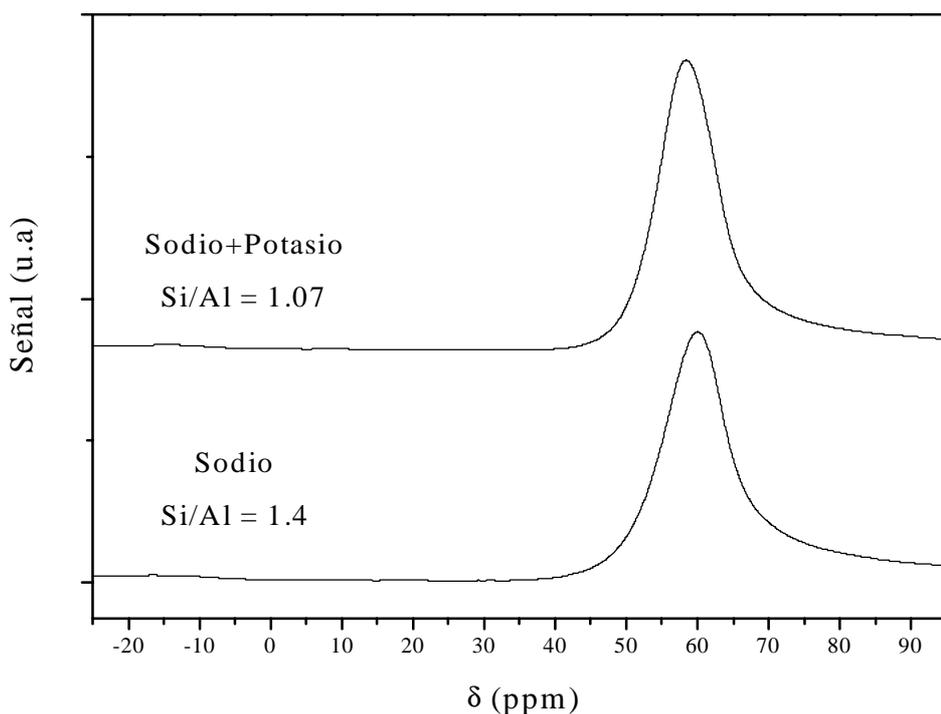


Figura 6-13. Espectro de RMN de ^{27}Al de una zeolita sódica (NaZ2) y de una zeolita con sodio y potasio (NaKZ5).

Los análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) de los productos finales de estas síntesis muestran que al aumentar la proporción de potasio en el gel inicial, se consigue disminuir muy ligeramente la relación molar silicio/aluminio del producto final, coincidente con los análisis de RMN de ^{29}Si realizados (tabla 5-5 a 5-10). Así, para los experimentos realizados con una relación molar $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ de 0.80 en el gel de partida (concentración de OH^- de 5.6M), la relación molar silicio/aluminio del producto de reacción es de 1.1, relación que se reduce hasta 1.07 para la mayor proporción de potasio ($\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ de 0.77). Esta ligera diferencia se aprecia en los espectros de RMN de ^{29}Si (figura 6-14) donde se observa que el pico correspondiente a enlaces $\text{Q}^4(3\text{Al})$ aparece más marcado cuando la relación molar silicio/aluminio es 1.1.

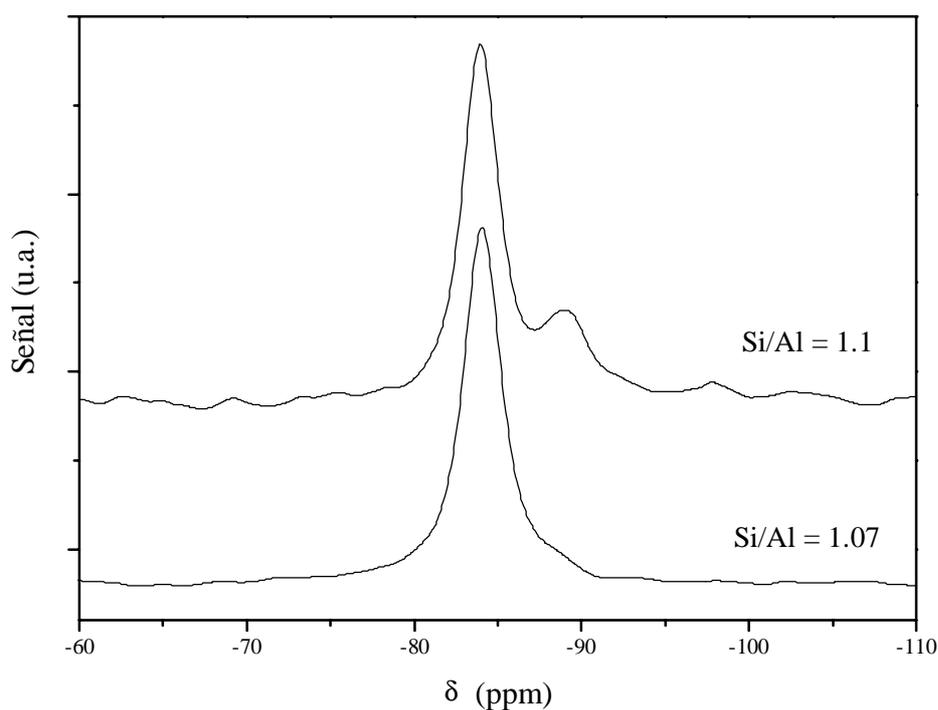


Figura 6-14. Espectros de RMN de ^{29}Si en función de la relación molar Si/Al.

En los análisis de fluorescencia de rayos X también se aprecia un exceso de cationes sodio y potasio respecto al contenido en aluminio (relación molar cationes alcalinos/aluminio superior a la unidad) lo que implica la presencia de hidróxidos alcalinos depositados en la zeolita. Este hecho es preciso tenerle en cuenta cuando se apliquen estos materiales en catálisis ya que, como se dijo en el apartado de introducción, una forma de modificar la basicidad de las zeolitas es introducir hidróxidos alcalinos en su estructura.

En las microfotografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido (figuras 6-15 y 6-16), se observa que las zeolitas sintetizadas con potasio en el medio de síntesis presentan una mayor agregación de los cristales y un tamaño de partícula superior al obtenido en las zeolitas sintetizadas solamente con sodio en el medio (figuras 6-5 a 6-7). Además, se pueden apreciar diferentes tamaños de agregados cristalinos, unos de mayor tamaño, que aparecen mayoritariamente cuando la zeolita es X y de alta cristalinidad (figura 6-15), y otros de menor tamaño cuyo número aumentan cuando existe hidroxisodalita en el producto final (figura 6-16). Por lo tanto,

es lógico pensar que estos agregados de menor tamaño correspondan a la hidroxisodalita y los de mayor tamaño a la zeolita X.

Debido al mayor tamaño de partícula, las zeolitas que poseen potasio presentan, en general, una menor superficie específica que las zeolitas sódicas. Este valor, se ve afectado tanto por el exceso de cationes, como por la presencia de hidroxisodalita, fase más compacta y de menor superficie específica interna.

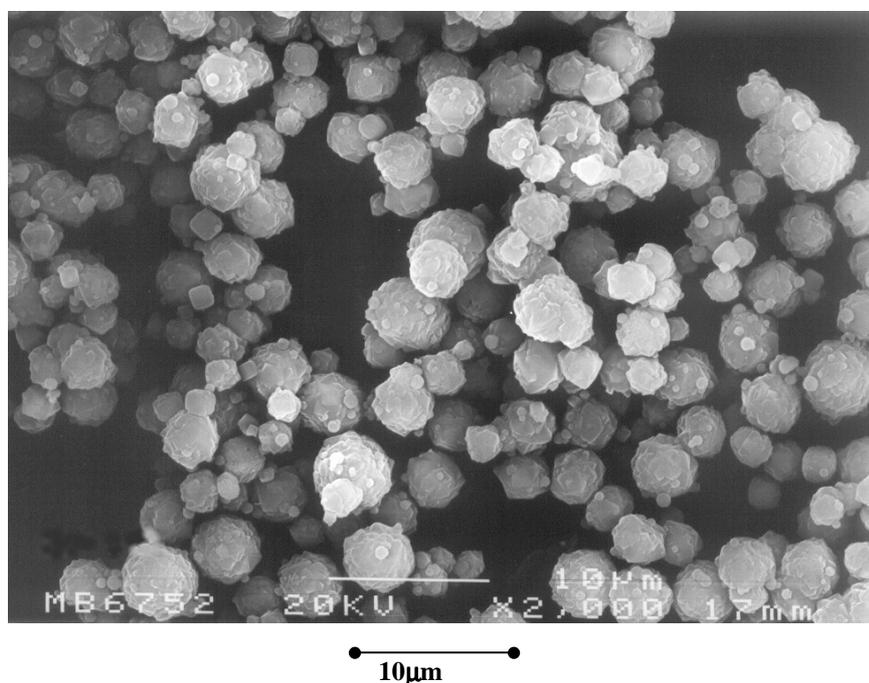


Figura 6-15. Microfotografía de barrido de una zeolita X sintetizada con sodio y potasio en el gel inicial (NaKZ3).

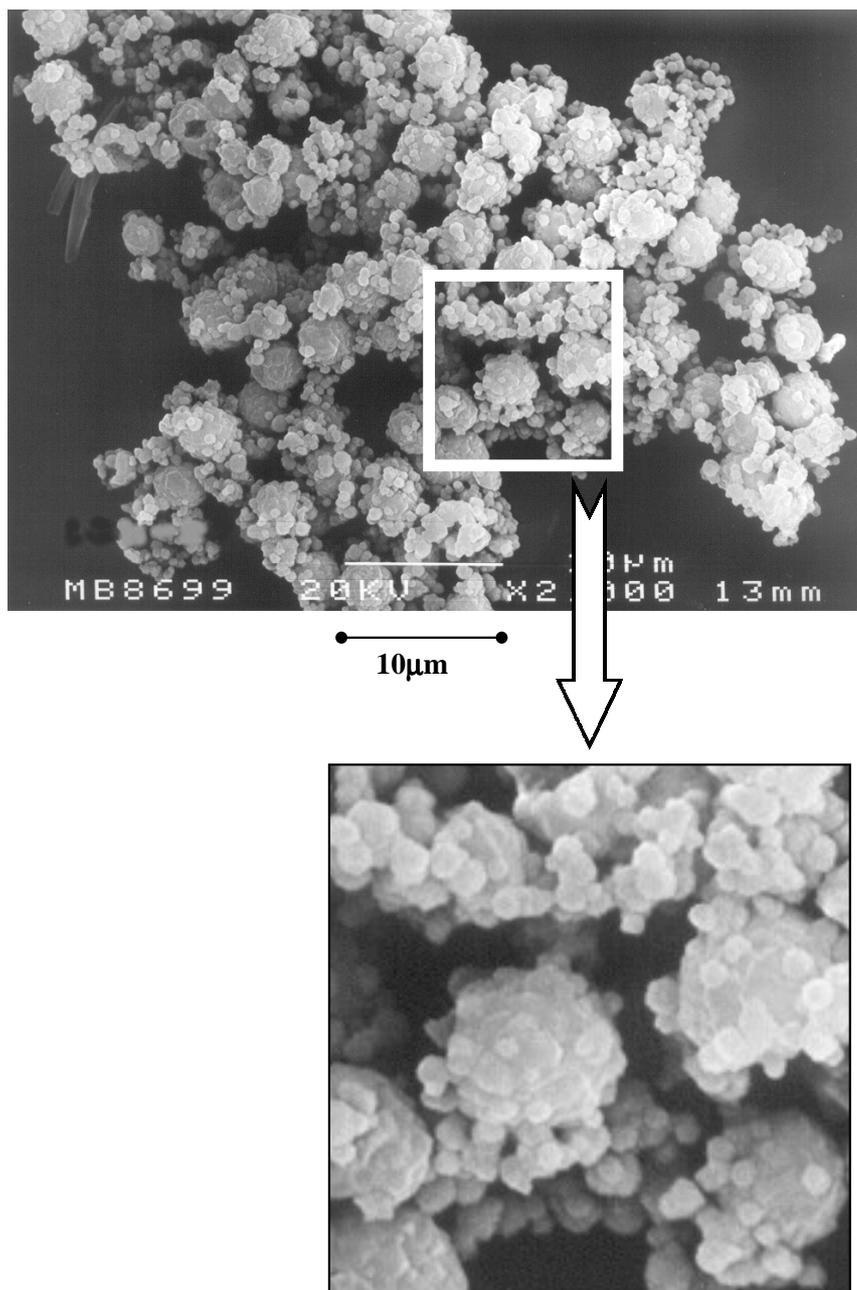


Figura 6-16. Microfotografía de barrido de una zeolita X con impurezas de hidroxisodalita (NaKZ4).

Debido a la existencia de estos dos tipos de agregados cristalinos y ante la posibilidad de que la relación molar silicio/aluminio para la zeolita X no fuese la verdadera, ya que las técnicas empleadas (FRX y RMN) determinan valores medios de la muestra, se realizaron análisis de composición de estos agregados cristalinos en dos zeolitas (NaKZ4 y NaKZ6) por microscopía de transmisión (TEM). Para estas medidas se empleó una sonda que se puede dirigir a un punto determinado y obtener la composición en dicho punto. Los valores de la relación molar silicio/aluminio (Tabla 6-2) calculados mediante estos análisis son superiores a los determinados por FRX y

RMN, pero esto se debe al error que se comete con esta técnica. Los resultados muestran que los dos tipos de agregados presentes en el producto final de estos experimentos tienen la misma relación molar silicio/aluminio, lo cual confirma que en la zeolita X esta relación disminuye al aumentar la proporción de potasio.

Tabla 6-2. Análisis de composición por microscopía de transmisión (TEM) de los dos tipos de agregados cristalinos.

	NaKZ4			NaKZ6		
	%Al	%Si	Si/Al	%Al	%Si	Si/Al
Menor	30.2	45.3	1.4	32.3	44.7	1.4
Mayor	35.8	49.9	1.5	37.4	52.6	1.4

Con este tipo de análisis también se puede comprobar si la muestra es totalmente cristalina o tiene parte amorfa, confirmándose la cristalinidad de las muestras en los distintos tipos de agregados.

En las condiciones de síntesis estudiadas, la etapa de envejecimiento no tiene una gran influencia en la composición del producto final, que depende fundamentalmente de la basicidad y del contenido en potasio (menor relación molar silicio/aluminio). La etapa de envejecimiento tiene mayor influencia en el período de nucleación y en las características estructurales de la zeolita obtenida (zeolita X con o sin impurezas), siendo menor la influencia en el periodo de crecimiento.

Con el fin de introducir una mayor cantidad de potasio en la zeolita durante la síntesis y así potenciar las propiedades básicas de la zeolita X, se realizó una síntesis (NaKZ7) en las mismas condiciones y con la misma composición del gel inicial que la zeolita NaKZ6, pero disminuyendo la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ hasta 0.7 (tabla 5-11). Con estas condiciones se obtiene mezcla de fases cristalinas (zeolita X e hidroxisodalita) como puede verse en el difractograma (figura 6-17), donde se señalan con una flecha los picos correspondientes a la hidroxisodalita (HS). El análisis por FRX (tabla 5-11) muestra que no se consigue un contenido en potasio superior al de la zeolita NaKZ6.

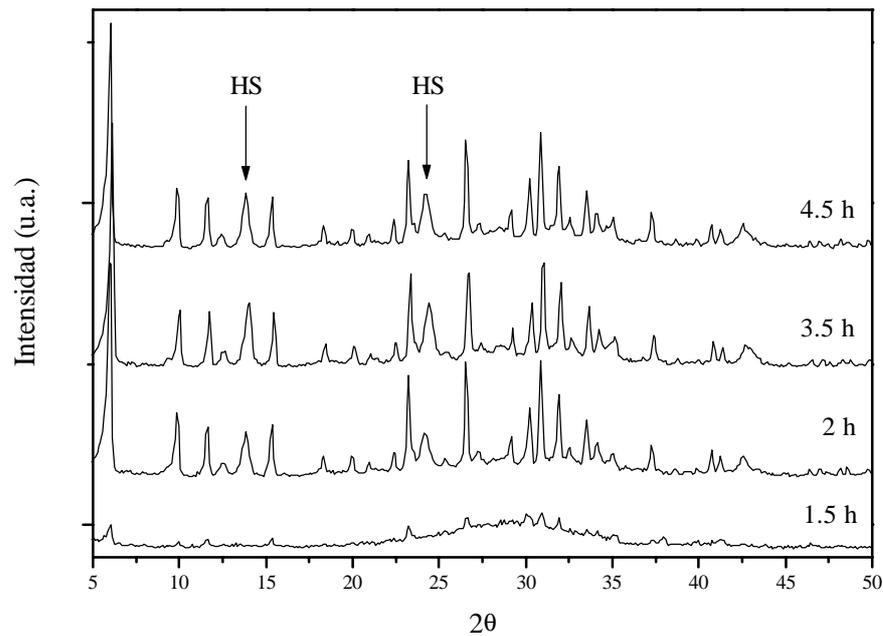


Figura 6-17. Difractograma de la zeolita NaKZ7 con el tiempo de cristalización.

En la microfotografía de barrido (figura 6-18) se observa una mayor presencia de agregados cristalinos de menor tamaño, que coinciden en morfología y tamaño con los agregados cristalinos asignados anteriormente a la hidroxisodalita (figura 6-19). Esto confirma que estos cristales de menor tamaño corresponden a impurezas de hidroxisodalita y no a zeolita X.

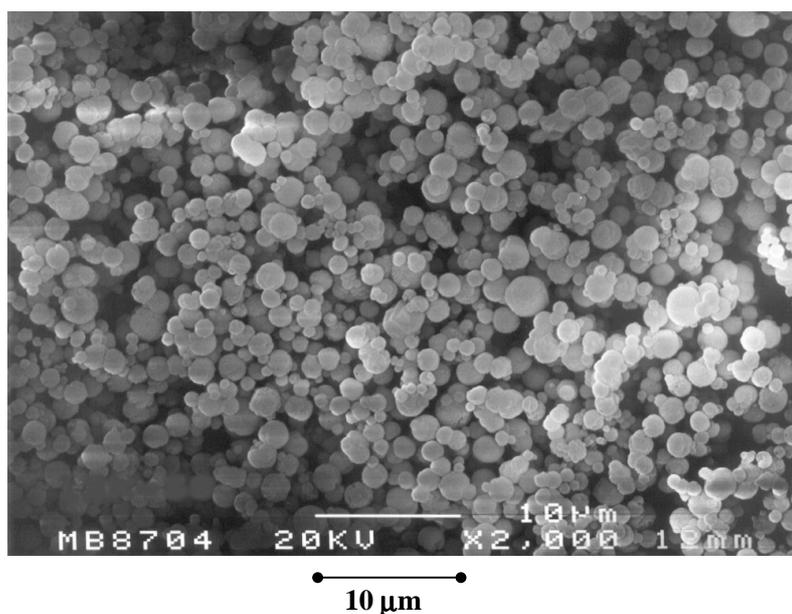


Figura 6-18. Microfotografía de barrido de la zeolita NaKZ7.

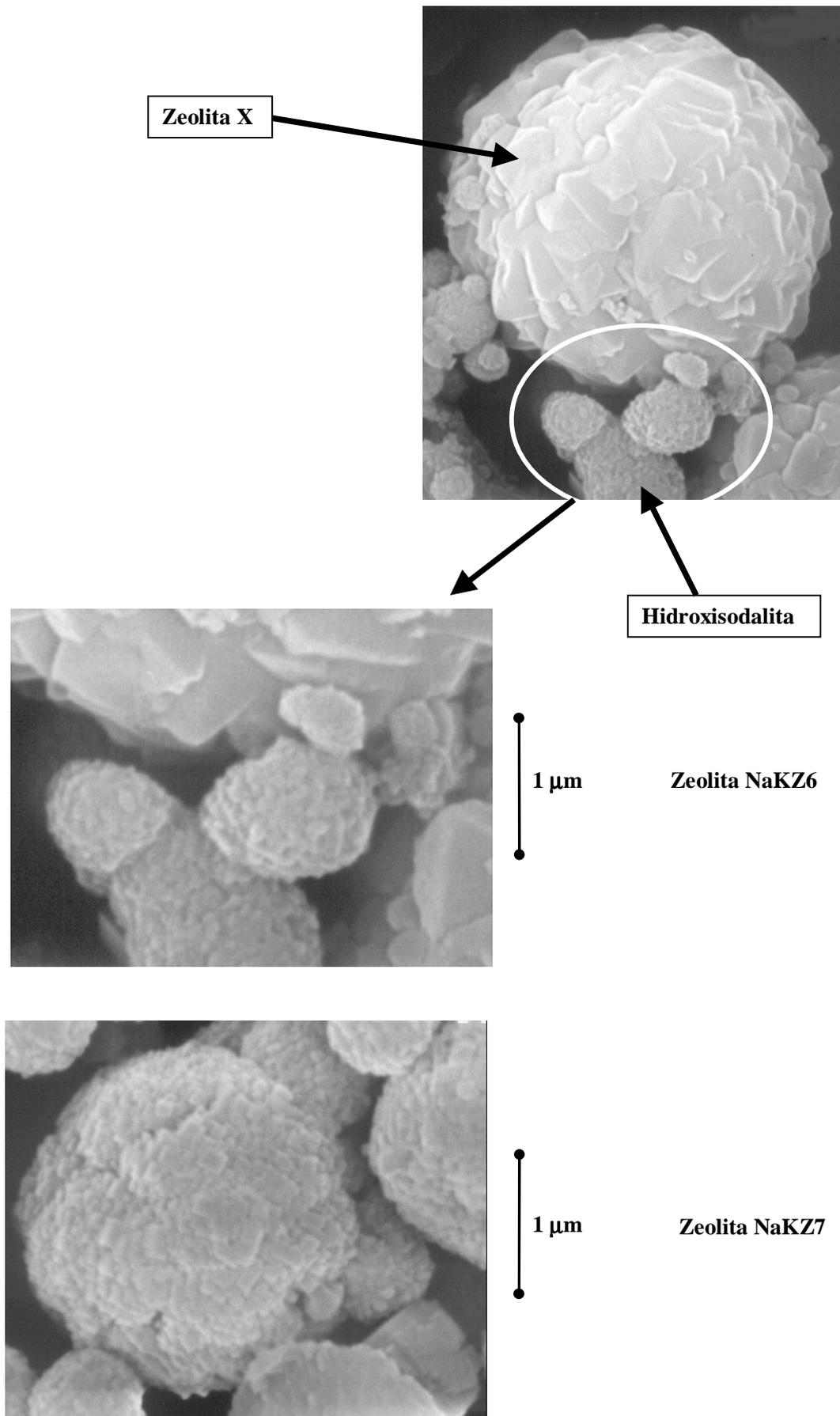


Figura 6-19. Agregados de menor tamaño asignados a hidroxisodalita.

También se realizó un experimento adicional (NaKZ8) en las condiciones y con las composiciones del gel inicial de la zeolita NaKZ6 pero a menor basicidad (tabla 5-12) para observar la influencia en el contenido en potasio. La menor basicidad se consiguió añadiendo ácido sulfúrico hasta obtener una concentración de OH^- de 5.6M. En este caso, no se obtiene zeolita X, apareciendo una mezcla de fases cristalinas con hidroxisodalita (Hs) y zeolita P cúbica (Pc) (figura 6-20). El contenido en potasio resultó superior a las síntesis anteriores, pero fue debido al hidróxido de potasio que quedó retenido en la zeolita, como indica la elevada relación molar cationes alcalinos/aluminio (tabla 5-12).

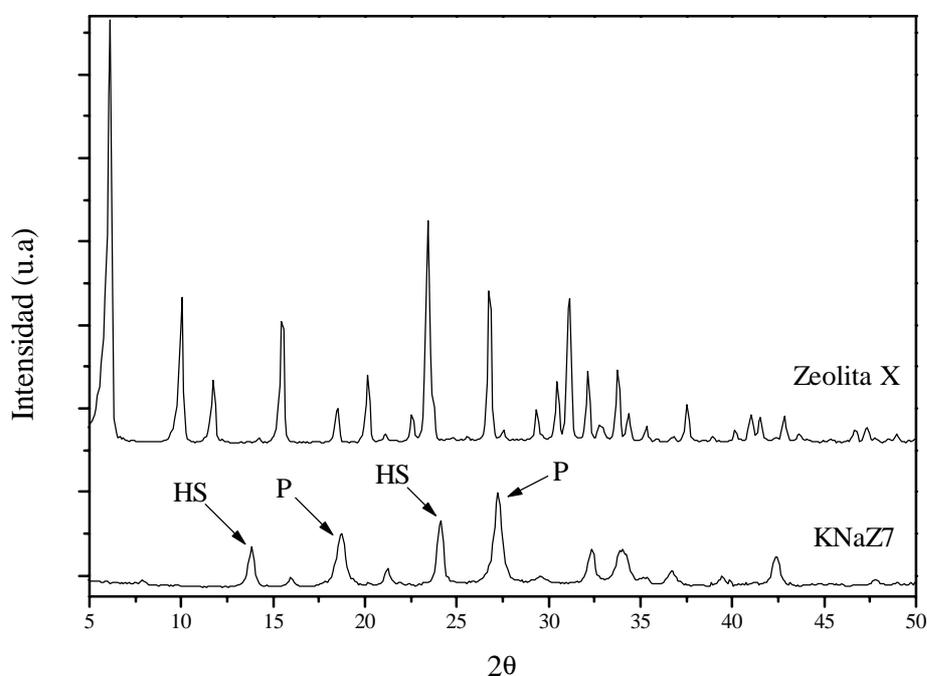


Figura 6-20. Diffractograma de Rayos X de la zeolita NaKZ8.

De todo lo anterior resulta la necesidad de hacer variaciones en la etapa de síntesis para conseguir zeolita X de alta cristalinidad con elevado contenido en potasio y con un tiempo de síntesis relativamente corto.

Con este fin, se realizó un experimento con las mismas relaciones molares que la zeolita NaKZ6 y elevando la temperatura de la etapa de envejecimiento a 100°C (NaKZ9). En este caso, se produce un rápido crecimiento de los núcleos cristalinos

formados, con lo que se acorta el tiempo de síntesis. Sin embargo, se observa la aparición de mezcla de fases cristalinas (zeolita X e hidroxisodalita) a las dos horas de síntesis (figura 6-21). En la figura se señalan con una flecha los picos característicos de la hidroxisodalita.

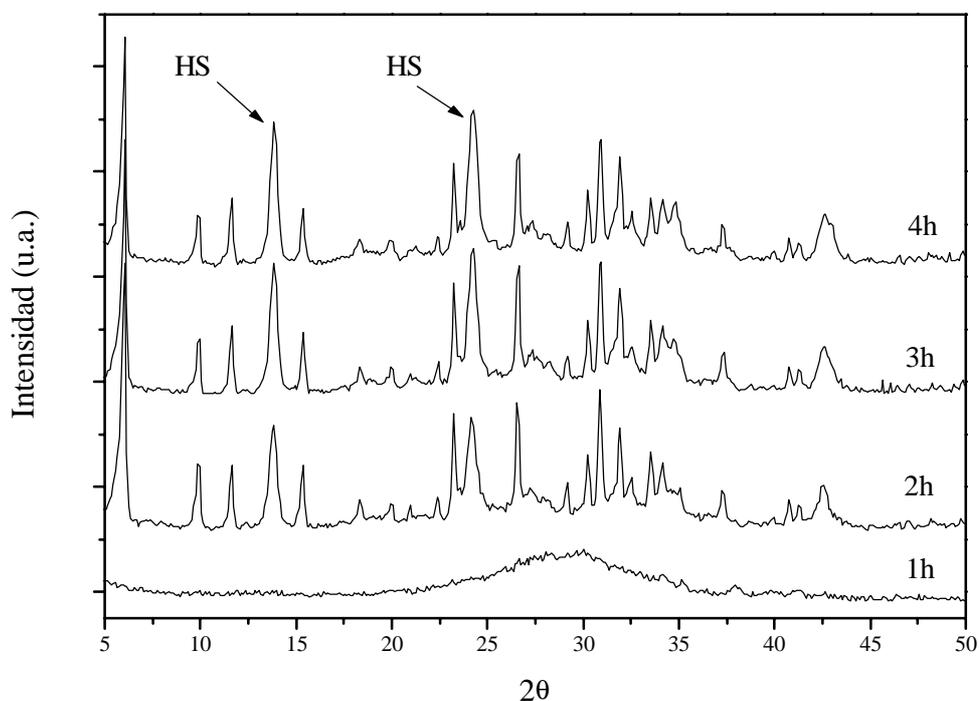


Figura 6-21. Diffractograma de la zeolita NaKZ9.

Con esta síntesis, NaKZ9, se observa la necesidad de aumentar la temperatura de la etapa de envejecimiento, sin alcanzar los 100°C de esta última síntesis, para acelerar el proceso de formación de la zeolita X sin obtener hidroxisodalita.

Por otro lado, y con el objetivo ya mencionado anteriormente de obtener zeolita X de alta cristalinidad y con un menor tiempo de síntesis, se realizó un experimento (NaKZ10) con iguales proporciones en el gel inicial que la zeolita NaKZ6, pero disminuyendo la temperatura de cristalización a 90°C (tabla 5-13). Como puede observarse en la curva cinética (figura 6-22), se consiguió aumentar la cristalinidad en zeolita X respecto a la obtenida con una temperatura de cristalización de 100°C, pero sin evitarse la formación total de hidroxisodalita. Esto parece indicar la

necesidad de reducir la temperatura de cristalización en estas condiciones de síntesis para conseguir zeolita X sin impurezas.

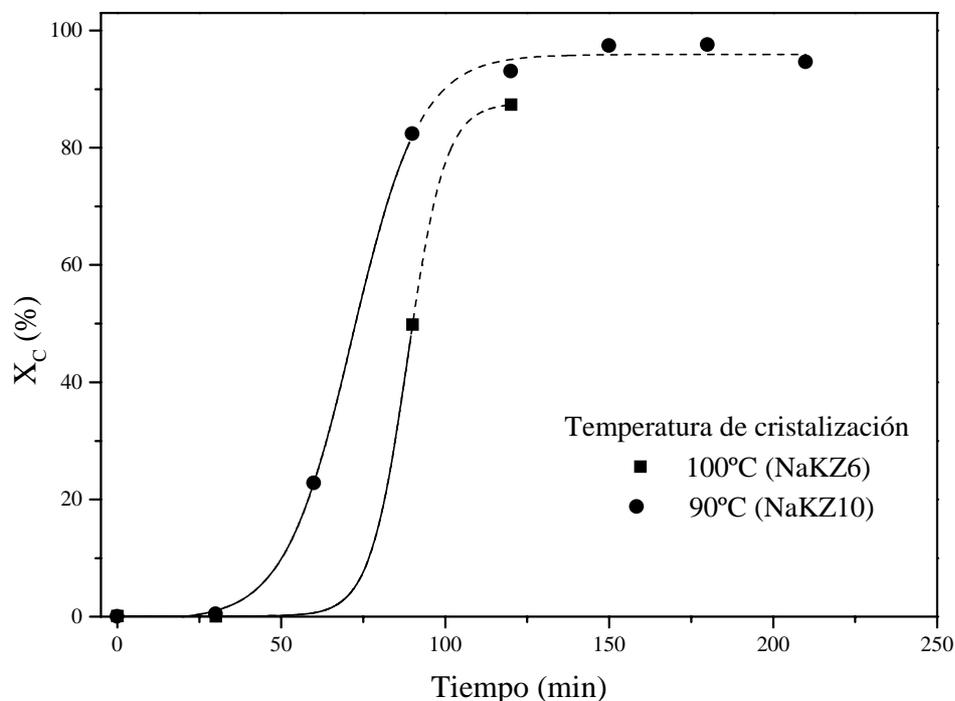


Figura 6-22. Curva cinética de cristalización de la zeolita NaKZ10.

6.1.3. Síntesis a temperatura constante

En estos últimos experimentos, se ha observado que reduciendo la temperatura de cristalización se aumenta el porcentaje de zeolita X y aumentando la temperatura de la etapa de envejecimiento se acelera la síntesis. Debido a estos resultados, se pensó que podría ser aconsejable realizar la síntesis de la zeolita X a temperaturas iguales en las etapas de de envejecimiento y de cristalización para una relación molar ($\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$) de 0.77.

Se realizaron dos experimentos a temperaturas de envejecimiento y de cristalización de 50°C (NaKZ11) y 70°C (NaKZ12). En estas condiciones de síntesis (tablas 5-15 y 5-16) se obtiene zeolita X con un alto grado de cristalinidad y sin la presencia de impurezas como hidroxisodalita o zeolita P (figura 6-23). El tiempo de síntesis es muy inferior cuando la temperatura es de 70°C, consiguiéndose en estas

condiciones zeolita X 100% cristalina a las 14 horas. También, se observa que las zeolitas permanece estables con el tiempo sin degradarse a otras fases ni disolverse en el medio de síntesis.

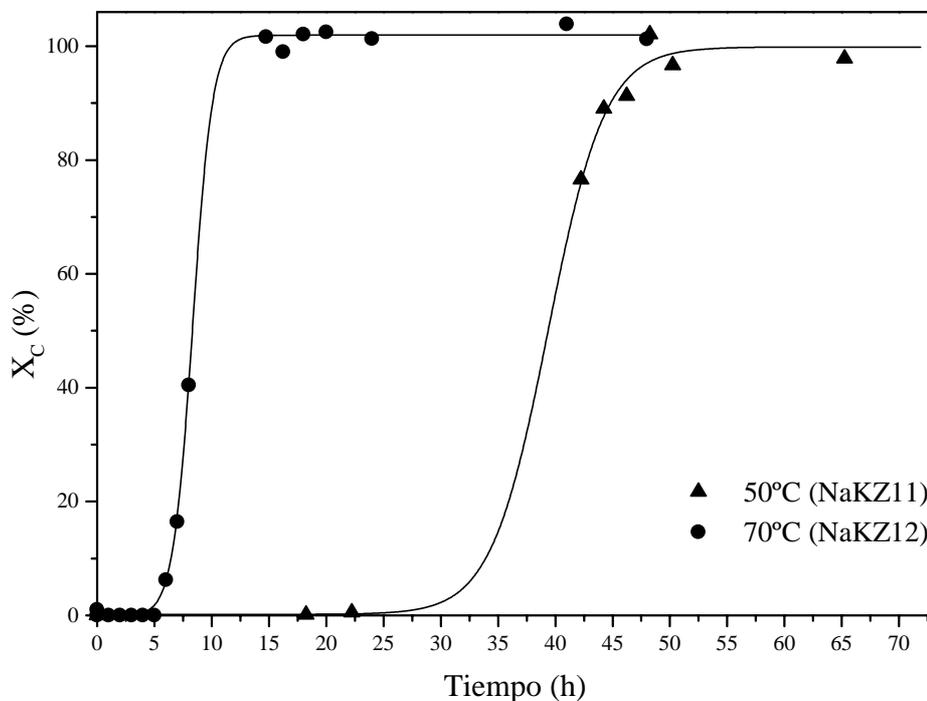


Figura 6-23. Curvas cinéticas de las zeolitas NaKZ11 y NaKZ12.

El análisis de las zeolitas por fluorescencia de rayos X (FRX) (tablas 5-15 y 5-16) muestran una baja relación molar silicio/aluminio próxima a la unidad con un ligero exceso de cationes alcalinos. Esta baja relación se confirma en el espectro de RMN de ^{29}Si (figura 6-24), donde solo se observa el pico correspondiente a los enlaces $\text{Q}^4(4\text{Al})$ a -84 ppm y un pequeño hombro correspondiente a enlaces $\text{Q}^4(3\text{Al})$ a -88 ppm. El espectro de RMN de ^{27}Al (Figura 6-25) muestra un único pico correspondiente al aluminio incorporado en la estructura lo que indica la ausencia de aluminio extrarred.

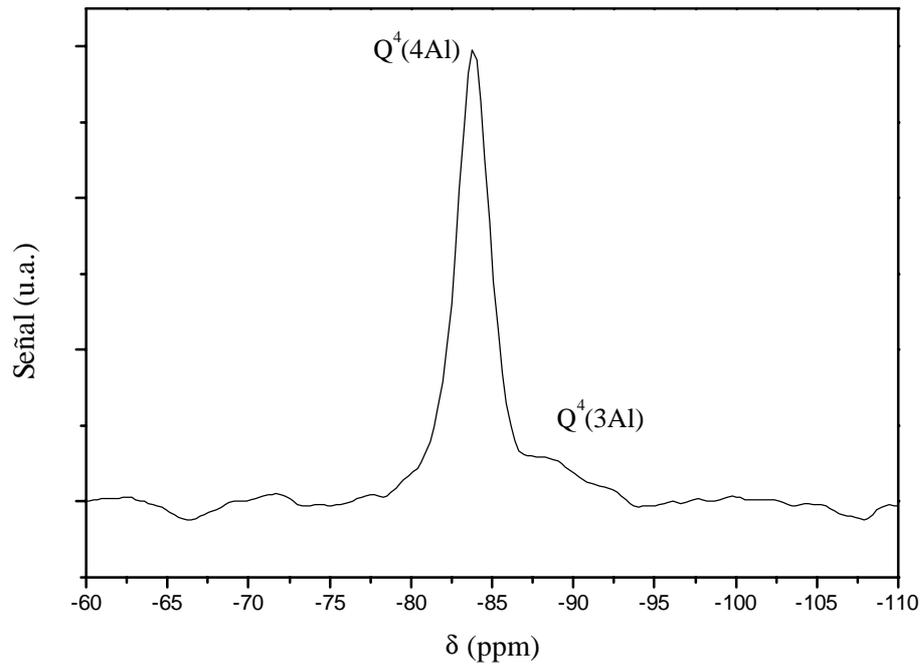


Figura 6-24. Espectro de RMN de ^{29}Si de la zeolita NaKZ12.

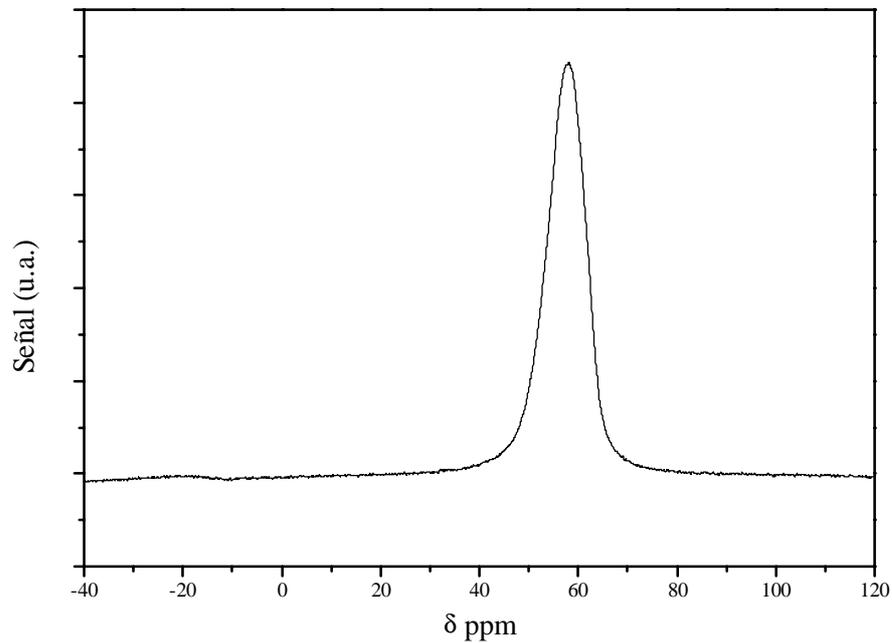


Figura 6-25. Espectro de RMN de ^{27}Al de la zeolita NaKZ12.

En las microfotografías de barrido (figura 6-26) se aprecia la morfología característica de estas zeolitas, con agregados cristalinos de forma esférica, y sin grandes diferencias en el tamaño de partícula, respecto a las anteriores.

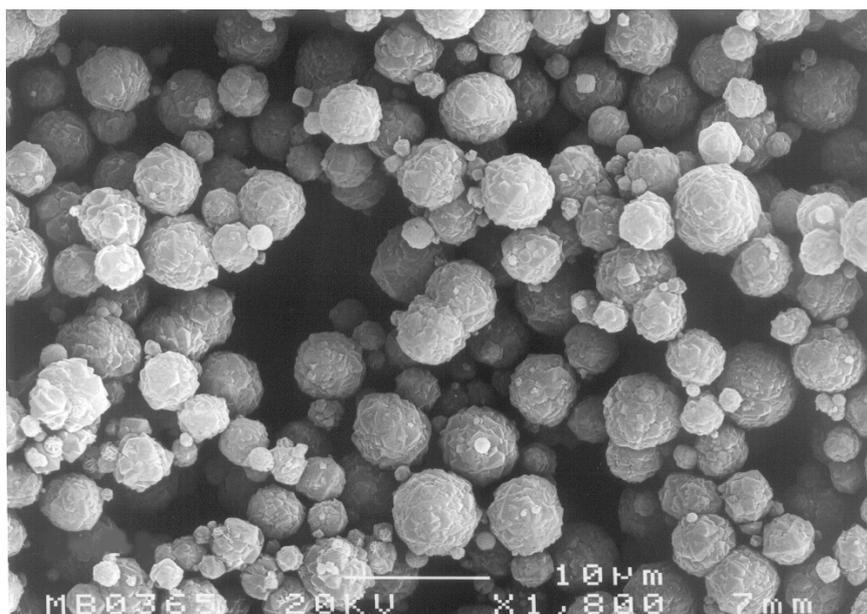


Figura 6-26. Microfotografía de barrido de la zeolita NaKZ12.

Se ha conseguido por tanto obtener zeolita X con alto grado de cristalinidad y sin impurezas, con baja relación molar silicio/aluminio, con un contenido en potasio cercano al 9% y en un tiempo de síntesis relativamente corto.

No obstante, y con el fin de aumentar la cantidad de potasio en esta zeolita sintetizada y potenciar las propiedades básicas del mismo, se realizó una síntesis (NaKZ13) manteniendo constante la composición del gel inicial pero disminuyendo la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ hasta 0.7 (tabla 5-17).

En el difractograma de esta zeolita (figura 6-27) se observa la presencia de halo amorfo incluso a las 21 horas de síntesis y mezcla de fases en la parte cristalina. Las fases cristalinas detectadas son la zeolita X y otra fase no identificada que podría ser silicato de sodio y/o potasio. En los difractogramas puede apreciarse que la impureza se forma desde el principio de la síntesis, por lo que no se debe a una degradación o disolución de la zeolita X formada. Esto es debido a que el sodio es el promotor de la estructura de la zeolita X y al aumentar la cantidad de potasio en el medio y con estas condiciones de síntesis, se favorece la formación de una estructura diferente, no determinada pero que tampoco corresponde a la estructura LTL promovida por el potasio (Feijen, 1994a).

Esto indica que no es posible aumentar la cantidad de potasio de la zeolita X obtenida en estas condiciones. Por lo que será necesario realizar intercambio iónico para conseguir zeolita X en forma potásica.

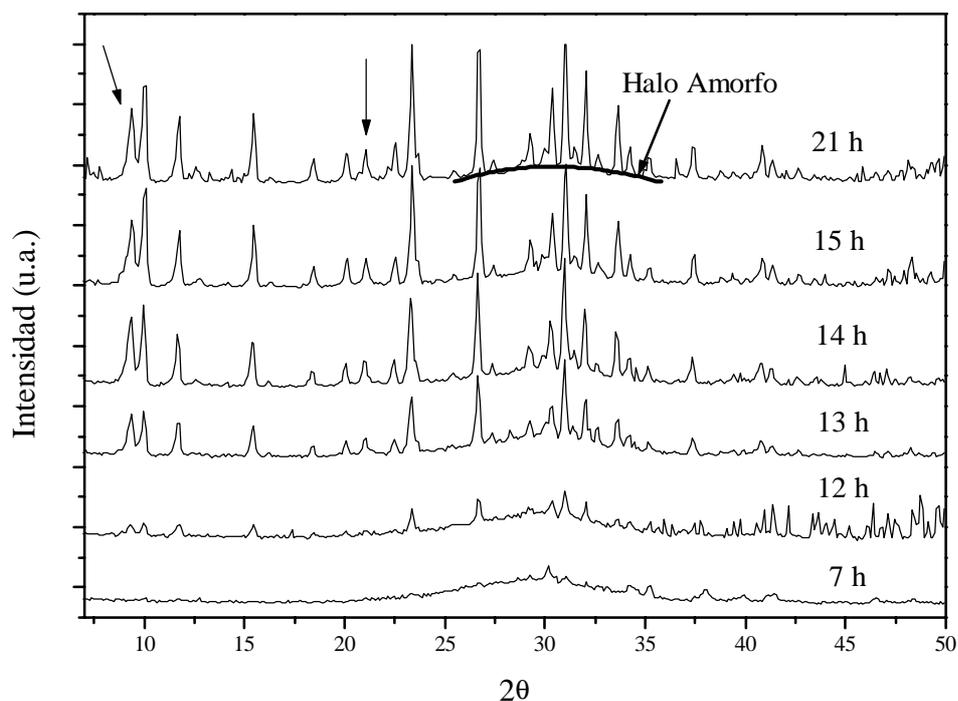


Figura 6-27. Diffractogramas de la zeolita NaKZ13.

Influencia del tipo de reactor

Con el objetivo de realizar la síntesis empleando calefacción por microondas y dado que los reactores que se emplean en el microondas son de diferente material (tetrafluorometaxilo) a los empleados en la calefacción convencional (vidrio), se consideró de interés realizar la síntesis en estos reactores con calefacción convencional como paso previo a la síntesis por microondas.

Para ello se realizó una síntesis (NaKZ14) con la misma composición del gel inicial y en las mismas condiciones que la zeolita NaKZ12 pero empleando un reactor de tetrafluorometaxilo (TMF) (tabla 5-18).

El difractograma de rayos X (figura 6-28) muestra que se obtiene zeolita X sin impurezas y de alta cristalinidad, semejante al obtenido en la zeolita NaKZ12. La relación molar silicio/aluminio y el contenido en potasio son coincidentes respecto a la síntesis en reactor de vidrio (tabla 5-16).

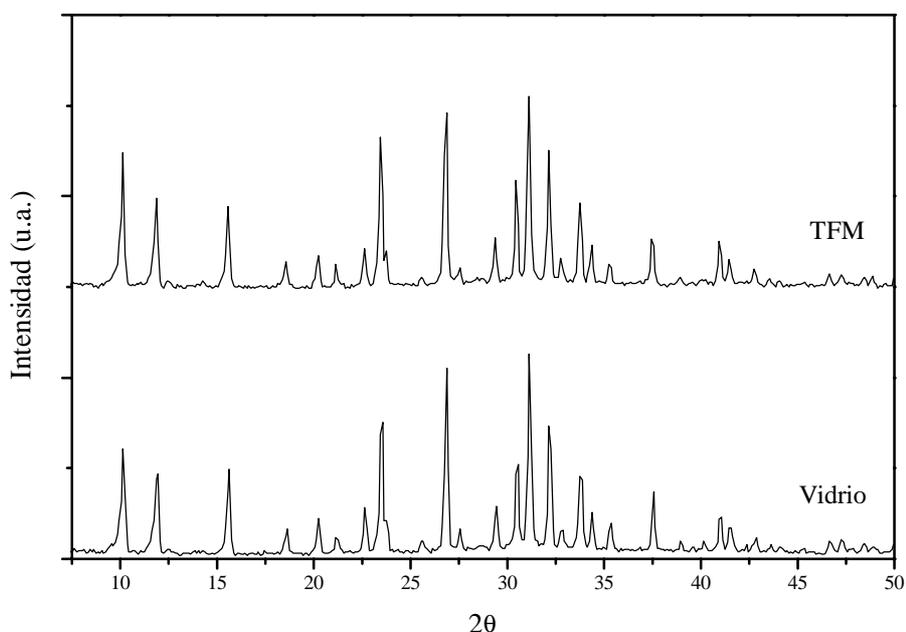


Figura 6-28. DRX para zeolitas sintetizadas en diferente tipo de reactores.

Influencia del tipo de calefacción

Para estudiar la influencia que el tipo de calefacción tiene sobre la síntesis de la zeolita se realizó una síntesis (NaKZ15) con las proporciones y la misma temperatura que la zeolita NaKZ12 pero empleando calefacción por microondas (tabla 5-19).

En la figura 6-29 se presenta la curva cinética de la síntesis en microondas, observándose que se consigue la máxima cristalinidad a menor tiempo que con la calefacción convencional. Esta reducción del tiempo de síntesis se debe a que la calefacción por microondas es directa y se absorbe uniformemente por todo el volumen de la muestra, produciéndose el calentamiento de todo el gel de síntesis y consiguiéndose por ello un aumento rápido de la temperatura (Fini, 1999). En la calefacción convencional, el calor se transfiere por conducción y convección desde el

exterior del medio hasta el interior de las partículas, produciéndose un gradiente de temperaturas en el medio de síntesis y aumentando la temperatura más lentamente.

En la figura 6-30 se muestra la derivada de la cristalinidad para cada forma de calefacción, observándose como en la calefacción por microondas se acorta el periodo de envejecimiento y se aumenta la velocidad de cristalización, reduciéndose el periodo de cristalización (menor anchura del pico), debido a que la formación de los núcleos cristalinos en la etapa de envejecimiento y su posterior crecimiento en la etapa de cristalización se produce de forma uniforme en toda la masa del gel de síntesis.

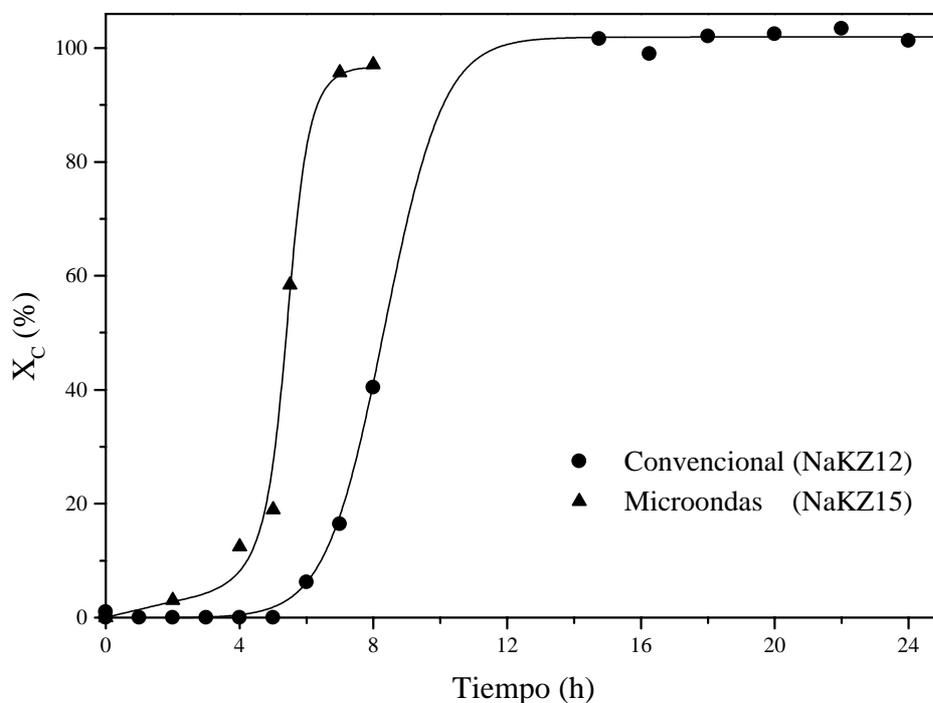


Figura 6-29. Curvas cinéticas empleando distinto tipo de calefacción.

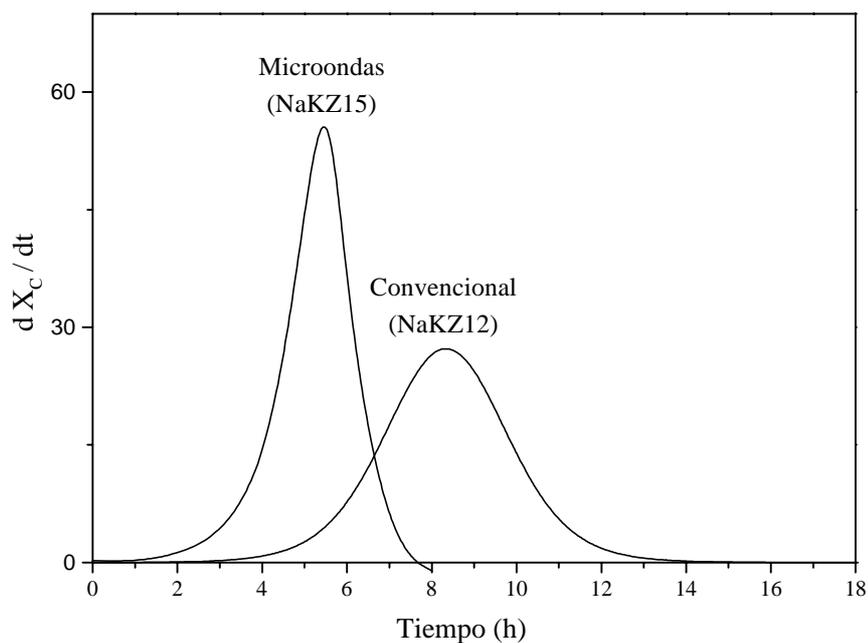


Figura 6-30. Derivada de la curva cinética empleando distinto tipo de calefacción.

La caracterización por DRX y FRX (tabla 5-19) muestra, que se produce zeolita X sin impurezas y con una relación molar silicio/aluminio igual a la obtenida con calefacción convencional (tabla 5-16) y las microfotografías de barrido (figura 6-31) muestran una morfología de los cristales semejante a la obtenida por calefacción convencional (figura 6-26).

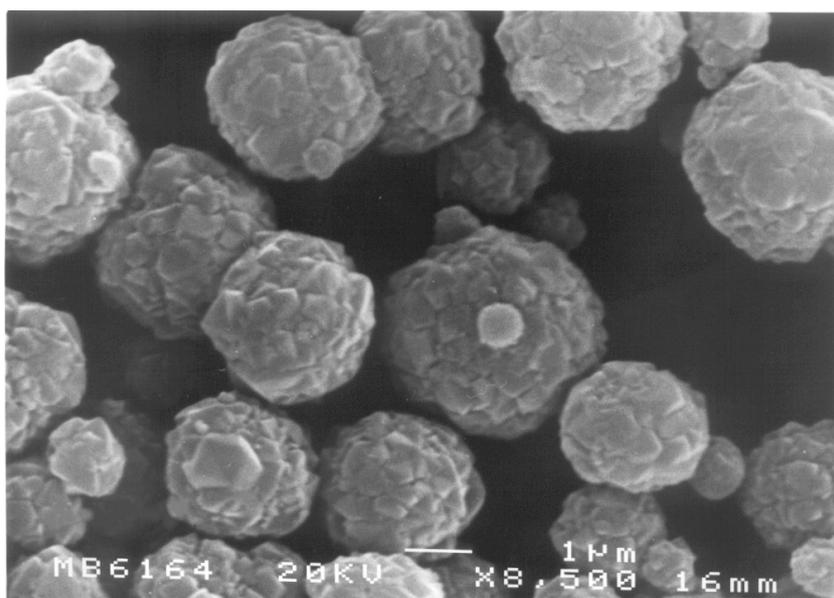


Figura 6-31. Microfotografía de barrido de la síntesis en microondas.

Desde el punto de vista de la síntesis, la calefacción por microondas acorta el tiempo de síntesis manteniendo el resto de propiedades de la zeolita. Dado que la reducción del tiempo se debe a la uniformidad en la calefacción, se consideró de interés realizar en este punto la síntesis empleando agitación para comprobar a qué velocidad de agitación mecánica corresponde la calefacción por microondas. Para realizar esta comparación se realizaron tres experimentos adicionales, NaKZ16 (tabla 5-20), NaKZ17 (tabla 5-21) y NaKZ18 (tabla 5-22), a 250, 500 y 750 r.p.m., respectivamente, en las mismas condiciones que la zeolita NaKZ12.

En todos los casos se obtuvo zeolita X sin impurezas y de alta cristalinidad. En las curvas cinéticas (figura 6-32) se puede observar como se produce una aceleración del proceso de síntesis al emplearse una mayor agitación, no existiendo diferencia en la cinética de cristalización entre las velocidades de 750 r.p.m. (no representada en la figura) y 500 r.p.m.. La síntesis con calefacción por microondas equivale a una velocidad de agitación mecánica de aproximadamente 250 r.p.m.

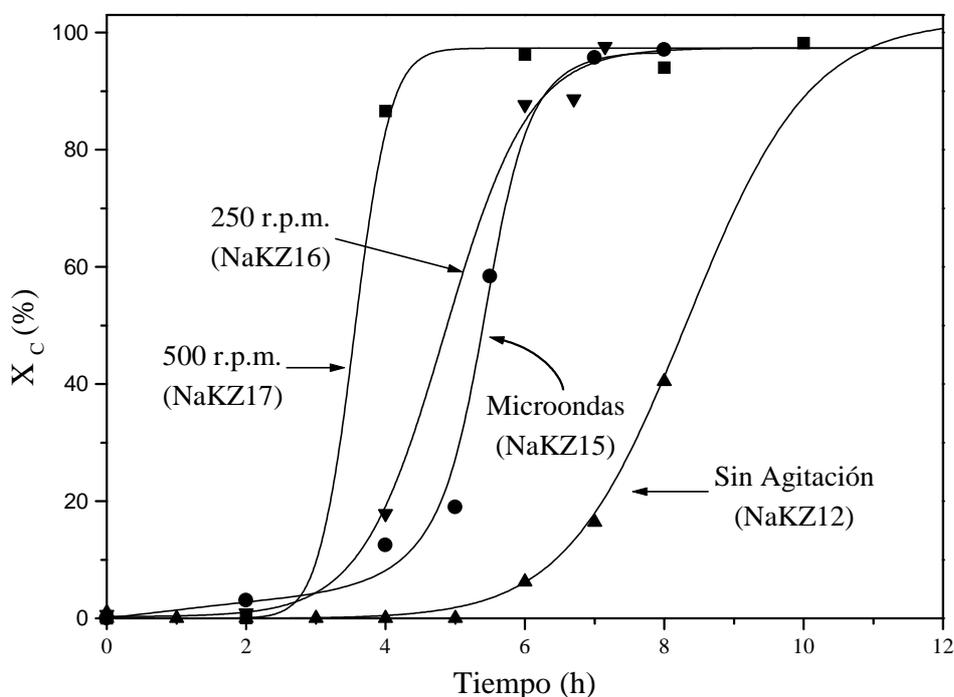


Figura 6-32. Influencia de la velocidad de agitación durante la síntesis.

El análisis de los productos de la síntesis por FRX muestra que la relación molar silicio/aluminio, contenido en potasio, etc. se mantiene al variar la velocidad de agitación (tablas 5-20 a 5-22). La microfotografía de barrido (figura 6-33) muestra como al realizar la síntesis con agitación los agregados cristalinos de forma esférica que aparecían cuando no se empleaba agitación se rompen dando lugar a agregados de menor tamaño y sin una forma definida.

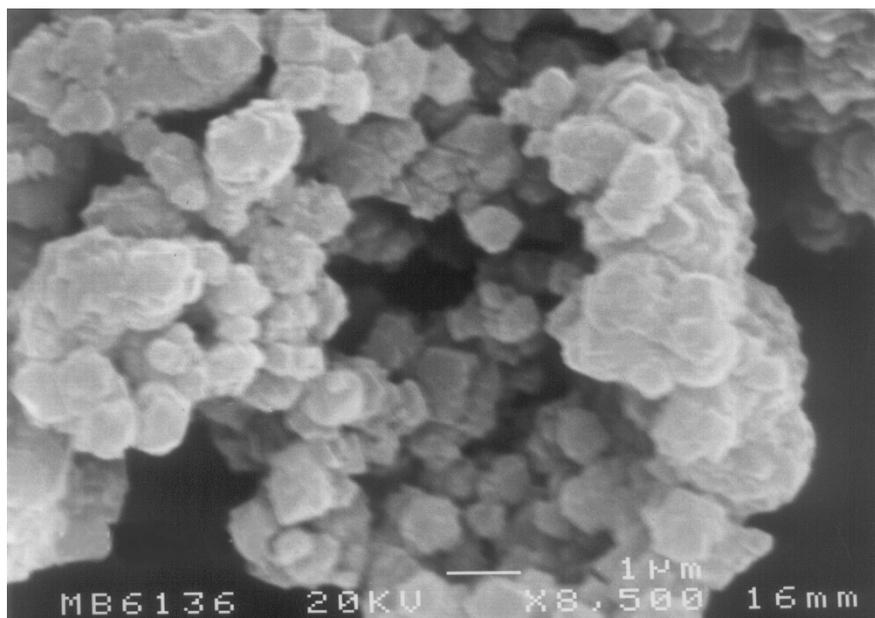


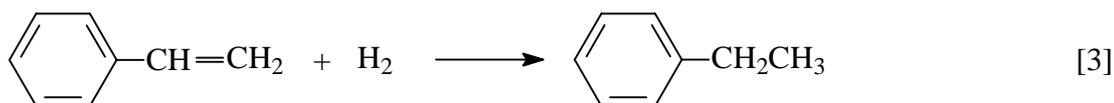
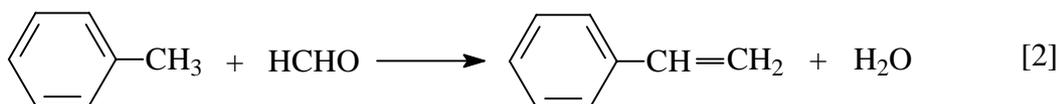
Figura 6-33. Microfotografía de barrido de la zeolita NaKZ17.

La agitación solo influye en la cinética de cristalización y en la morfología de los cristales que se obtienen, sin tener influencia en la fase cristalina o en la composición de la zeolita que se obtiene.

6.1.4. Propiedades catalíticas básicas de las zeolitas sintetizadas

La alquilación de tolueno con metanol es una reacción ampliamente estudiada (Yashima, 1972; Itoh, 1980; Davis, 1989), que conduce a la obtención selectiva de xilenos o una mezcla de estireno y etilbenceno dependiendo de las propiedades ácido-base del catalizador empleado. Así, la alquilación del tolueno en el anillo aromático para dar xilenos, se produce cuando se utilizan catalizadores ácidos, tales como sílice-alúmina y zeolitas intercambiadas con cationes multivalentes, mientras que la alquilación en la cadena lateral para dar estireno y etilbenceno, tiene lugar sobre catalizadores con propiedades básicas, tales como zeolitas X e Y intercambiadas con cationes alcalinos y óxidos de calcio, magnesio, etc. Por ello esta reacción es adecuada para conocer las propiedades ácido-base de un catalizador y puede utilizarse como ensayo catalítico de los materiales sintetizados.

El mecanismo de reacción que se suele aceptar para la alquilación de tolueno con metanol en la cadena lateral es el siguiente:



En la reacción (2), el estireno se forma por reacción del tolueno con el formaldehído producido en la reacción (1), por deshidrogenación del metanol. En la reacción (3), el estireno se hidrogena a etilbenceno mediante el hidrógeno formado en la reacción (1).

En la metilación de tolueno con metanol sobre las zeolitas sintetizadas en este trabajo (figura 6-34) se ha observado que es necesario tener zeolita con estructura FAU para que se produzca la metilación, ya que la reacción llevada a cabo con

hidroxisodalita, a pesar de tener baja relación molar silicio/aluminio, no mostró actividad (NaZ4). También, se ha observado que al disminuir la relación molar silicio/aluminio la zeolita es más activa, produciéndose mayoritariamente la metilación en el anillo (actividad catalítica ácida) cuando el catión es sodio (NaY-NaZ2) y disminuyendo ésta y aumentando la metilación en la cadena lateral (actividad catalítica básica) al aumentar la proporción de potasio en la zeolita (NaKZ15).

La zeolita NaY empleada para estudiar la influencia de la relación molar silicio/aluminio, y que se empleará en estudios posteriores, se sintetizó según Valverde (Valverde, 1987) y las principales propiedades físicas y químicas vienen resumidas en la tabla 5-23.

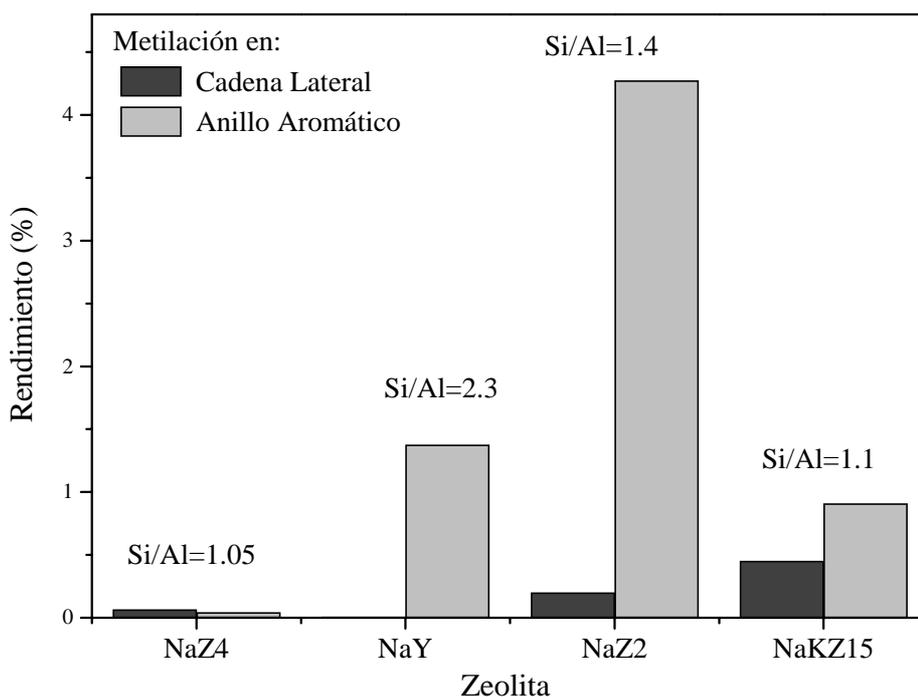


Figura 6-34. Metilación de tolueno con metanol sobre zeolitas con diferente relación molar silicio/aluminio y distintos cationes.

Un factor importante en las zeolitas de síntesis es la relación molar cationes alcalinos/aluminio (apartado 5.3). Valores de esta relación por debajo de la unidad suponen que la zeolita está protonada y predominan los productos de metilación en el

anillo (figura 6-35). Cuando el valor de esta relación aumenta, disminuye el rendimiento de los productos de metilación debido a la actividad catalítica ácida y aumenta el rendimiento de los productos de metilación en la cadena lateral (estireno y etilbenceno), indicativos de la reacción básica. En general, el rendimiento de la metilación por vía básica aumenta cuando lo hace la relación molar cationes alcalinos/aluminio.

El aumento de la actividad catalítica básica no corresponde a la propia zeolita, sino a la pequeña cantidad de hidróxidos que pueden quedar retenidos, y que pueden ser eliminados en mayor o menor grado con el lavado, obteniéndose resultados muy diferentes en el ensayo catalítico, como se observa en la figura 6-36 . La influencia de la etapa de lavado en la síntesis se estudiará posteriormente en el apartado 6.1.5.

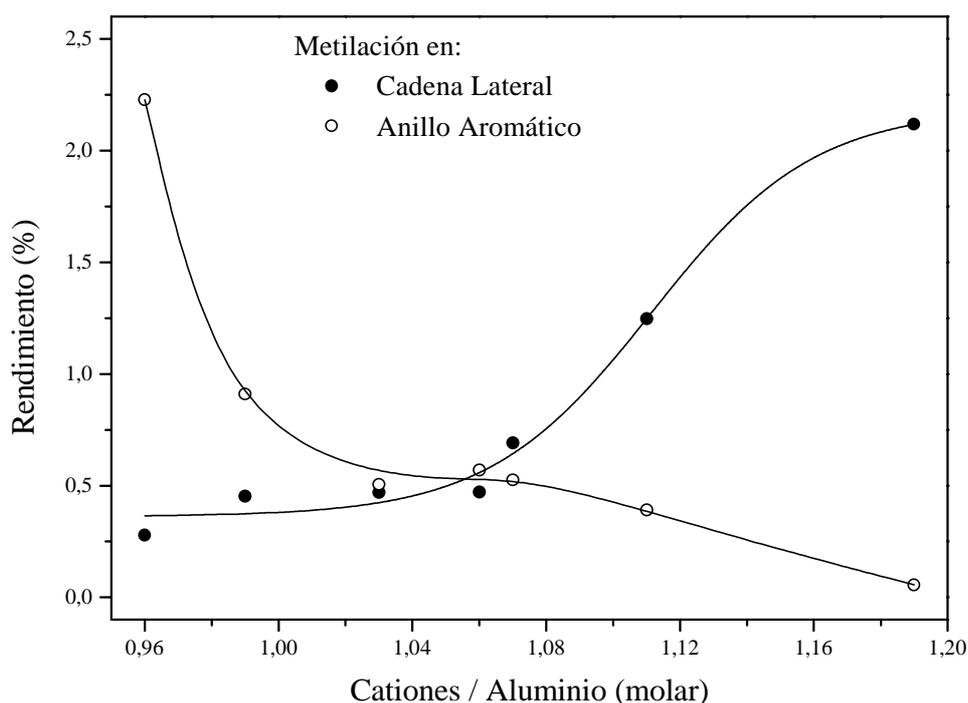


Figura 6-35. Variación del rendimiento en la metilación del tolueno con metanol en función de la relación molar cationes alcalinos/aluminio.

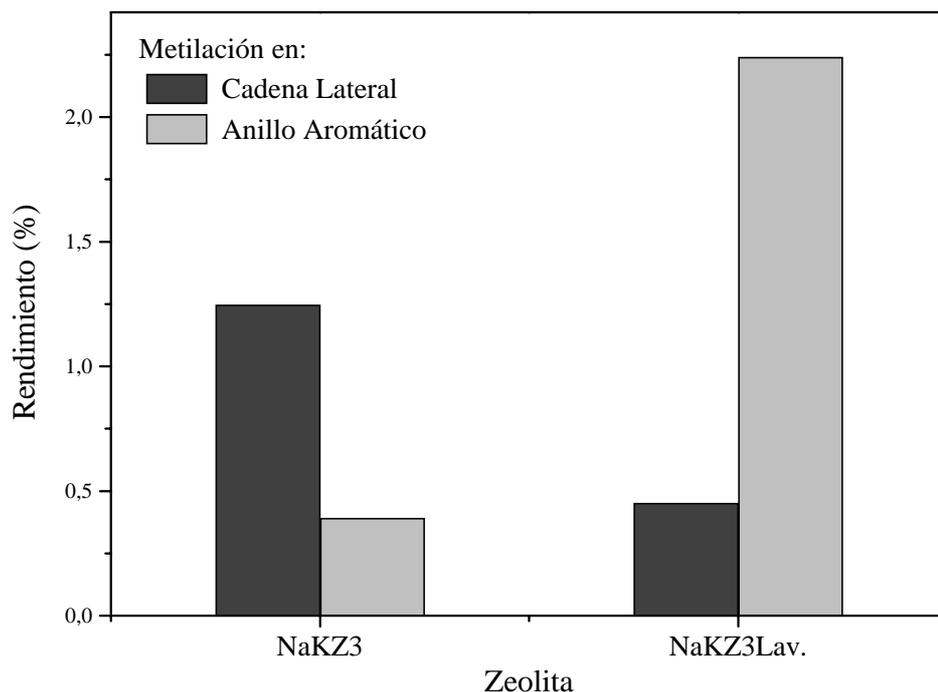


Figura 6-36. Variación del rendimiento en el ensayo catalítico de la zeolita NaKZ3 de síntesis sometida a un nuevo lavado con disolución 0.01N de NaOH (NaKZ3Lav.).

Cuando en el producto de la síntesis se produce hidroxisodalita como impureza, se retiene una mayor cantidad de hidróxidos (mayor relación molar cationes alcalinos/aluminio) como se observa en las zeolitas NaZ4 (tabla 5-4), NaKZ6 (tabla 5-10), NaKZ7 (tabla 5-11), NaKZ8 (tabla 5-12) y NaKZ9 (tabla 5-13). En estas zeolitas (figura 6-37), cuando el contenido en hidroxisodalita es elevado (superior al 50%) no se produce la metilación del tolueno a pesar de tener una relación molar cationes alcalinos/aluminio superior a la unidad (1.2). Sin embargo, como puede apreciarse en la figura 6-37, la presencia de zeolita X favorece la actividad catalítica básica sin aumentar la actividad catalítica ácida, siempre y cuando se encuentre en valores superiores al 50%.

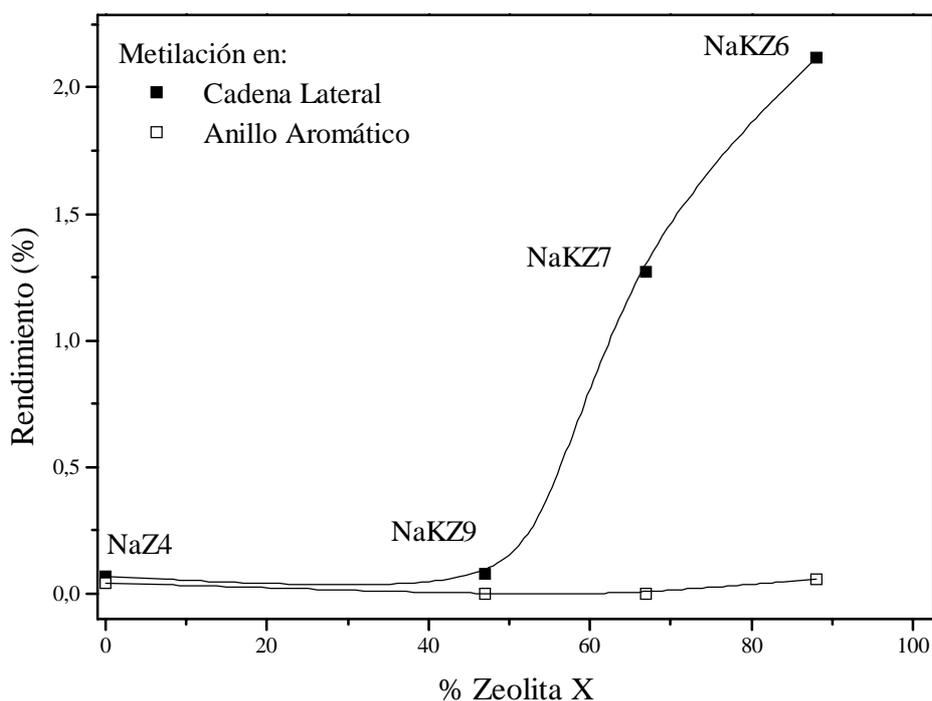


Figura 6-37. Rendimiento en la alquilación de tolueno con metanol en función del contenido en zeolita X.

6.1.5. Estudio de la etapa de lavado en la síntesis de zeolita X

Para estudiar la cantidad de hidróxidos que pueden quedar impregnados en la zeolita durante la síntesis y como afectan a las propiedades estructurales y catalíticas se ha llevado a cabo el estudio de la etapa de lavado posterior a la síntesis.

El estudio de la etapa de lavado se realizó en la zeolita NaKZ6 y en la zeolita NaKZ12. En ambos casos, después de la síntesis la zeolita se lavó varias veces con 100 mL de disolución 0.01N de NaOH, para evitar que la zeolita se protonase. Después de cada lavado se tomó una muestra para caracterizar su composición y estructura y determinar su actividad en el ensayo catalítico de metilación de tolueno con metanol.

Los difractogramas de rayos X de estos materiales muestran que cuando la zeolita no se lava, solo se filtra, no se obtiene zeolita X sino una mezcla de hidroxisodalita y zeolita P (figura 6-38). Para obtener zeolita X es necesario realizar el lavado de la misma, y a medida que se aumenta el número de lavados los picos del difractograma aparecen con mayor intensidad, llegando a un valor constante de intensidad cuando han desaparecido todos los hidróxidos (figura 6-39).

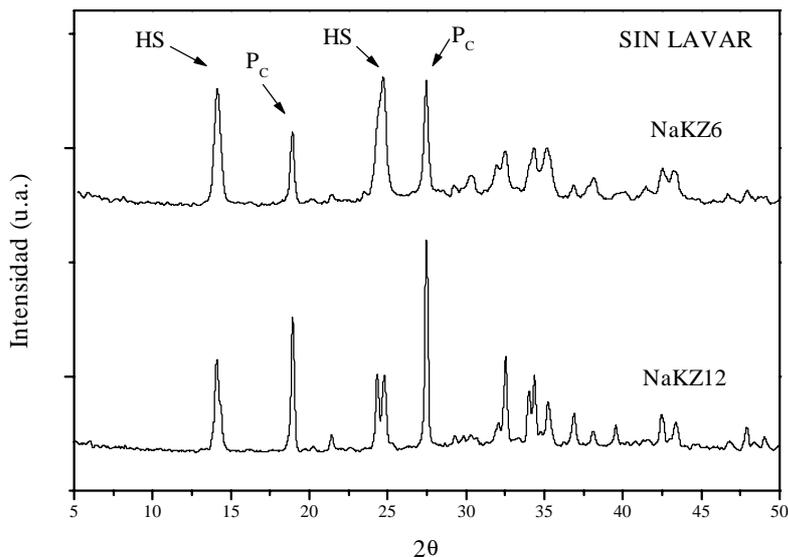


Figura 6-38. DRX de las zeolita NaKZ6 y NaKZ12 sin lavar.

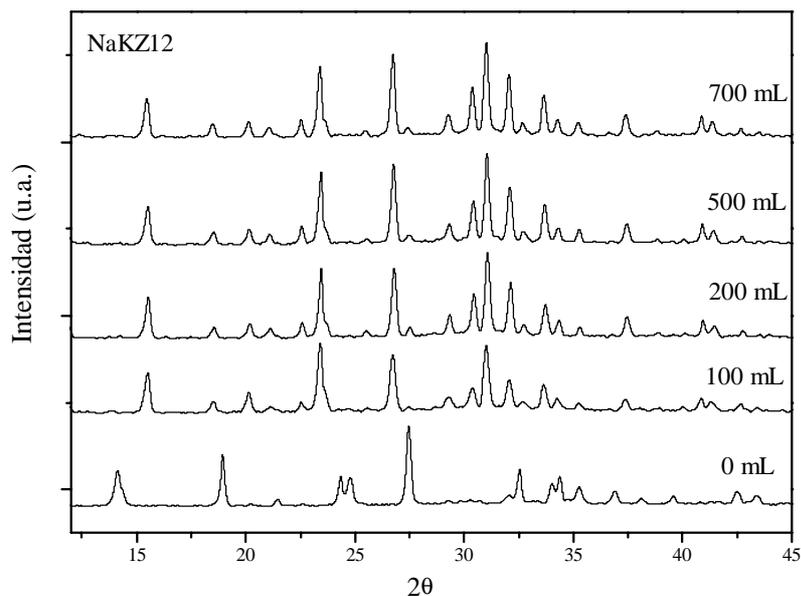


Figura 6-39. Evolución de los difractogramas con el volumen del lavado.

En la figura 6-40 se representa la variación de las relaciones molares silicio/aluminio y cationes alcalinos/aluminio con el volumen de disolución de lavado, para ambas zeolitas, a partir de los datos de fluorescencia de rayos X. Se observa que en la zeolita NaKZ6 se obtiene una mayor cantidad de hidróxidos impregnados, consiguiéndose un valor final de la relación molar cationes alcalinos/aluminio de 1.11, mientras que en la zeolita NaZ12 se obtiene un valor de 0.96, lo que indica que han desaparecido todos los hidróxidos. En ambas zeolitas el exceso de hidróxidos está formado aproximadamente por un 60% de hidróxido de sodio y un 40% de hidróxido potásico. En la zeolita NaKZ6 se obtiene siempre un exceso de cationes, debido probablemente a la presencia de hidroxisodalita en la estructura. Esta fase es más compacta (2.5\AA) que la estructura FAU (7.4\AA) y puede estar reteniendo en su interior cierta cantidad de hidróxidos que no se consiguen eliminar con este tipo de lavado. En ambas zeolitas la relación molar silicio/aluminio se mantiene constante con el volumen de lavado, obteniéndose un valor medio de 1.09, pero siempre el valor en la zeolita NaKZ6 es ligeramente inferior al de la zeolita NaKZ12.

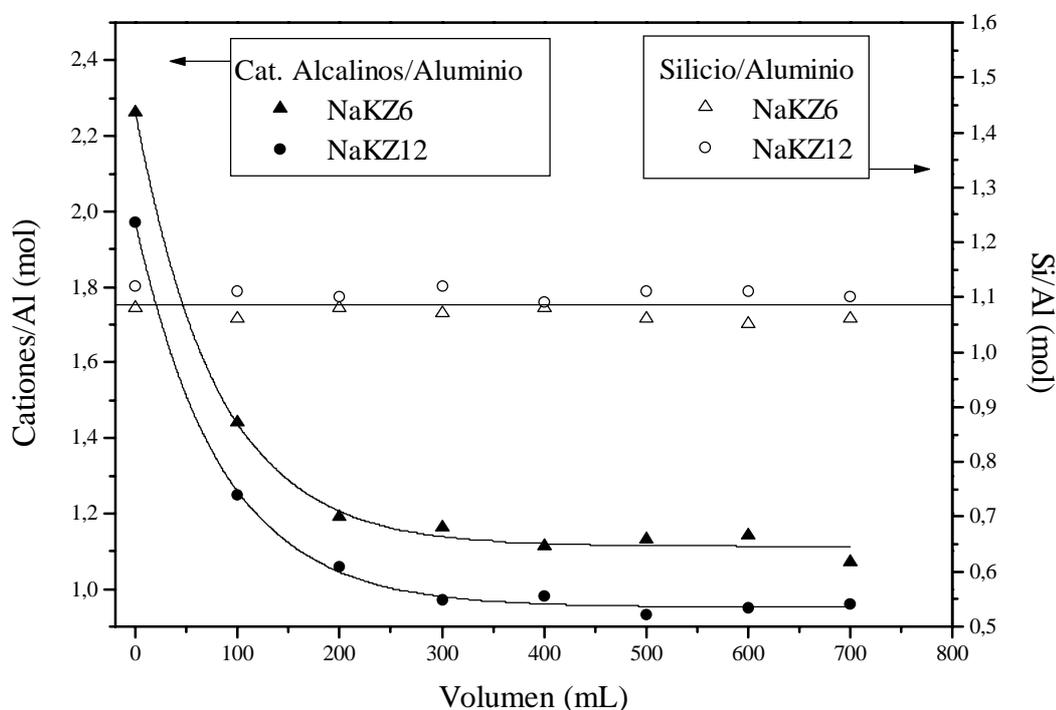


Figura 6-40. Variación de las relaciones molares cationes alcalinos/aluminio y silicio/aluminio con el volumen del lavado.

La superficie específica (figura 6-41) que se consigue en el lavado de la zeolita NaKZ12 es superior a la de la zeolita NaKZ6 debido en gran parte a la hidroxisodalita presente en esta última zeolita, que tiene una estructura más cerrada (2.5\AA) que la estructura FAU (7.4\AA), y a la mayor cantidad de hidróxidos presentes en la zeolita.

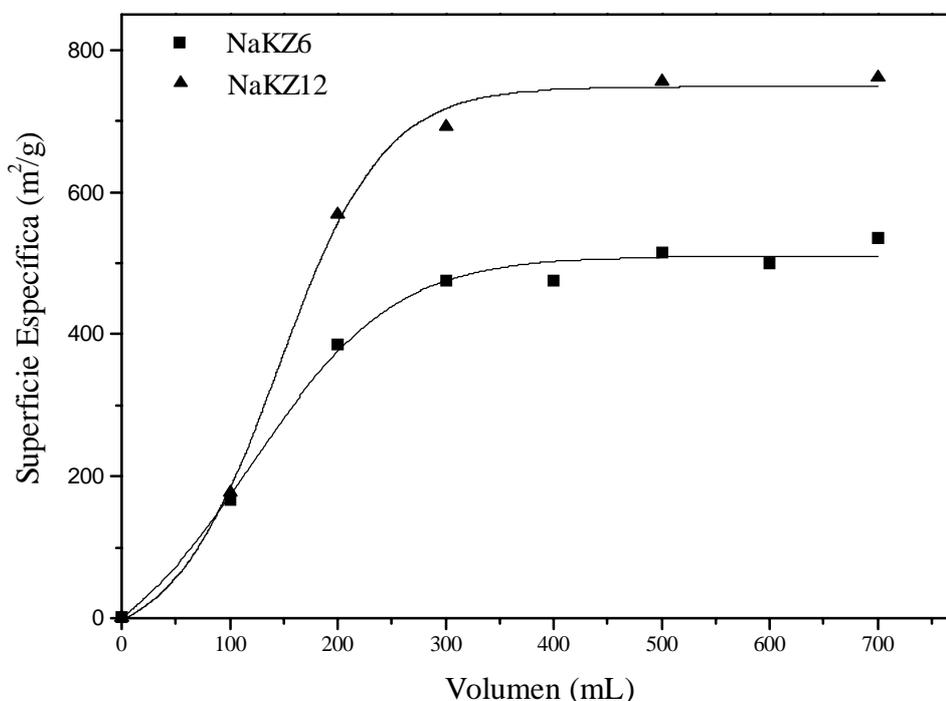


Figura 6-41. Variación de la superficie específica con el volumen de lavado.

En el análisis termogravimétrico se ha observado la misma tendencia obtenida en la superficie específica. En la zeolita NaKZ12 la pérdida de peso llega aproximadamente hasta el 77% mientras que en la NaKZ6 llega al 80%, es decir, la menor pérdida de peso se produce en la zeolita de menor superficie y mayor contenido en hidróxidos (figura 6-42).

En la gráfica 6-43 se representa la derivada de la pérdida de peso pudiéndose observar las temperaturas a las que se produce dicha pérdida de peso. Cuando la zeolita no se lava la pérdida de peso se debe al agua que queda en la superficie del material, produciéndose esta rápidamente y a baja temperatura ($70\text{-}90^{\circ}\text{C}$). Conforme se lava el material, la pérdida del agua se debe no solo al agua superficial sino también al que queda retenido en los poros produciéndose esta pérdida de forma más lenta y a

mayor temperatura (140-150°C). Cuanto menos cantidad de hidróxidos tiene impregnada la zeolita más marcados están los picos, llegándose a diferenciar para las zeolitas sin hidróxidos un pequeño hombro a 220-230°C de pérdida de peso.

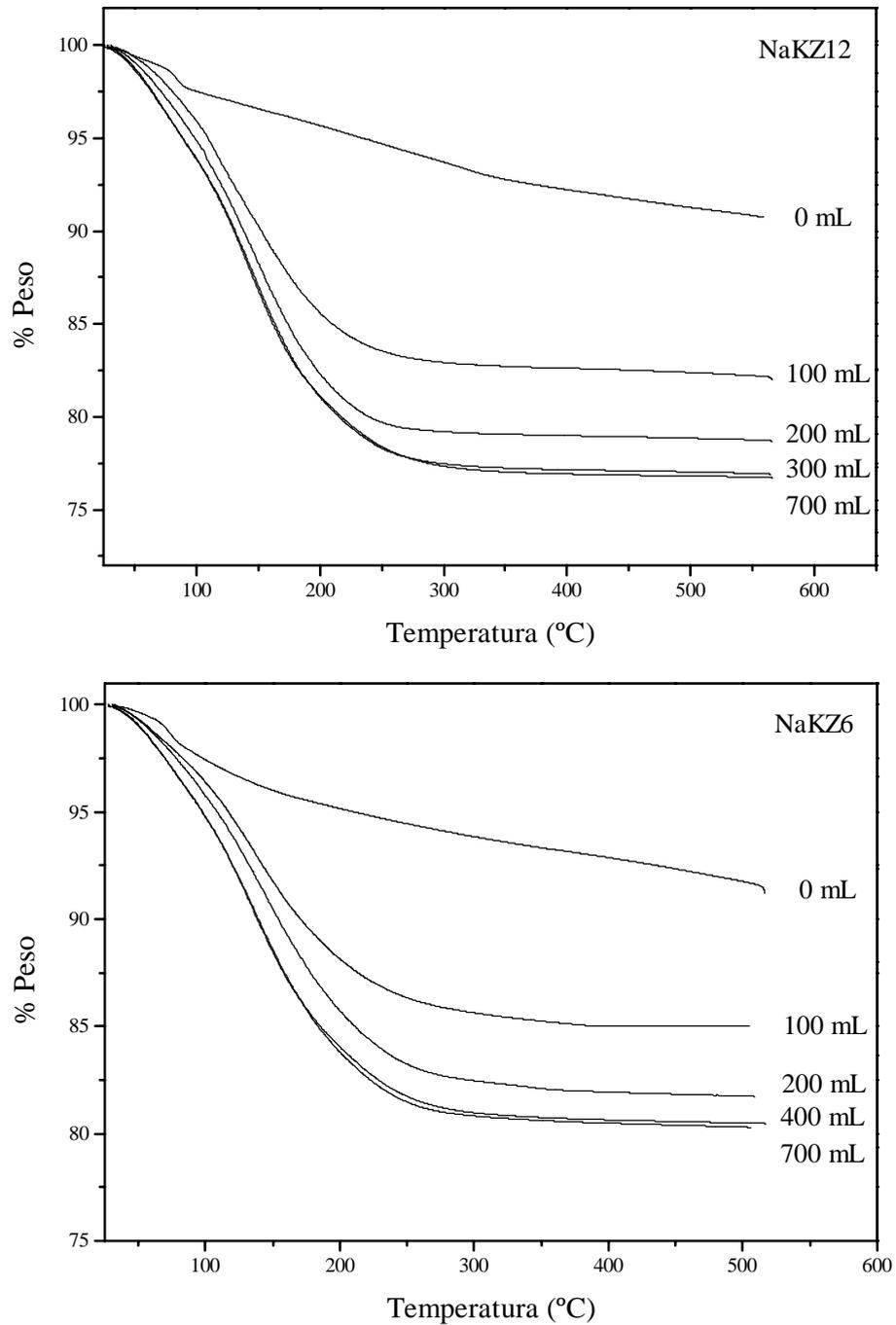


Figura 6-42. Variación de la pérdida de peso con el volumen de lavado.

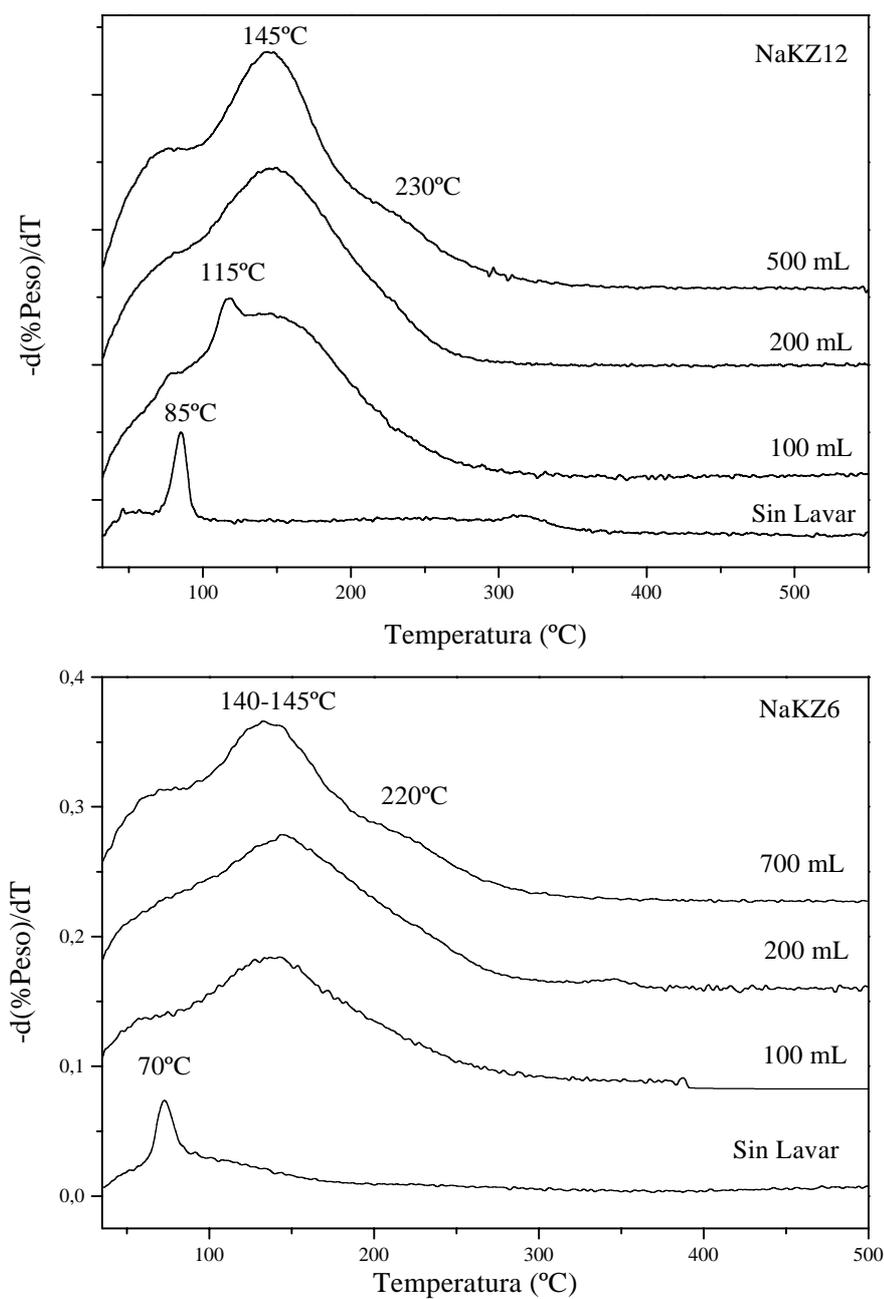


Figura 6-43. Variación de la derivada de la pérdida de peso con el volumen de lavado.

Los espectros de RMN de ^{29}Si y ^{27}Al no muestran variación en los entornos del átomo de silicio en la estructura ni la presencia de aluminio fuera de la estructura (figura 6-44).

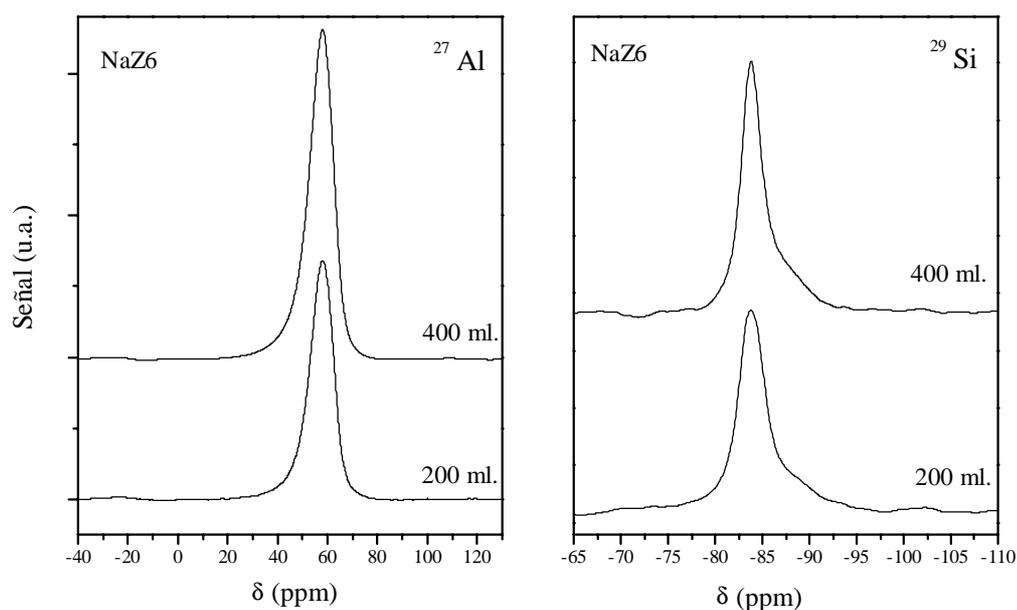


Figura 6-44. Espectros de RMN de ^{27}Al y ^{29}Si en función del lavado.

Para completar la caracterización se realizó el análisis de desorción térmica programada de CO_2 (DTP). En la figura 6-45 se representa este análisis para el lavado de la zeolita NaKZ12 y puede observarse como no existe adsorción de CO_2 cuando la zeolita no se lava. Cuando existen hidróxidos impregnados en la estructura (200 mL) el máximo de desorción de CO_2 se desplaza a mayor temperatura (285°C) respecto a la zeolita sin hidróxidos (700 mL) (235°C), indicando una adsorción más fuerte, lo que indicaría en principio un centro básico más fuerte. El pequeño hombro que aparece a 170°C en la zeolita con hidróxidos (200 mL) podría deberse a la formación de especies carbonato de sodio o potasio. Para comprobar esta posibilidad se realizó un análisis de DTP de CO_2 en las mismas condiciones a un carbonato potásico observándose un pico de desorción a una temperatura próxima a 170°C ($150\text{-}165^\circ\text{C}$).

Cuando no existen hidróxidos en la estructura (700 mL) la adsorción de CO_2 se puede producir sobre los cationes y/o sobre los centros básicos de la zeolita (oxígenos cargados negativamente). Más adelante se comprobará que la adsorción se debe de estar produciendo mayoritariamente sobre los cationes y no sobre los oxígenos de la zeolita, con lo que realmente esta técnica no proporciona información sobre los centros básicos propios de la zeolita.

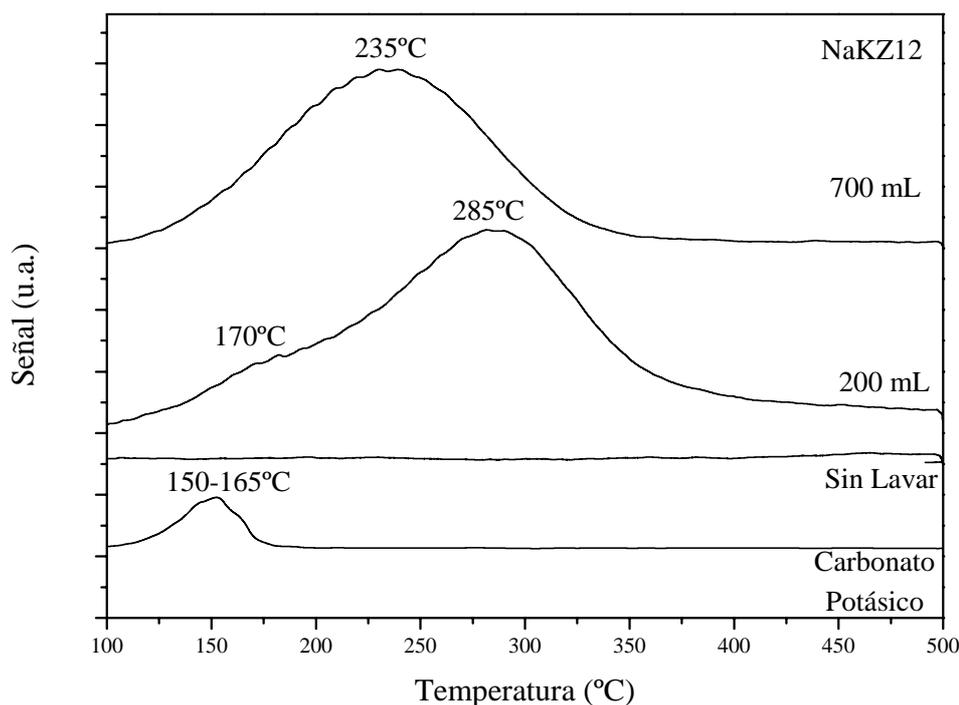


Figura 6-45. DTP de CO₂ en función del volumen de lavado.

En el ensayo catalítico (figura 6-46) se observa la existencia de un máximo en el rendimiento hacia la metilación en la cadena lateral (estireno y etilbenceno) que está situado para ambas zeolitas cuando se ha lavado con 200 mL de disolución de NaOH 0.01N, pero que corresponde a diferente contenido en hidróxidos. En la zeolita NaKZ12 el máximo se da para una relación molar cationes alcalinos/aluminio de 1.1, mientras que en la zeolita NaKZ6 el máximo está alrededor de 1.25. La escasa diferencia entre los rendimientos máximos obtenidos para ambas zeolitas se debe a que la zeolita NaKZ12, con una menor cantidad de hidróxido impregnado, presenta una mayor superficie específica y una estructura más abierta (estructura FAU) que la zeolita NaKZ6 (estructura FAU con impurezas de hidroxisodalita) lo cual compensa la menor proporción de hidróxidos.

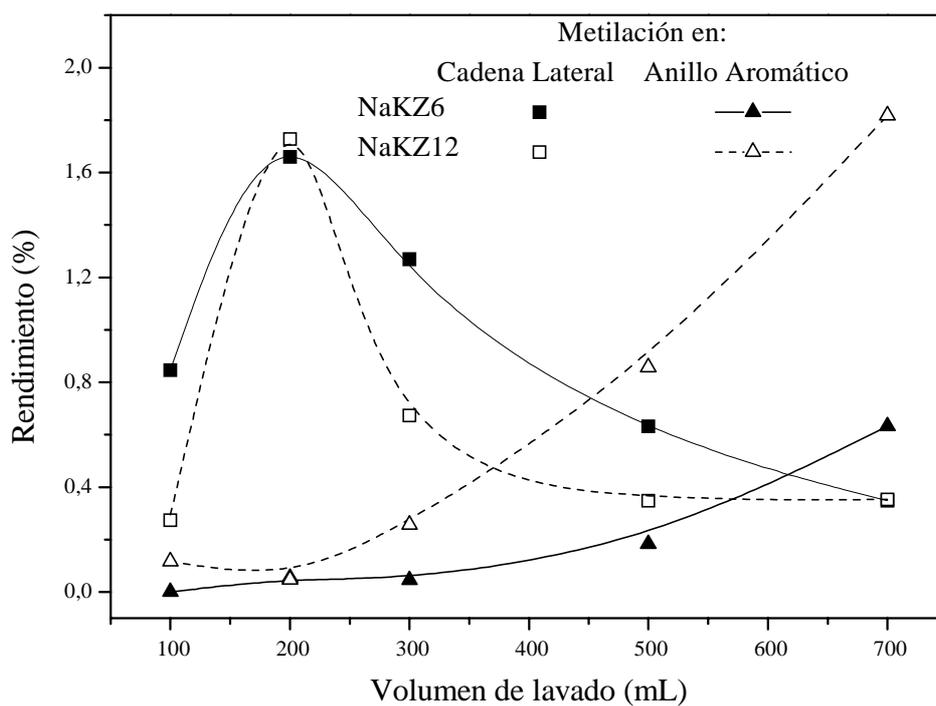


Figura 6-46. Variación del rendimiento en el ensayo catalítico en función del volumen de lavado.

Con este estudio se observa que realizándose el lavado de forma controlada se puede mantener en la zeolita cierta cantidad de hidróxidos impregnados, que no afectan a la estructura ni a la relación molar silicio/aluminio de la zeolita y que potencian las propiedades básicas de la zeolita. Con este método se puede obtener directamente de la síntesis una zeolita con mejores propiedades básicas.

6.2. INTERCAMBIO IONICO EN ZEOLITAS X E Y

Con el fin de mejorar la actividad catalítica de los materiales sintetizados se ha procedido al intercambio de las zeolitas con varios cationes de interés (potasio y cesio) para potenciar sus propiedades básicas.

6.2.1. Experimentos previos

Para seleccionar un método de intercambio iónico entre los descritos que aparecen en bibliografía, se realizaron una serie de intercambios con cesio sobre zeolita Y en forma sódica sintetizada según Valverde (Valverde, 1987) (tabla 5-23). Los tres métodos empleados son los que se describieron en el apartado de resultados experimentales (apartado 5.1.2.) y que para el intercambio por Cs⁺ serían:

- Método 1: 3 intercambios de 24 h y 1 intercambio de 96 h a temperatura ambiente con una disolución de cloruro de cesio (CsCl) 0.05M y una relación de 50 mL de disolución por gramo de zeolita (Davis, 1989) (tabla 5-24).
- Método 2: 2 intercambios de 24 h a 60°C con una disolución de cloruro de cesio (CsCl) 0.5M y una relación de 10 mL de disolución por gramo de zeolita (Yagi, 1994) (tabla 5-25).
- Método 3: Similar al anterior pero utilizando una disolución de acetato de cesio 0.4M. (Yagi, 1994) (tabla 5-26).

Después de cada intercambio la suspensión se filtra y se añade disolución fresca inicial, realizando posteriormente sucesivos lavados hasta ausencia de cloruros.

La máxima capacidad de intercambio iónico para cationes de gran tamaño, como el cesio, está entre el 65-80% debido a que para mayores grados de intercambio intervienen los cationes situados en posiciones I de los prismas hexagonales que son más difíciles de intercambiar, debido a las pequeñas aberturas de 2.4Å de diámetro que presentan estos prismas (Covian, 1989).

En la figura 6-47 se representa el grado de intercambio de cesio obtenido por cada uno de los métodos. En todos ellos se produce el intercambio del cesio a valores superiores al 50%. En el método 1 el intercambio se encuentra alrededor del 60% mientras que en los otros dos se consigue un grado de intercambio alrededor del 55%, independientemente de la sal utilizada para el mismo. En el método 1 se observa un mayor grado de intercambio iónico debido al mayor número de intercambios realizados (4 intercambios), pero no es muy superior al de los otros métodos y tiene la desventaja de ser excesivamente largo. Con ninguno de los métodos se produce prácticamente la protonación de la zeolita durante el intercambio (figura 6-48), determinada por el valor de la relación molar cationes alcalinos/aluminio (tablas 5-24 a.5-26), que es inferior a la unidad cuando la zeolita está protonada y superior cuando hay exceso de cationes diferentes al protón.

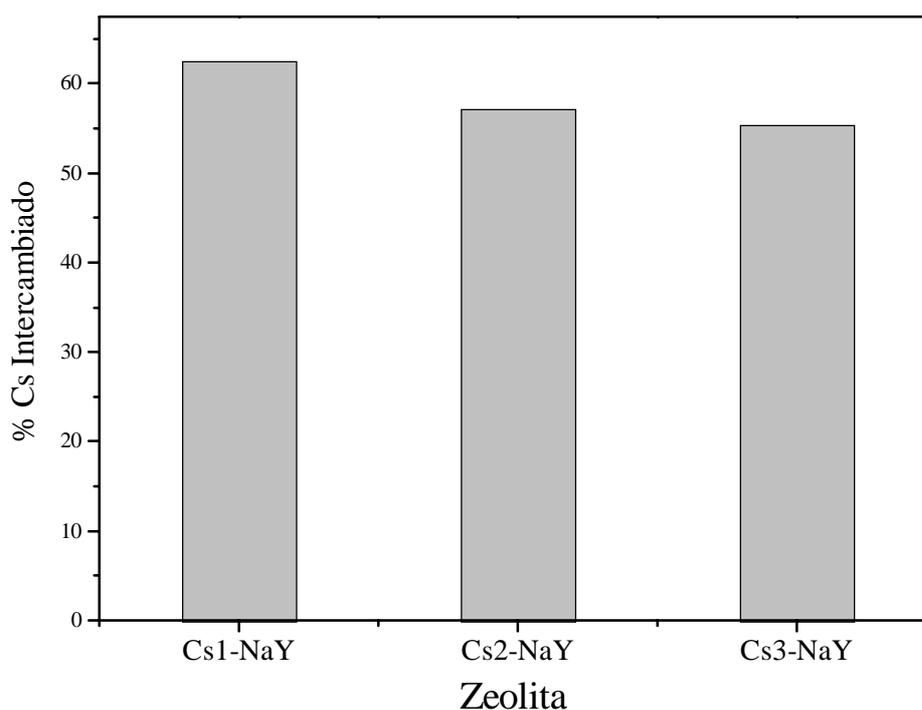


Figura 6-47. Intercambio en las zeolita Cs1-NaY, Cs2-NaY y Cs3-NaY.

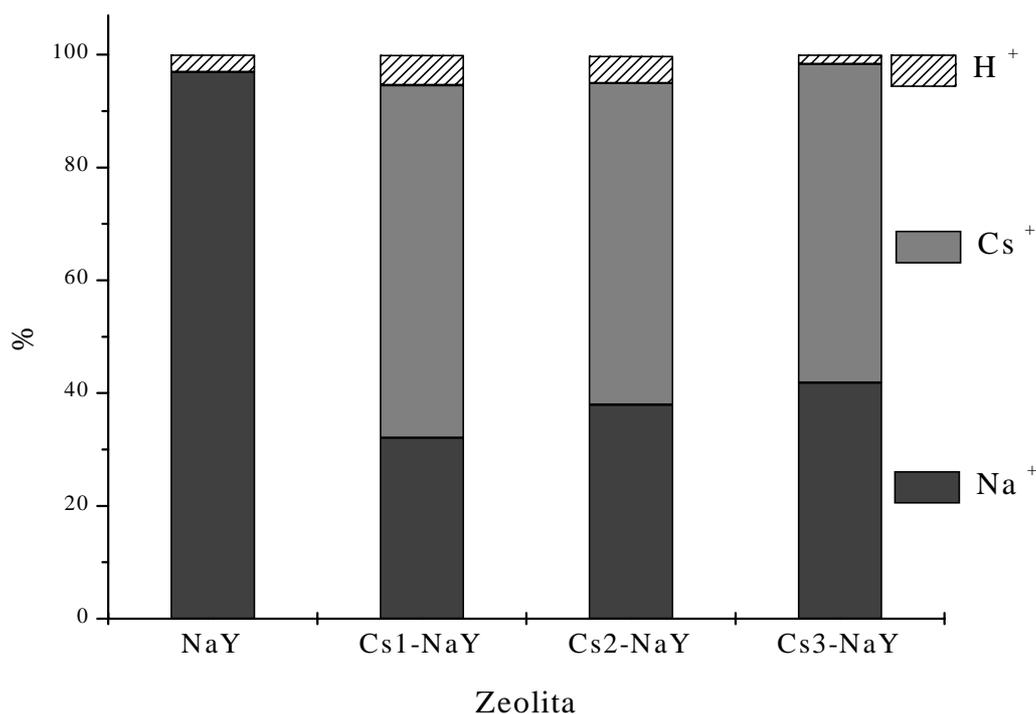


Figura 6-48. Porcentaje de cationes en la zeolita NaY y en las intercambiada con cesio.

La caracterización de los productos finales del intercambio iónico mediante difracción de rayos X (figura 6-49) muestra que se produce una fuerte disminución en la intensidad de los picos de los difractogramas respecto a la zeolita de partida. Esta disminución no se debe a la destrucción de la estructura cristalina, sino al efecto que se produce por la presencia del cesio en la estructura, que da lugar a una menor resolución de los picos de los difractogramas. Los iones cesio, de mayor tamaño que los iones sodio (tabla 6-1), generan un campo eléctrico de menor fuerza en el interior de los poros, disminuyendo la intensidad de los picos característicos de la zeolita en el difractograma (Cartlidge, 1992; Arishtirova, 1998). En los difractogramas de rayos X (figura 6-50) también se observa el desdoblamiento de algunos picos, señalados con una flecha en la figura, debido a las variaciones estructurales que se producen por el acomodo del Cs⁺, de mayor tamaño que el Na⁺, en las supercavidades. También se puede apreciar la existencia de dos nuevos picos alrededor de un ángulo 2θ de 14.35° y 21.65°, señalados con flechas de puntos en la gráfica, que podrían deberse a la formación de alguna otra fase o al efecto del Cs⁺ en la estructura.

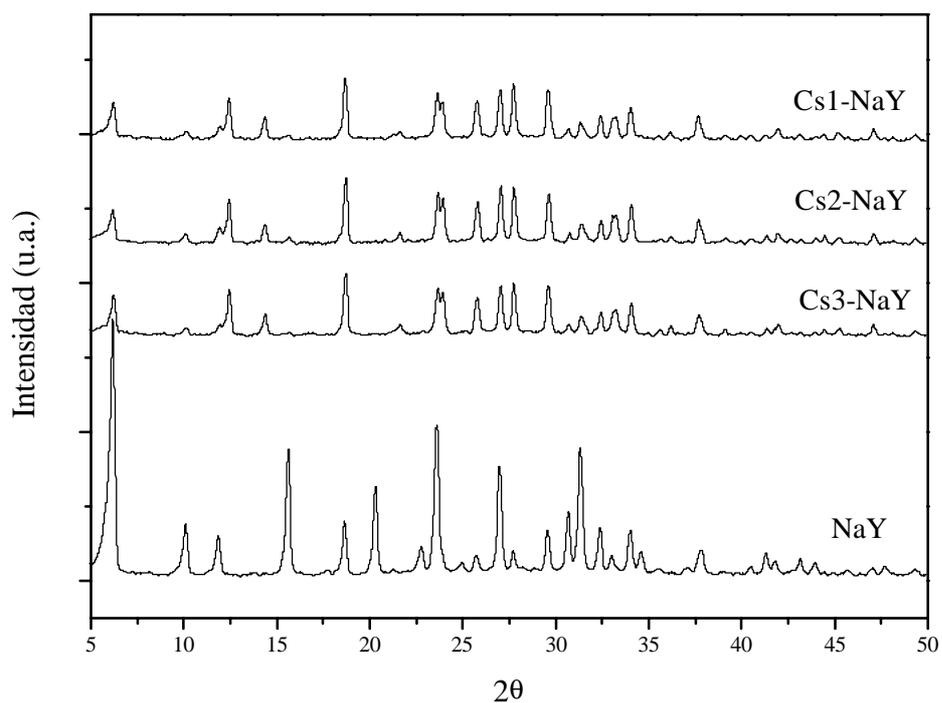


Figura 6-49. Difractogramas de rayos X de la zeolita NaY intercambiada.

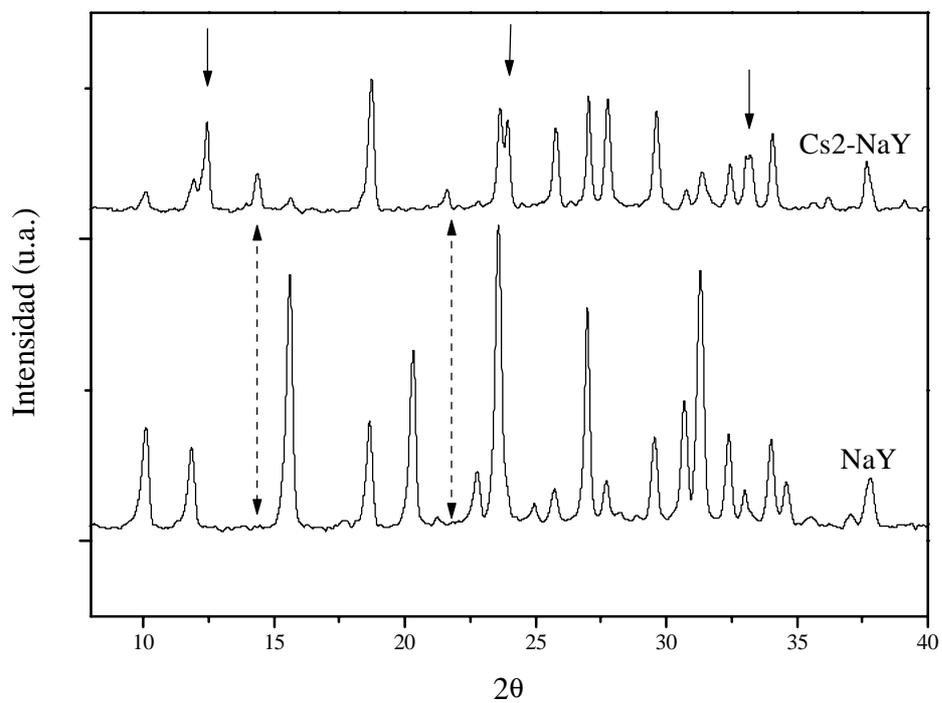


Figura 6-50. Variación en los DRX después del intercambio con Cs⁺.

Para comprobar que realmente la disminución de los picos en los difractogramas no corresponde a una degradación de la estructura cristalina, se han realizado análisis por espectroscopia infrarroja. En el espectro de infrarrojo, las vibraciones que están asignadas a la estructura FAU tienen números de onda aproximadamente de 780, 700 y 610-570 cm^{-1} , con algunas variaciones en función del catión presente en la estructura (Jacobs, 1993). En los espectros de las zeolitas intercambiadas (figura 6-51) la intensidad de las bandas características de la estructura cristalina, señaladas con una flecha en la figura, se mantienen en los distintos métodos de intercambio.

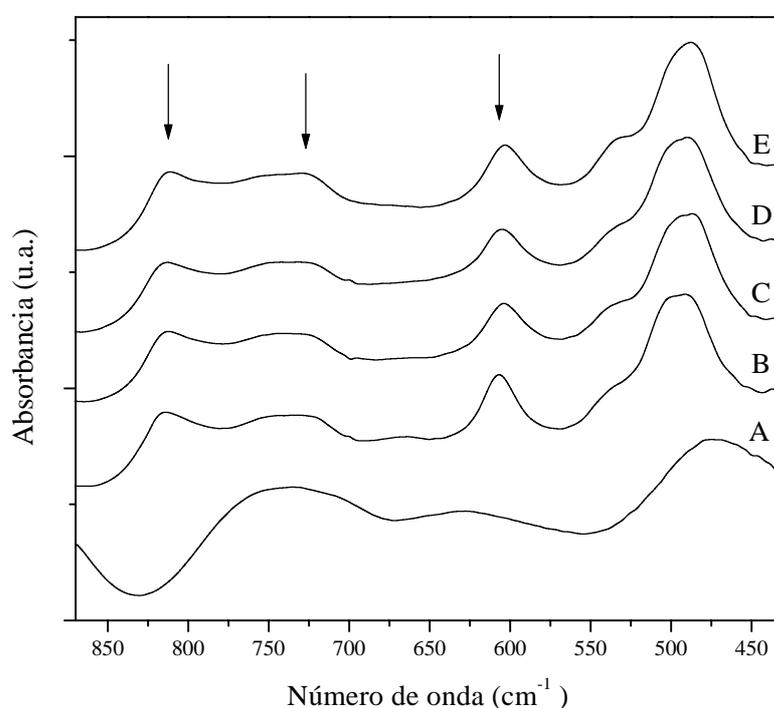


Figura 6-51. Espectro infrarrojo de: A) Amorfo B) NaY, B) Cs1-NaY, C) Cs2-NaY y D) Cs3-NaY.

La incorporación del cesio también ocasiona una fuerte disminución de la superficie específica, que va desde los 800 m^2/g de la zeolita de partida hasta los 500 m^2/g de las zeolitas intercambiadas, dependiendo del grado de intercambio: un mayor grado de intercambio ocasiona una mayor disminución de la superficie específica (tablas 5-23 a 5-26). Relacionado con esta disminución de la superficie, en el análisis termogravimétrico se ha observado que una mayor incorporación de cesio produce una menor retención de agua en la estructura, que se traduce en una menor pérdida de peso

(figura 6-52A). Esta disminución se debe al mayor tamaño del Cs^+ , que origina que se acomoden un menor número de moléculas de agua en las supercavidades por impedimento estérico. La temperatura a la que se produce la pérdida de peso no varía con el intercambio (figura 6-52B).

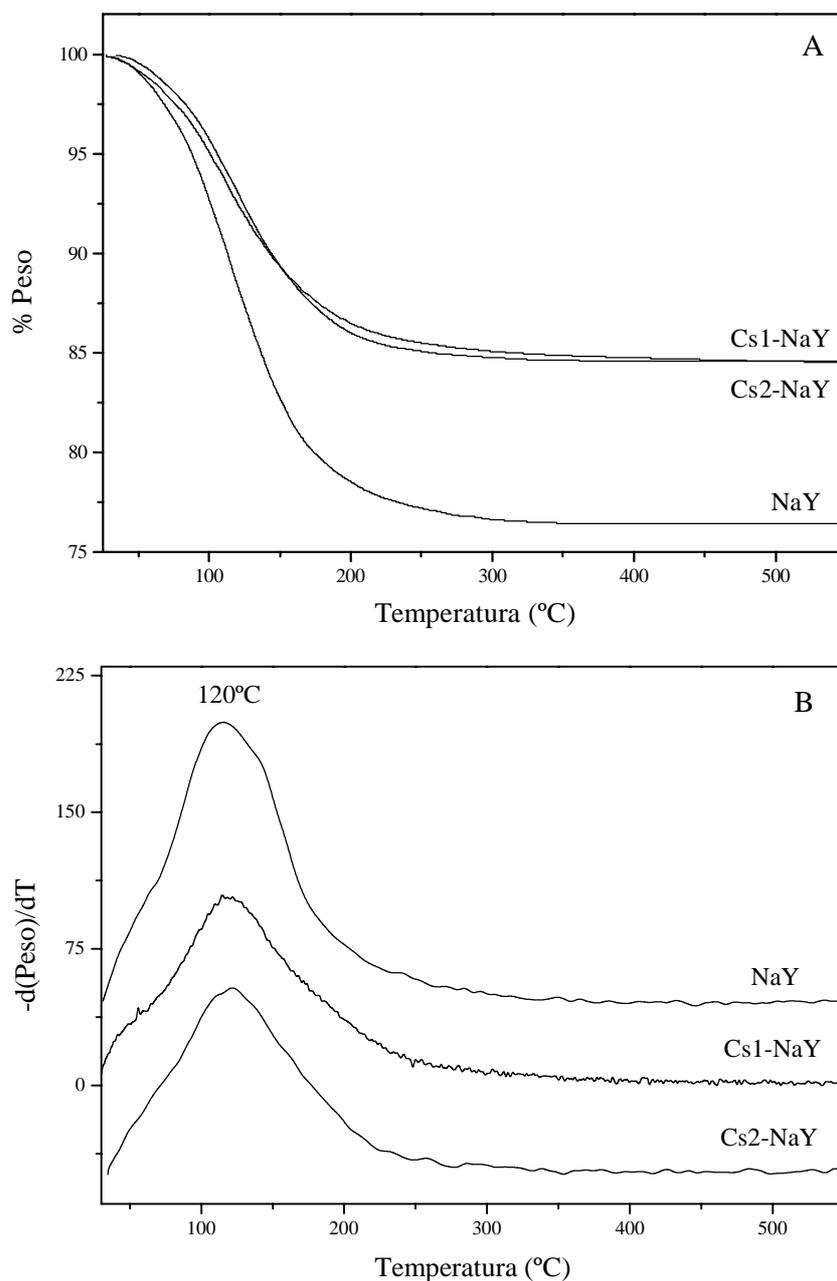


Figura 6-52. Análisis termogravimétrico en las zeolitas NaY intercambiadas con cesio.

En la figura 6-53 se presentan los espectros RMN de ^{29}Si de la zeolita NaY de partida y de otra intercambiada con Cs^+ , observándose la similitud de los picos y obteniéndose igual relación molar silicio/aluminio (2.3), lo que indica que no se ha producido ruptura de ningún tipo de enlace. Mediante esta técnica no se observan diferencias apreciables entre las muestras iniciales y las intercambiadas.

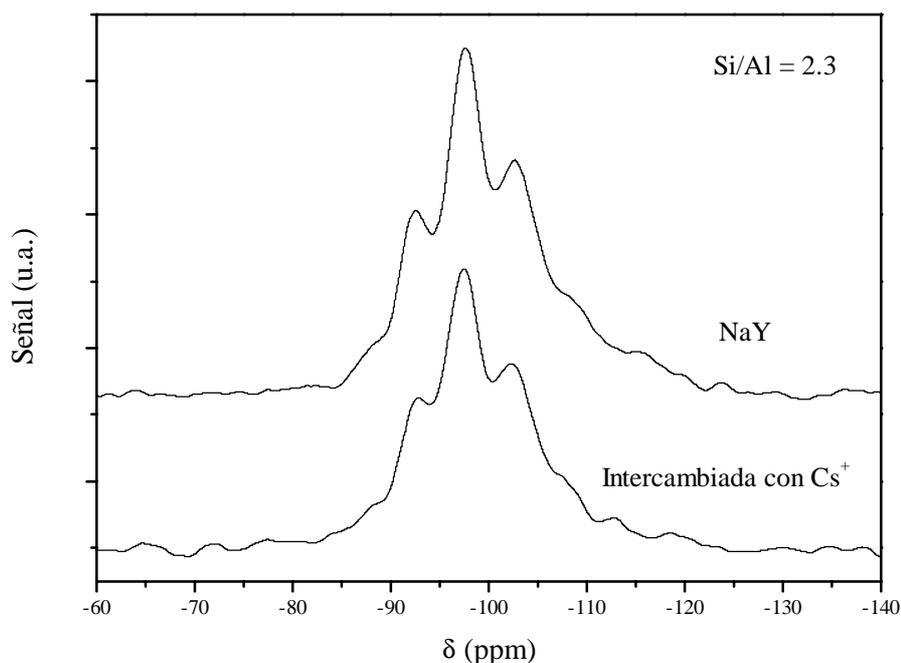


Figura 6-53. Espectros de RMN de ^{29}Si de la zeolita NaY intercambiada con Cs^+ y sin intercambiar.

Para completar la caracterización de estos materiales se realizó la desorción térmica programada de dióxido de carbono (CO_2) en las condiciones especificadas en el apartado 4.2.8. (tabla 6-3).

Tabla 6-3. Datos del análisis de DTP de CO_2 en la zeolita NaY antes y después de los intercambios.

Zeolita	Átomos de cesio por celda unidad	mmol CO_2 /mg zeolita	Temp. Desorción ($^{\circ}\text{C}$)
NaY	0	$6.1 \cdot 10^{-4}$	250
Cs1-NaY	35	$5.1 \cdot 10^{-4}$	190
Cs2-NaY	33	$3.5 \cdot 10^{-4}$	190
Cs3-NaY	32	$3.4 \cdot 10^{-4}$	190

En la figura 6-54 se puede observar, como después del intercambio iónico con cesio, la temperatura del máximo de desorción disminuye y el pico se hace más estrecho, no existiendo grandes diferencias en cuanto a la temperatura de desorción en las muestras intercambiadas. Esta disminución de la temperatura, que indicaría una menor fortaleza básica, se debe a que la energía de adsorción de CO_2 en las zeolitas catiónicas disminuye desde el Li^+ al Cs^+ y en estas zeolitas la adsorción de CO_2 refleja más el poder de polarización del catión que la basicidad de la estructura (Laspéras, 1996). Así, cuando se adsorbe sobre el sodio lo hace más fuertemente (250°C) que cuando se adsorbe sobre el cesio (190°C). También la cantidad adsorbida es mayor en la zeolita en forma sódica ($6.057 \cdot 10^{-4}$ mmol CO_2/mg zeolita) que en las zeolitas intercambiadas ya que presenta una mayor superficie específica y menos impedimentos estéricos para la adsorción que en las zeolitas intercambiadas. En estas zeolitas se adsorbe una mayor cantidad de CO_2 cuando el grado de intercambio es mayor (más átomos de cesio por celda unidad).

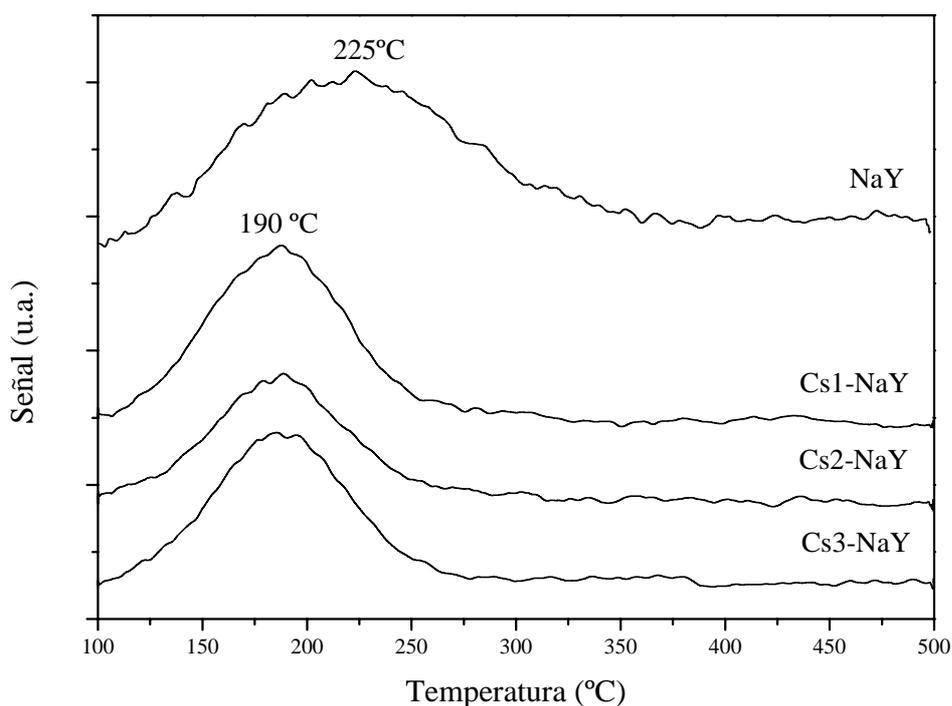


Figura 6-54. DTP de CO_2 de la zeolita NaY y de las zeolitas intercambiadas con cesio.

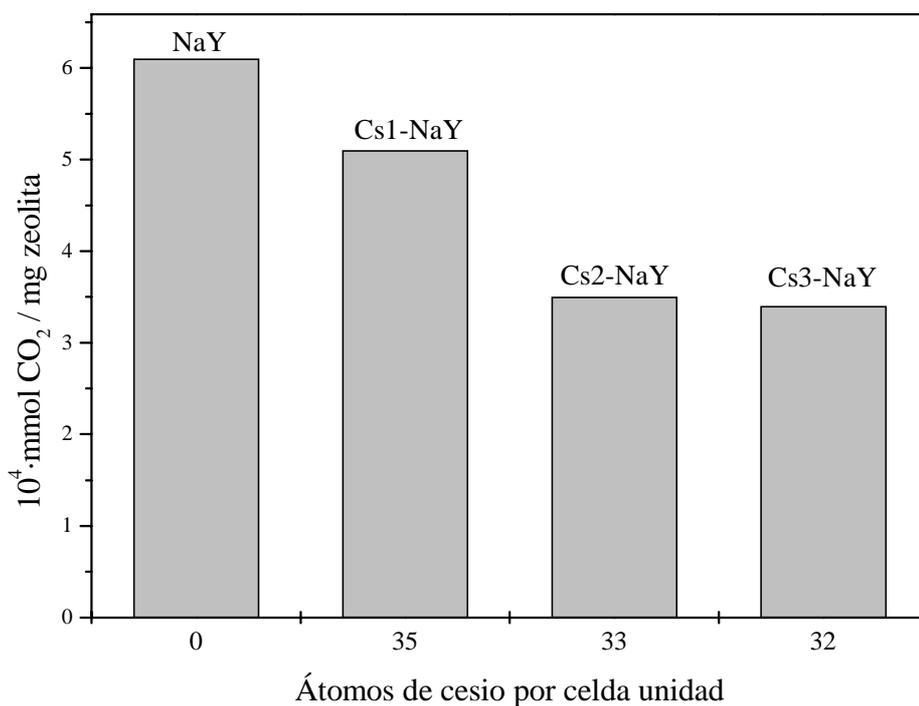


Figura 6-55. mmoles de CO_2 adsorbidos en la zeolita NaY antes y después de los intercambios.

Con anterioridad a la reacción de metilación de tolueno con metanol se comprobó la estabilidad térmica de las zeolitas intercambiadas calcinándolas a 500°C durante 1 hora, observándose que la estructura cristalina se mantiene y la intensidad de los picos en los difractogramas no disminuye, no apreciándose pérdida de cristalinidad.

En el ensayo catalítico de alquilación de tolueno con metanol (figura 6-56) se puede observar como la ausencia de cesio en la zeolita (NaY) produce la metilación en el anillo aromático (xilenos), mientras que cuando se incorpora el cesio, ésta disminuye y aparecen los productos de metilación en la cadena lateral (estireno y etilbenceno) indicativos de la mayor basicidad del catalizador.

Cuando el intercambio se realiza con acetato de cesio (CH_3COOCs) las propiedades catalíticas en la alquilación de tolueno con metanol son menores que cuando el intercambio se realiza con cloruro de cesio (CsCl). Como también se

observa una mayor disminución en la superficie específica (tabla 5-26) y una menor intensidad de los picos en el difractograma de rayos X (figura 6-49) existe la posibilidad de que parte del acetato u otro compuesto derivado de éste y no detectado por FRX, haya quedado retenido en las cavidades de la zeolita, disminuyendo la actividad catalítica. En el intercambio con cesio la actividad catalítica por tanto no va a depender solo del grado de intercambio sino de otros factores como el grado de protonación, la superficie específica, etc.

Del estudio de estos métodos de intercambio se seleccionó el cloruro de cesio como sal de intercambio y el método 2, debido a que este método reduce considerablemente el tiempo del proceso y se consiguen rendimientos aceptables en la metilación de tolueno.

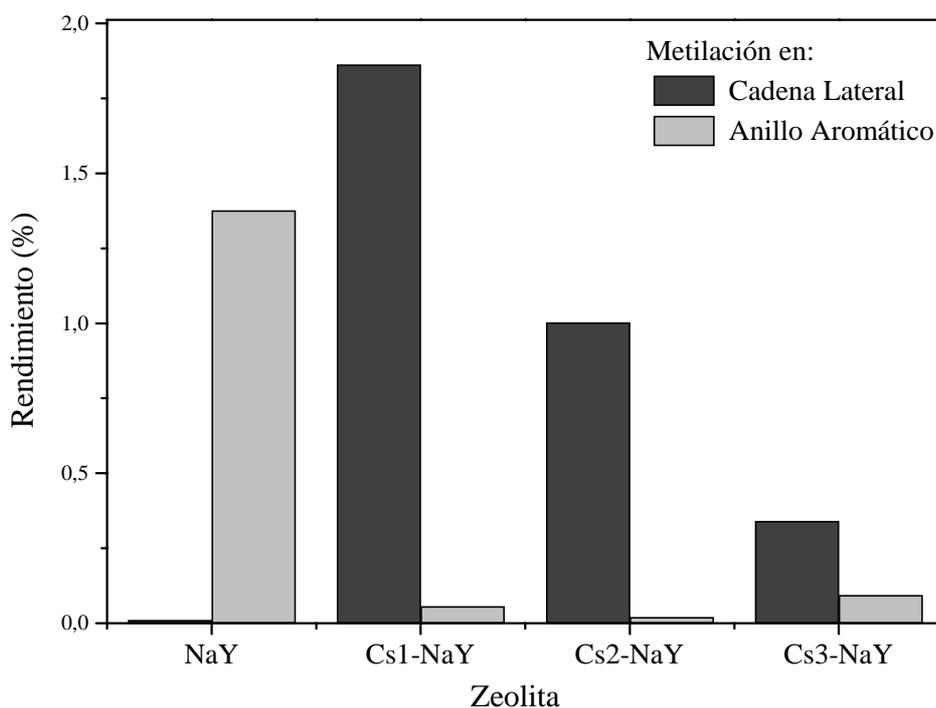


Figura 6-56. Rendimiento en el ensayo catalítico de alquilación de tolueno con metanol.

6.2.2 Intercambio iónico con zeolita X de diferente relación molar silicio/aluminio

El intercambio iónico que puede obtenerse en una zeolita va a depender de los cationes presentes en la misma, de la relación silicio/aluminio de su estructura, es decir, de su composición, de las condiciones en que se realice el intercambio (temperatura, concentración, etc.) y de la valencia, peso atómico y tamaño del ion entrante.

Con el método seleccionado en el apartado anterior se realizó el intercambio iónico de la zeolitas X de diferente relación molar silicio/aluminio. Como materiales de partida se utilizaron las zeolitas de relación molar silicio/aluminio de 1.4 en forma sódica (NaZ1) y otra de relación 1.1 en forma sódica y potásica (NaKZ3) (tablas 5-1 y 5-7).

Con la zeolita de mayor relación molar silicio/aluminio (Cs₂-NaZ1) (tabla 5-27) se ha conseguido un grado de intercambio por Cs⁺ del 47%, lo que supone 38 átomos de cesio por celda unidad, un mayor contenido en cesio que en la zeolita NaY, en la que se consigue como máximo 35 átomos de cesio por celda unidad después de 4 intercambios (método 1) (Cs₁-NaY, tabla 5-24). En este caso la relación molar cationes alcalinos/aluminio es inferior a la unidad (0.89) lo que supone que la zeolita se ha protonado en el intercambio.

En la zeolita de menor relación molar silicio/aluminio (Cs₂-NaKZ3) (tabla 5-28) se obtiene un grado de intercambio por Cs⁺ del 48%, correspondiendo el 10% a intercambio de potasio y el 90% a intercambio de sodio, lo que indica la dificultad para intercambiar el potasio en este tipo de zeolita. En esta zeolita este grado de intercambio corresponde a un contenido de 44 átomos de cesio por celda unidad, es decir, un mayor contenido en cesio que en los intercambios anteriores. La relación molar cationes alcalinos/aluminio (tabla 5-28) muestra que no ha habido protonación durante el intercambio, debido probablemente a que el medio de intercambio posee un pH ligeramente básico por el exceso de cationes en forma de hidróxido que quedaron impregnando a la zeolita de partida en el método de síntesis utilizado (tabla 5-7). Sin embargo, no es conveniente realizar el intercambio en medio básico fuerte, debido a

que se puede producir la pérdida de la estructura afectando a sus propiedades catalíticas.

Mediante DRX (figura 6-57) se observa la disminución en la intensidad de los picos y el desdoblamiento de los mismos, comentado anteriormente en el intercambio con zeolita NaY, y asignados a variaciones estructurales debidas al tamaño del Cs^+ . Así mismo, se observa que los nuevos picos de difracción que aparecían en el intercambio sobre zeolita NaY solo se aprecian ligeramente, llegando a desaparecer cuando aumenta el contenido en cesio de la zeolita. En el difractograma de la zeolita Cs2-NaKZ3 aparece un nuevo pico alrededor de 17.65° , señalado con una flecha en la figura, que podría deberse a variaciones en la estructura por el alto contenido en cesio o a la formación de algún silicato de cesio.

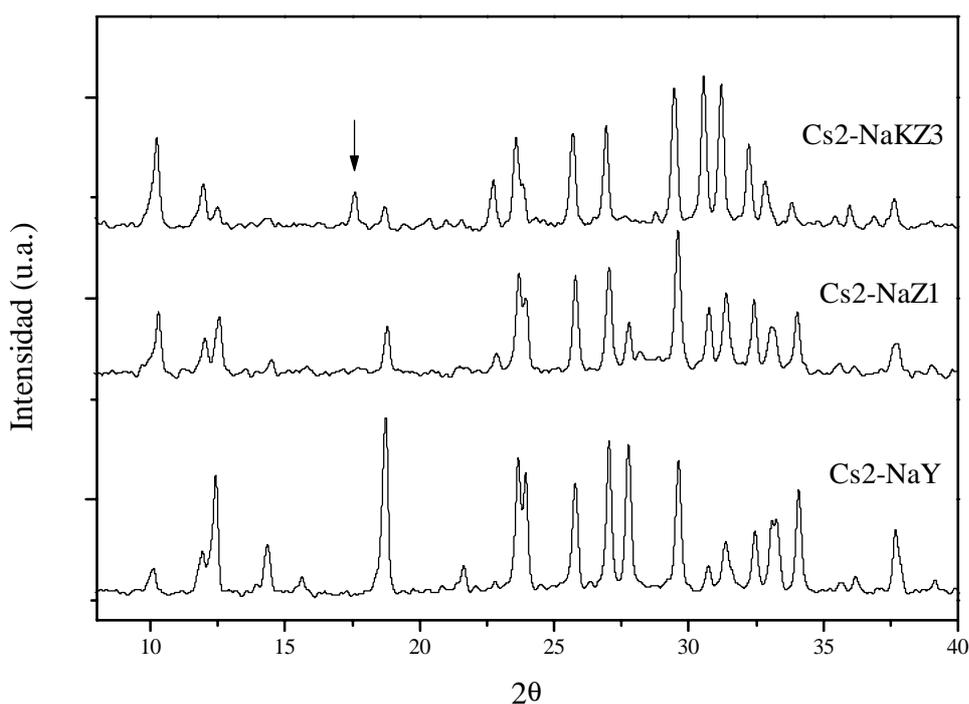


Figura 6-57. Difractograma de rayos X de las zeolitas intercambiadas.

En el espectro infrarrojo (figura 6-58) se observa que la estructura FAU se mantiene, observándose las bandas características de la misma, disminuyendo asimismo la superficie específica (como en los intercambios anteriores) respecto al valor de la zeolita de partida (tablas 5-1, 5-7, 5-27 y 5-28). Igualmente, la pérdida de

peso disminuye cuando se incorpora el cesio a la estructura, debido al desplazamiento de las moléculas de agua de las cavidades (figura 6-59). A diferencia con las zeolitas NaY intercambiadas con Cs^+ , en este caso sí se observa una ligera tendencia a producirse la pérdida de peso a mayores temperaturas cuando existen cationes de mayor tamaño, debido probablemente al mayor contenido en cationes por la menor relación silicio/aluminio (figura 6-60).

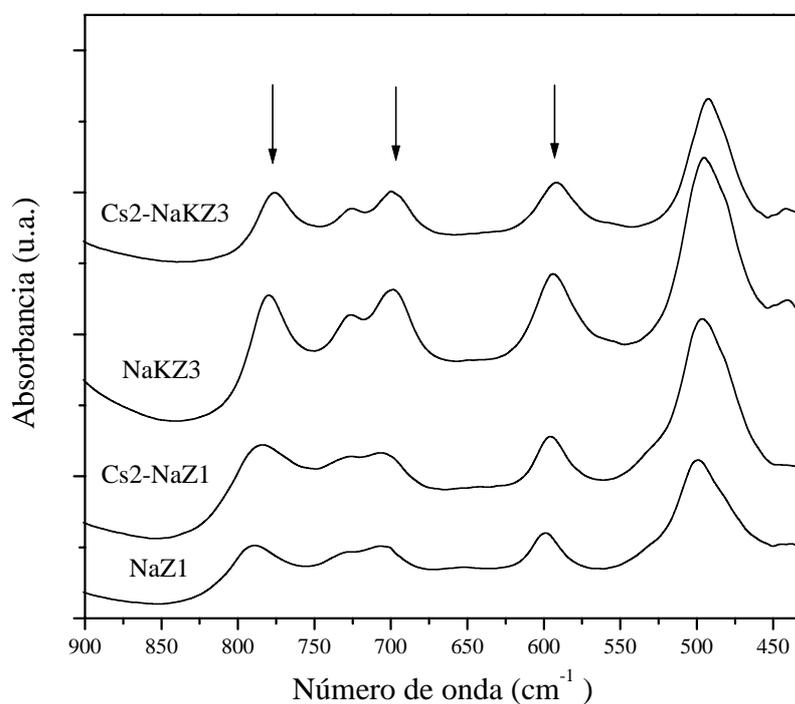


Figura 6-58. Espectro infrarrojo de las zeolitas intercambiadas.

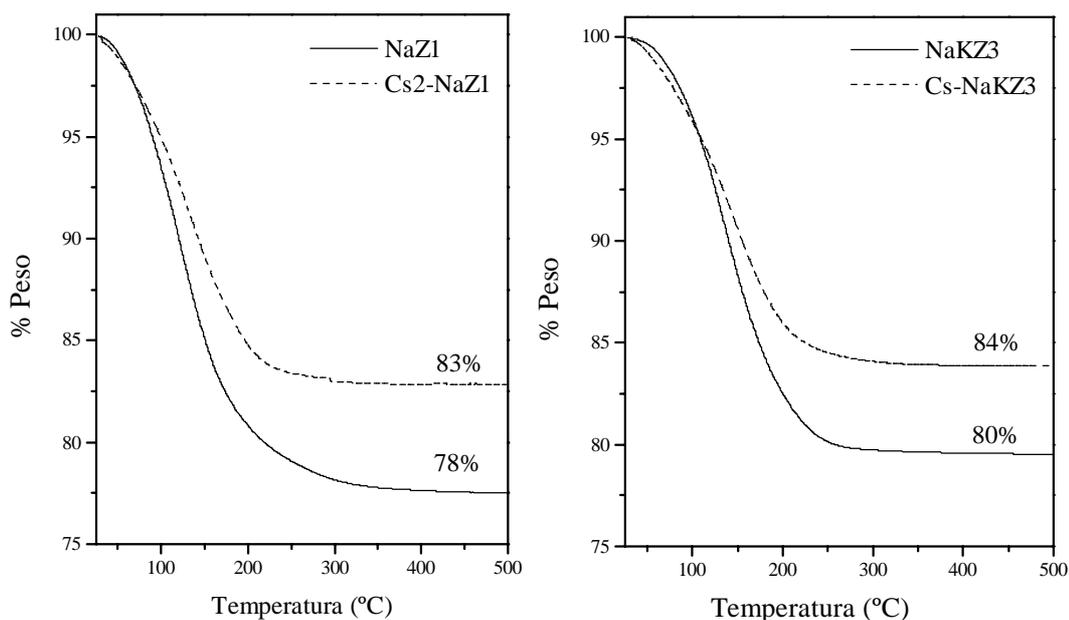


Figura 6-59. Variación del peso con la temperatura en las zeolitas NaZ1 y NaKZ3 con el intercambio con Cs^+ .

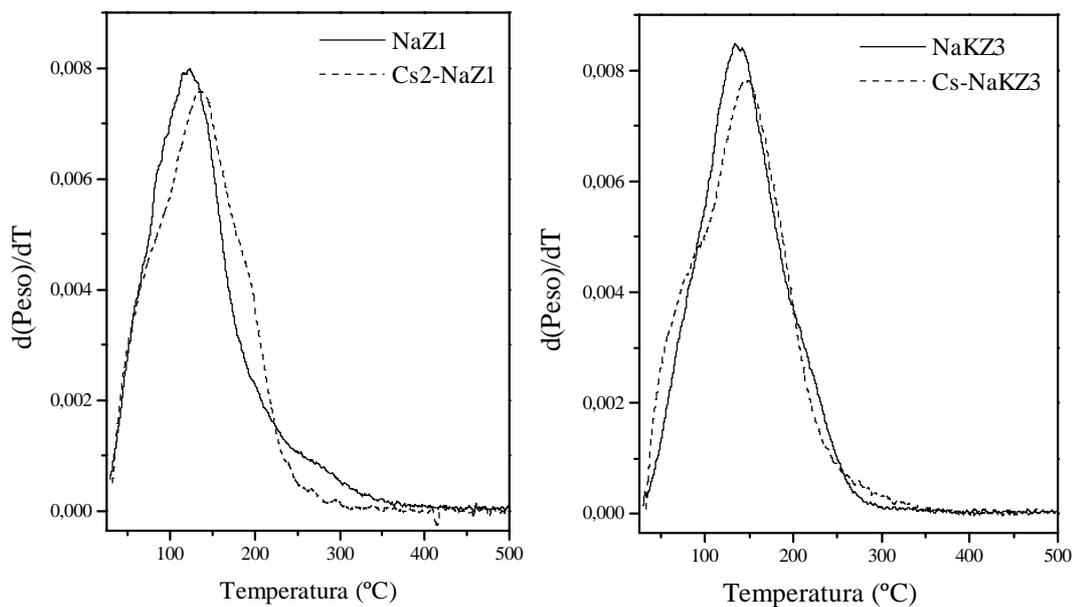


Figura 6-60. Variación de la derivada de la pérdida de peso en las zeolitas NaZ1 y NaKZ3 con el intercambio con Cs^+ .

La calcinación de estas zeolitas intercambiadas a 500°C durante 1h como paso previo a la reacción de metilación de tolueno con metanol, no origina cambios apreciables en la estructura cristalina. En los ensayos catalíticos de estas zeolitas X intercambiadas (figura 6-61) se observa que la presencia del cesio reduce la metilación

en el anillo aromático, respecto a la zeolita inicial y produce la metilación en la cadena lateral, siendo ésta mayor al aumentar el contenido en cesio de la zeolita como era de esperar.

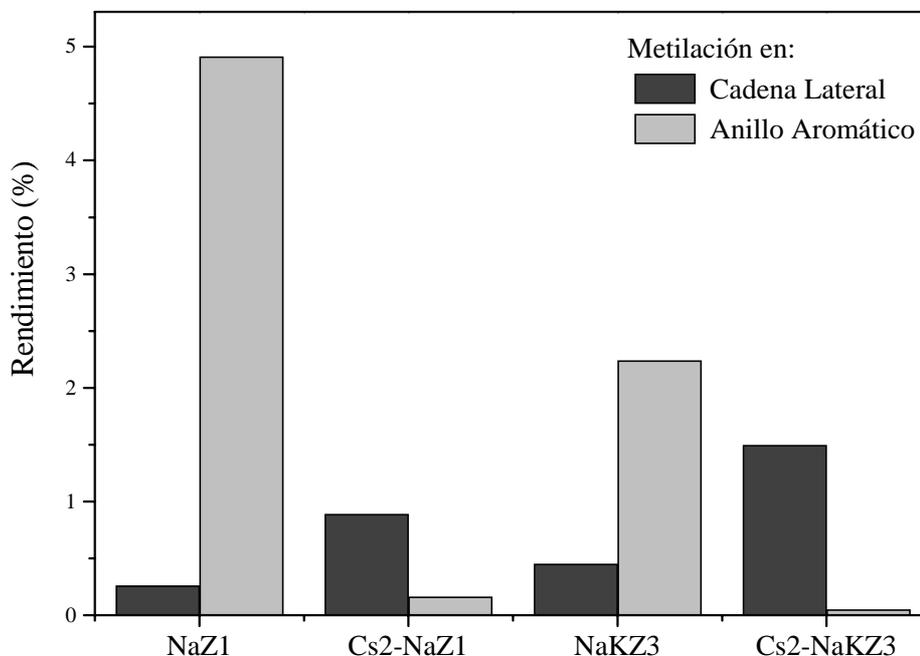


Figura 6-61. Rendimiento en el ensayo catalítico con el intercambio por Cs⁺.

Por lo tanto, como resumen de todo lo anterior puede deducirse que la presencia del cesio produce variaciones en la estructura debido a su tamaño pero no afectan a la cristalinidad. También debido al mayor tamaño del catión se produce la disminución de la superficie específica. Estas zeolitas intercambiadas muestran una mayor basicidad en el ensayo catalítico que las zeolitas de partida y el rendimiento hacia los productos de la metilación básica (estireno y etilbenceno) es mayor al aumentar el contenido en cesio.

6.2.3. Intercambio iónico de zeolita X en forma sódica utilizando calefacción por microondas

Los intercambios iónicos empleando calefacción por microondas se realizaron sobre zeolita X en forma sódica, con una relación molar silicio/aluminio de 1.4 y de alto grado de cristalinidad, cuya fórmula de la celda unidad en base anhidra es $\text{Na}_{80}(\text{SiO}_2)_{111}(\text{AlO}_2)_{81} (\text{NaZ2})$ (tablas 5-29 a 5-50). Las condiciones en que se realizaron vienen especificadas en el apartado de resultados experimentales (apartado 5.1.2).

Intercambio con potasio (K^+)

Con el fin de conocer la viabilidad del intercambio iónico con calefacción por microondas sobre las zeolitas X sintetizadas, se realizaron una serie de experimentos empleando como catión de intercambio el ion K^+ , dada la disponibilidad y bajo precio de la sal utilizada como fuente del catión, cloruro potásico (KCl). En una de las series se realizó el intercambio en disolución en las condiciones del método 2 descritas anteriormente (apartado 5.1.2). La otra serie se realizó a la misma temperatura pero por el procedimiento de intercambio en condiciones próximas a humedad incipiente, es decir, con la misma cantidad de cloruro potásico que en la serie anterior pero en la mínima cantidad de agua necesaria para disolverlo.

En la figura 6-62 se representan las isotermas del intercambio iónico del potasio en disolución y a humedad incipiente. Se observa que el grado de intercambio que se consigue con potasio es prácticamente el mismo, alrededor del 62%, independientemente del método empleado para el intercambio, disolución o próximo a humedad incipiente. También, se comprueba que no se ha producido la protonación de las zeolitas intercambiadas debido al lavado con disolución débilmente básica.

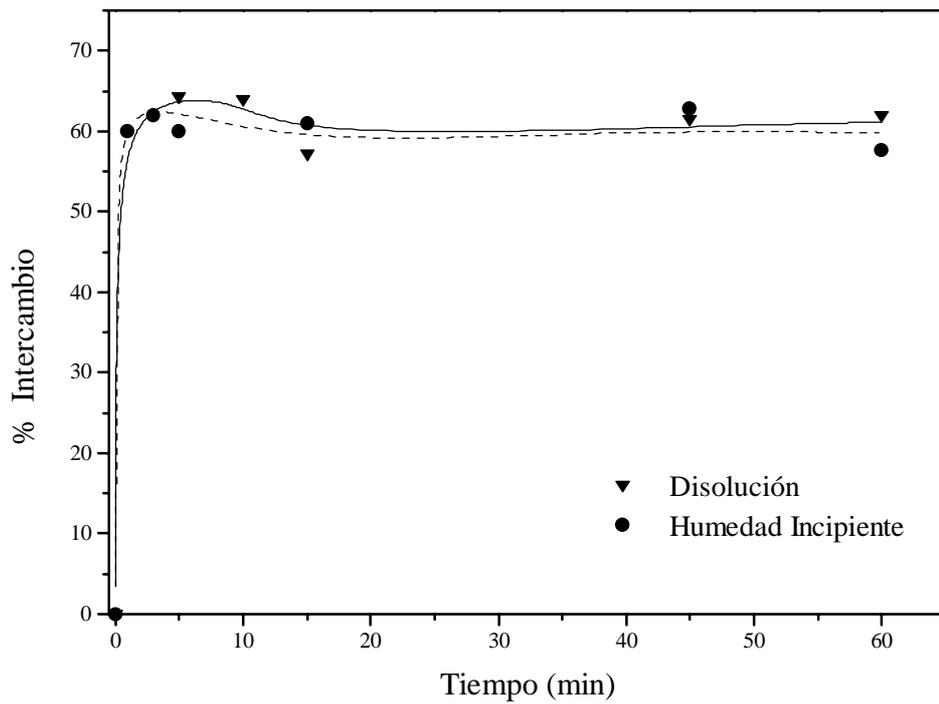


Figura 6-62. Isotermas de intercambio de la zeolita NaZ2 con K^+ .

En las figuras 6-63 y 6-64 se presentan los porcentajes de cada catión en las zeolitas intercambiadas (tablas 5-29 a 5-39) para distintos tiempos de exposición, observándose que el ión K^+ se intercambia durante los primeros minutos de calefacción no consiguiéndose aumentar el mismo al hacerlo el tiempo. No existen diferencias significativas entre estos métodos utilizados.

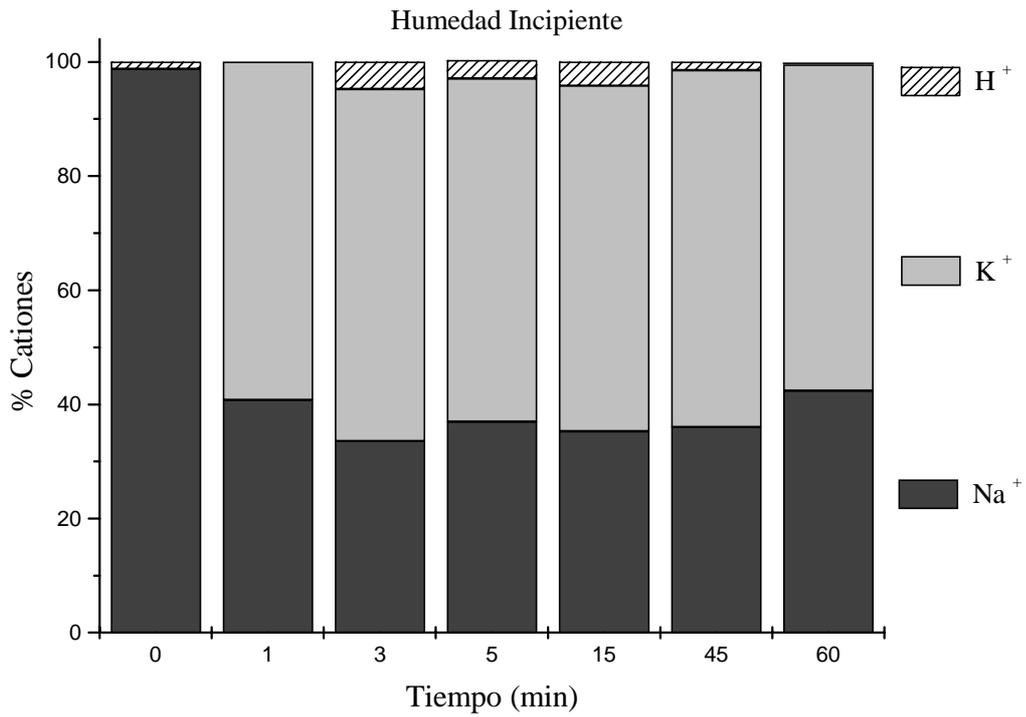


Figura 6-63. Porcentaje de cationes de las zeolitas intercambiadas con K^+ en condiciones próximas a humedad incipiente con calefacción por microondas.

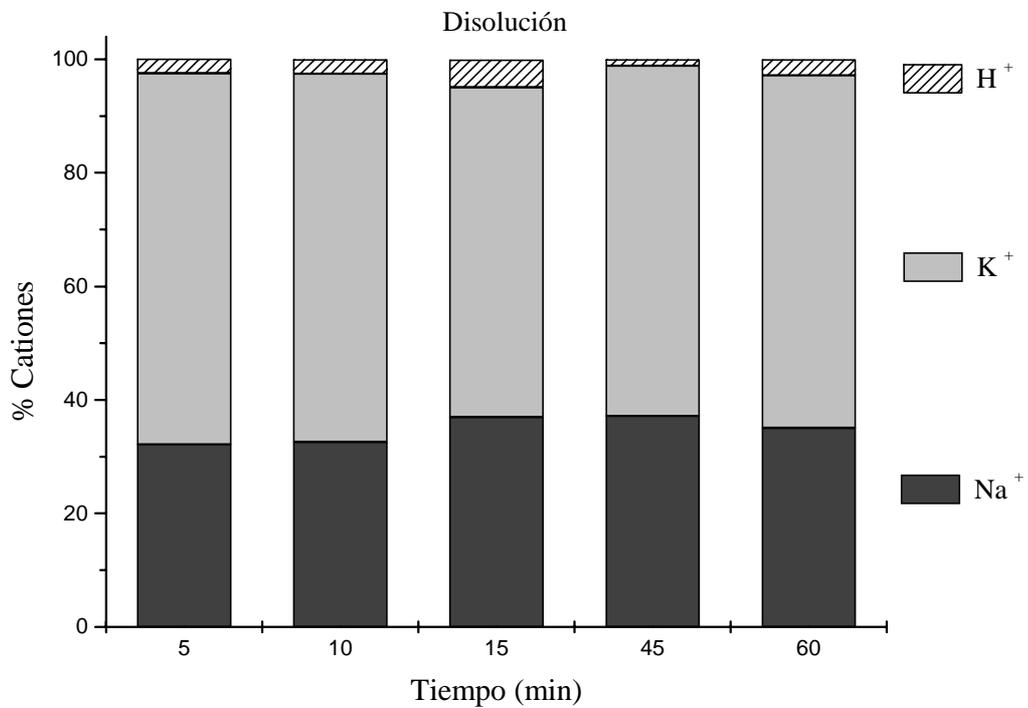


Figura 6-64. Porcentaje de cationes en las zeolitas intercambiadas con K^+ en disolución con calefacción por microondas.

Para comprobar la reproducibilidad de estos intercambios se realizaron dos intercambios adicionales en las condiciones próximas a humedad incipiente y con un tiempo de 5 minutos. En los tres casos el intercambio de potasio está en torno al 60% (figura 6-65) y el porcentaje en cationes es muy similar (figura 6-66).

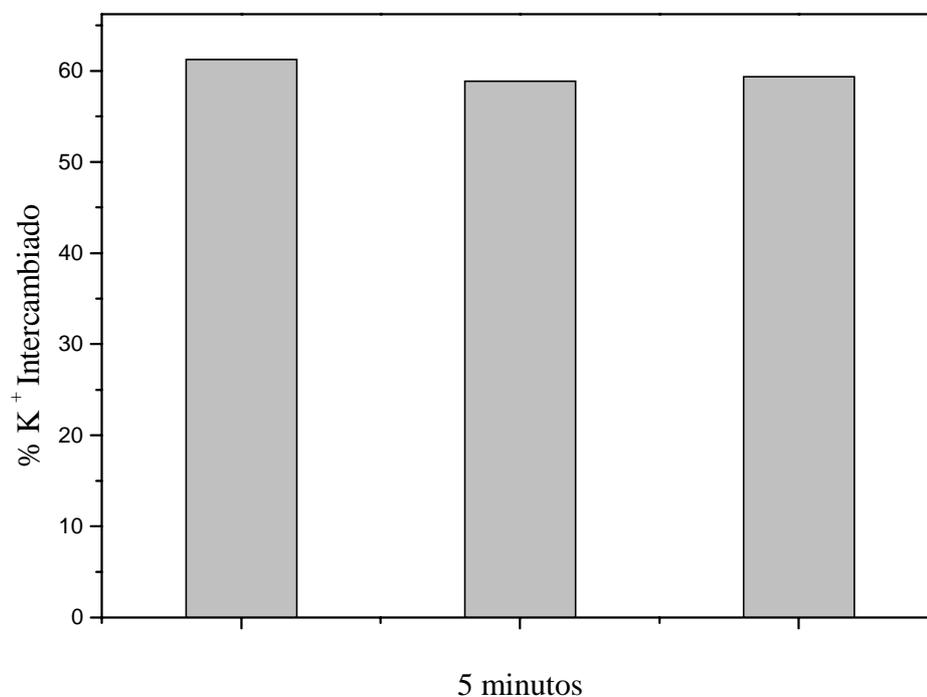


Figura 6-65. Reproducibilidad del intercambio con K⁺ en condiciones próximas a humedad incipiente por calefacción con microondas.

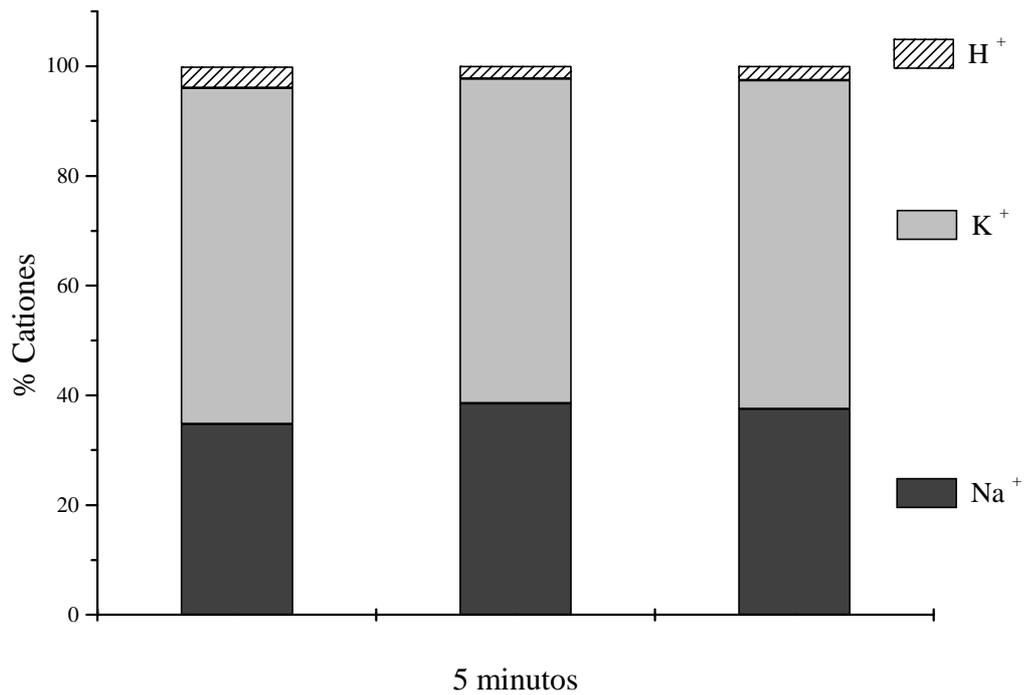


Figura 6-66. Porcentaje de cationes en las zeolitas intercambiadas con K⁺ durante 5 minutos en condiciones próximas a humedad incipiente con calefacción por microondas.

En los análisis por difracción de rayos X (figura 6-67) de los productos resultantes de los intercambios se observa, para ambos métodos, una disminución de la intensidad de los picos debido a la presencia de potasio (Külh, 1987) y la aparición de un pico no observado anteriormente, señalado con una flecha en la figura, y asignado a variaciones en la estructura por introducir un catión de mayor tamaño que el Na⁺.

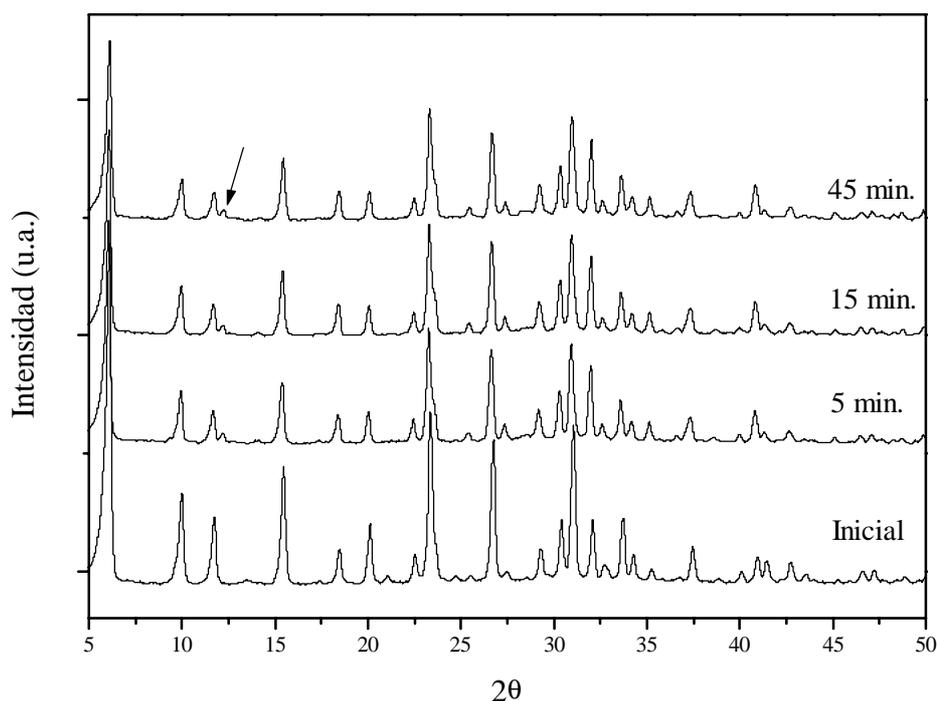


Figura 6-67. Difractograma de rayos X del intercambio a humedad incipiente con calefacción por microondas.

Los espectros de RMN de ^{29}Si no mostraron variación en el desplazamiento químico de los picos, independientemente del tipo de intercambio, respecto a la zeolita sin intercambiar y en el espectro de RMN de ^{27}Al no se observó ningún pico a 0 ppm, lo que indica que el aluminio se mantiene en la estructura del cristal y no se producen especies extrarred con el intercambio.

Con el objetivo de aumentar la cantidad de potasio por este método se realizó un segundo intercambio en las condiciones de humedad incipiente y durante un tiempo de cinco minutos, alcanzándose en este caso un grado de intercambio del 82% sin observarse protonación en la zeolita intercambiada (figura 6-68).

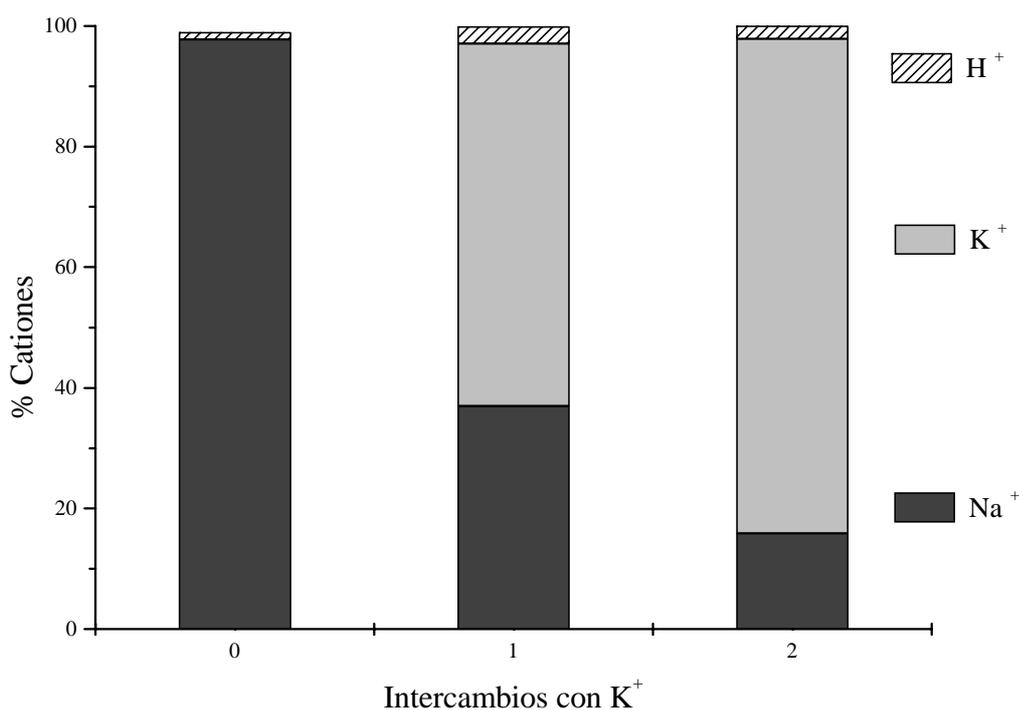


Figura 6-68. Porcentaje de cationes en función de los intercambios con K⁺.

En las reacciones de metilación de tolueno con metanol no se observaron diferencias entre las zeolitas intercambiadas en microondas a humedad incipiente o en disolución, obteniéndose una actividad catalítica similar (figura 6-69).

En la figura 6-70, donde se representa la relación entre el rendimiento a productos de metilación en la cadena lateral (estireno y etilbenceno) y el rendimiento a productos de metilación en el anillo aromático (xilenos), se aprecia como se reduce la actividad catalítica ácida de la zeolita, reduciéndose la metilación en el anillo, aumentando la básica, y por tanto el valor de la relación de rendimientos. Esta relación aumenta respecto a la zeolita inicial pero no supera la unidad, momento en el que se igualarían la actividad ácida y la básica, lo que indica que todavía predomina la actividad ácida en estas zeolitas.

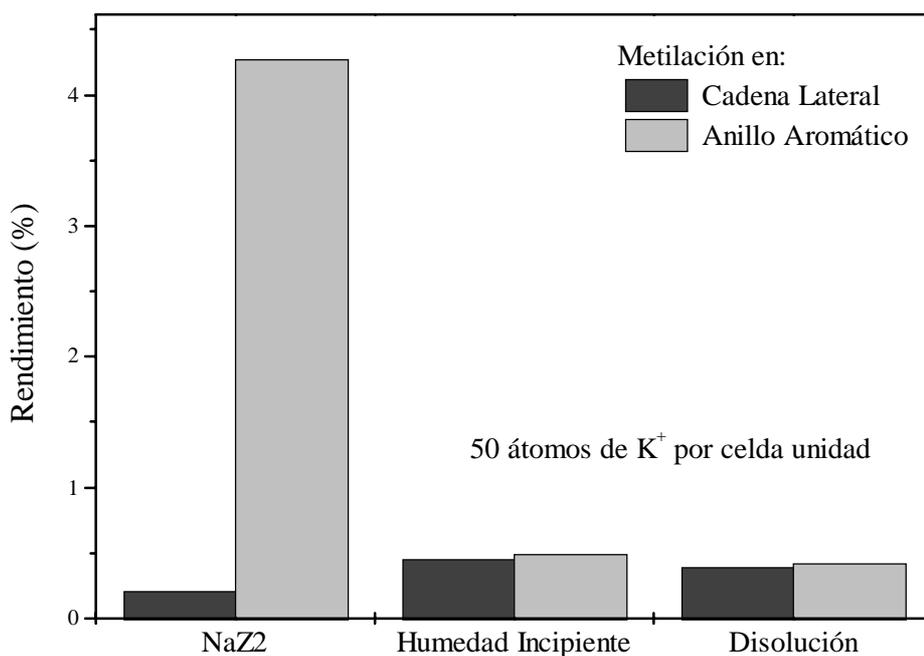


Figura 6-69. Rendimiento en el ensayo catalítico para zeolitas intercambiadas con potasio en microondas.

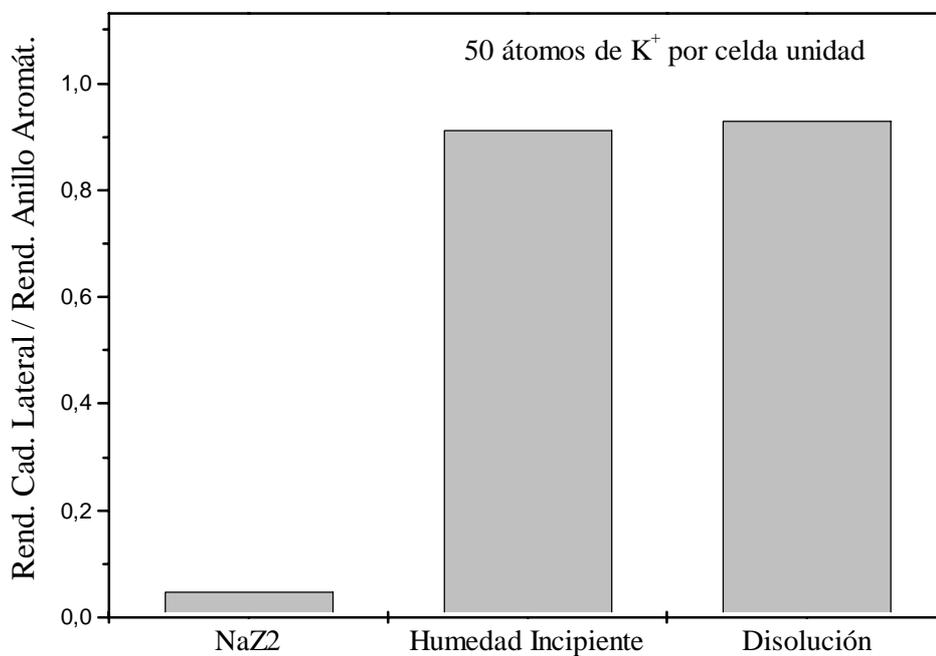


Figura 6-70. Relación entre los rendimientos a la metilación en la cadena lateral y en el anillo para las zeolitas intercambiadas con potasio en microondas.

Con estos experimentos se ha confirmado la viabilidad de poder realizar el intercambio iónico utilizando calefacción por microondas y en condiciones próximas a humedad incipiente que resulta más dificultosa empleando el método de calefacción convencional. En estos intercambios iónicos no se observa una pérdida de cristalinidad, sino solo alguna variación estructural debida al intercambio por un catión de mayor tamaño. Las zeolitas preparadas por los dos métodos de intercambio iónico mostraron un comportamiento catalítico similar en el ensayo catalítico.

Intercambio con cesio (Cs^+)

Como en el caso del potasio, se realizó el estudio del intercambio iónico por Cs^+ empleando calefacción por microondas en dos condiciones, en disolución y en condiciones próximas a humedad incipiente (tablas 5-40 a 5-50). Los intercambios se realizaron sobre la misma zeolita X en forma sódica ($NaZ2$), con relación silicio/aluminio de 1.4 y de alto grado de cristalinidad, utilizando como sal de intercambio el cloruro de cesio. En el intercambio en disolución se emplearon las mismas condiciones que en el método 2 (apartado 5.1.2). El intercambio en condiciones próximas a humedad incipiente, se realizó con la misma cantidad de $CsCl$ que en el método en disolución pero con la mínima cantidad de agua necesaria para disolver la sal, y a una temperatura de $60^{\circ}C$. El tiempo de operación se varió entre 5 y 30 minutos, y al igual que en los intercambios anteriores, las zeolitas se lavaron hasta ausencia de cloruros con disolución 0.01N de $CsOH$.

De manera similar al intercambio con potasio, cuando se emplea la calefacción por microondas no se aprecian diferencias entre el intercambio en disolución y a humedad incipiente, alcanzándose en ambos casos un intercambio alrededor del 34% (figura 6-71), lo que supone 28 átomos de cesio por celda unidad. Cuando el intercambio se realiza en disolución con calefacción convencional (figura 6-71), el grado de intercambio es ligeramente superior, alcanzándose el 40% de intercambio con 33 átomos de cesio por celda unidad, debido seguramente a la posibilidad de mantener la disolución de intercambio con agitación, lo que resulta imposible cuando el intercambio se realiza en microondas. En el intercambio con Cs^+ , se consigue el máximo grado de intercambio entre los 5 y los 10 minutos para la calefacción por

microondas y por encima de los 10 minutos para la calefacción convencional (figura 6-71), debido al calentamiento más uniforme de la calefacción por microondas. El tiempo de intercambio iónico para alcanzar el máximo grado de intercambio es superior para el catión Cs^+ (figura 6-71) que para el K^+ (figura 6-62), debido al mayor tamaño del Cs^+ .

El análisis por difracción de rayos X de estas zeolitas (figura 6-72) muestra difractogramas similares a los obtenidos anteriormente para zeolitas intercambiadas con Cs^+ . Se observa una fuerte disminución de la intensidad de los picos y el desdoblamiento de algunos de ellos, señalados en la figura, debido a variaciones estructurales que se producen por el intercambio con cationes de gran tamaño. Como ya se comentó, la disminución de la intensidad de los picos no está asociada con una pérdida de estructura, como se observa en los espectros de infrarrojo de las muestras intercambiadas por los diferentes métodos (figura 6-73), apareciendo las bandas características de la estructura de la zeolita X.

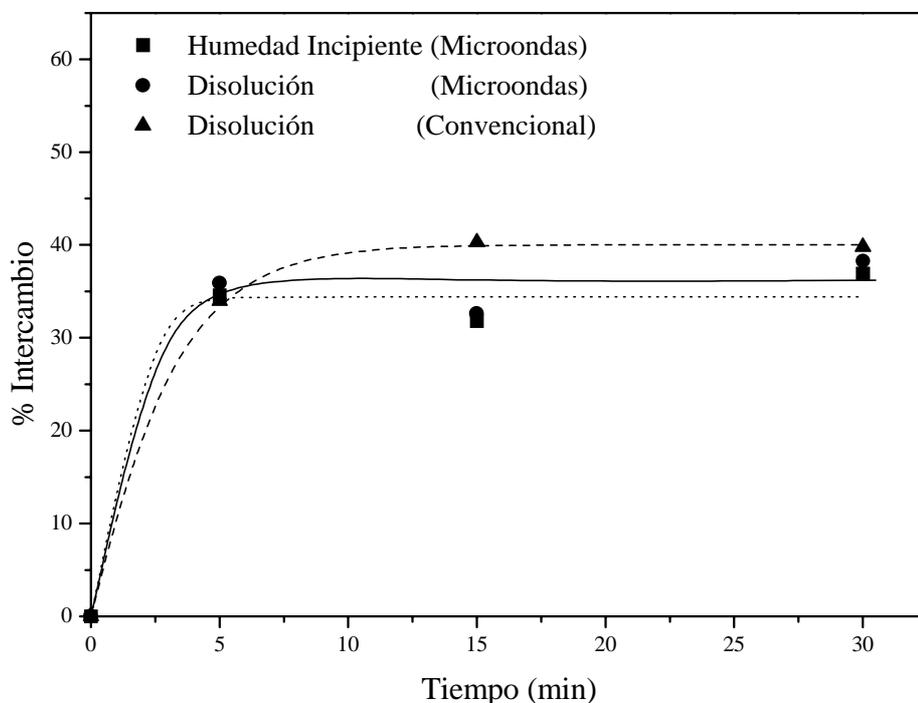


Figura 6-71. Isotermas de intercambio de Cs^+ .

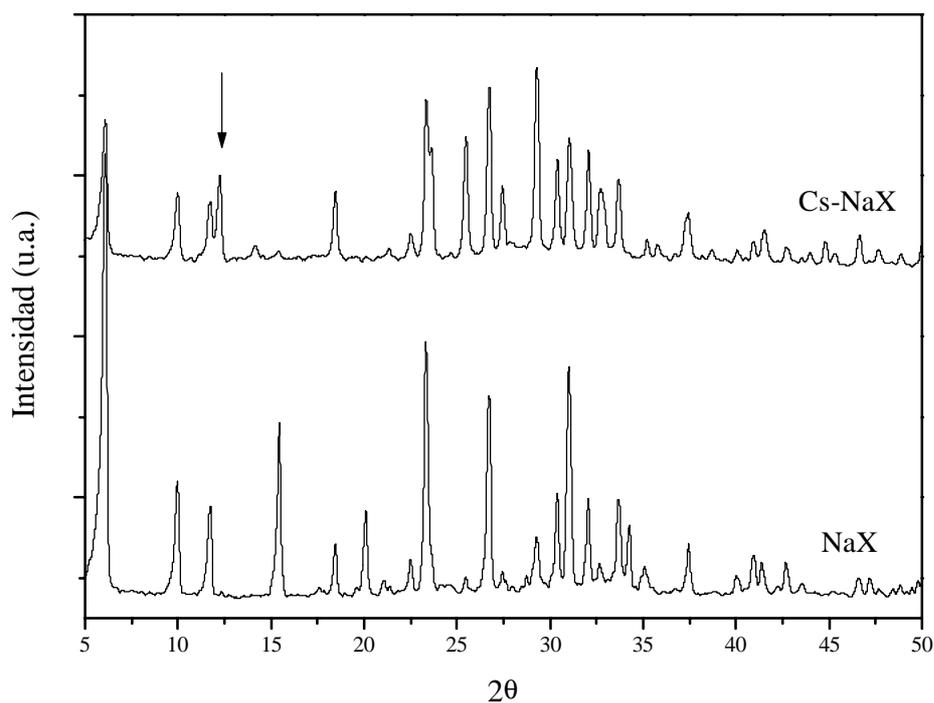


Figura 6-72. DRX de la zeolita NaZ2 intercambiada con Cs⁺.

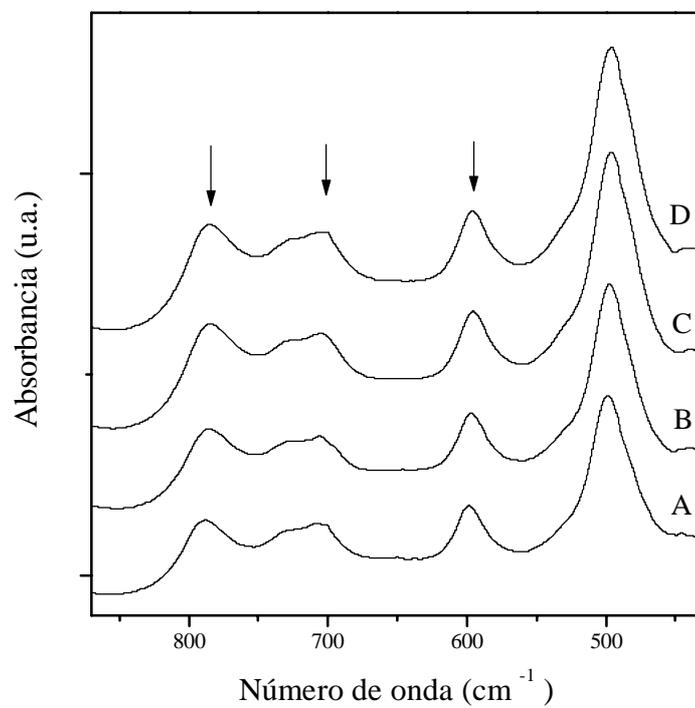


Figura 6-73. Espectro infrarrojo de zeolita intercambiada: A) Zeolita X inicial, B) en humedad incipiente en microondas, C) en disolución en microondas y D) en disolución convencional.

Cuando se realiza un segundo intercambio (R1Cs30-NaZ-d μ)(tabla 5-49), se alcanza un grado de intercambio del 47% que supone 38 átomos de cesio por celda unidad, y si el número de intercambios se eleva hasta cinco (R2Cs30-NaZ-d μ) se obtiene un 59% de intercambio con 46 átomos de cesio por celda unidad. En la gráfica 6-74 se observa la variación del contenido catiónico con el número de intercambios. El grado de intercambio y el número de átomos de cesio por celda unidad para dos intercambios coincide con los resultados del intercambio en disolución con el método tradicional (Cs2-NaZ1), reduciéndose el tiempo en gran medida para obtener los mismos resultados en cuanto a grado de intercambio.

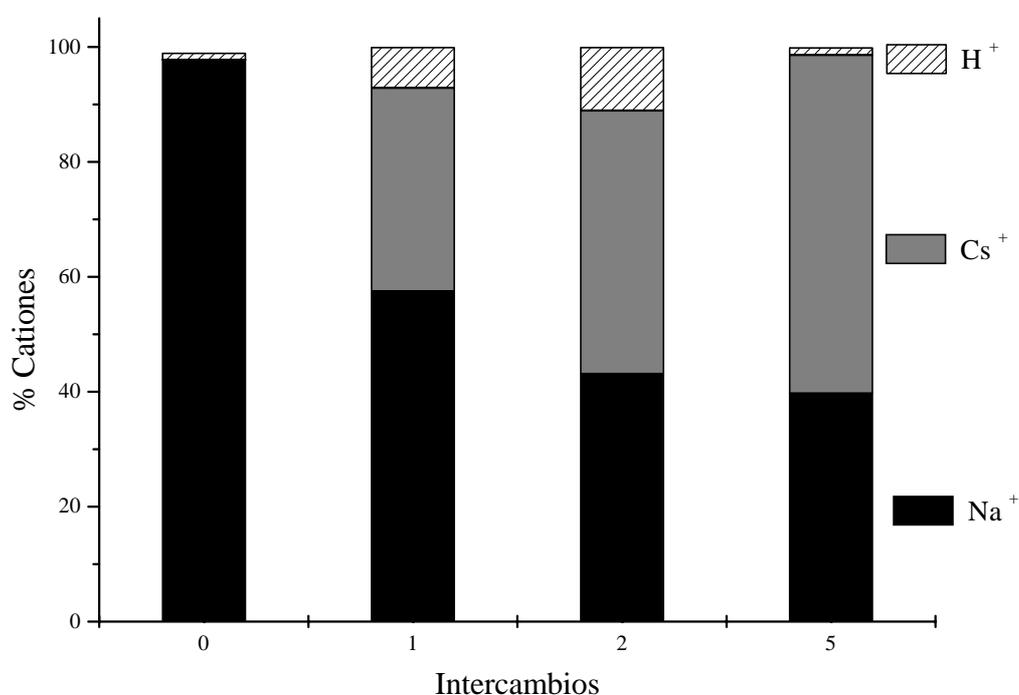


Figura 6-74. Porcentaje catiónico en función del número de intercambios.

Los análisis por RMN de ^{29}Si y ^{27}Al no muestran diferencias entre el intercambio en disolución y a humedad incipiente o entre la calefacción convencional y por microondas, por lo que no hay variación en los entornos de los átomos de silicio antes y después del intercambio ni existe aluminio fuera de la estructura cristalina.

Para finalizar la caracterización, se realizó el análisis de desorción térmica programada de CO₂. Al igual que en la zeolita NaY intercambiada, la temperatura del máximo de desorción disminuye al sustituir el sodio por otro catión menos electronegativo (K⁺ y Cs⁺) (figura 6-75), debido a que el CO₂ se está adsorbiendo sobre el catión y cuanto menos electronegativo es este menor es la fuerza del enlace y antes se desorbe. La cantidad de CO₂ adsorbido (figura 6-76) también disminuye al incorporar cationes de mayor tamaño debido a los impedimentos estéricos, pero en general es muy superior a la cantidad retenida en la zeolita NaY (figura 6-55). Esto se debe al mayor número de cationes existentes en la zeolita NaZ2 por la menor relación silicio/aluminio que supone un mayor número de centros para la adsorción del CO₂.

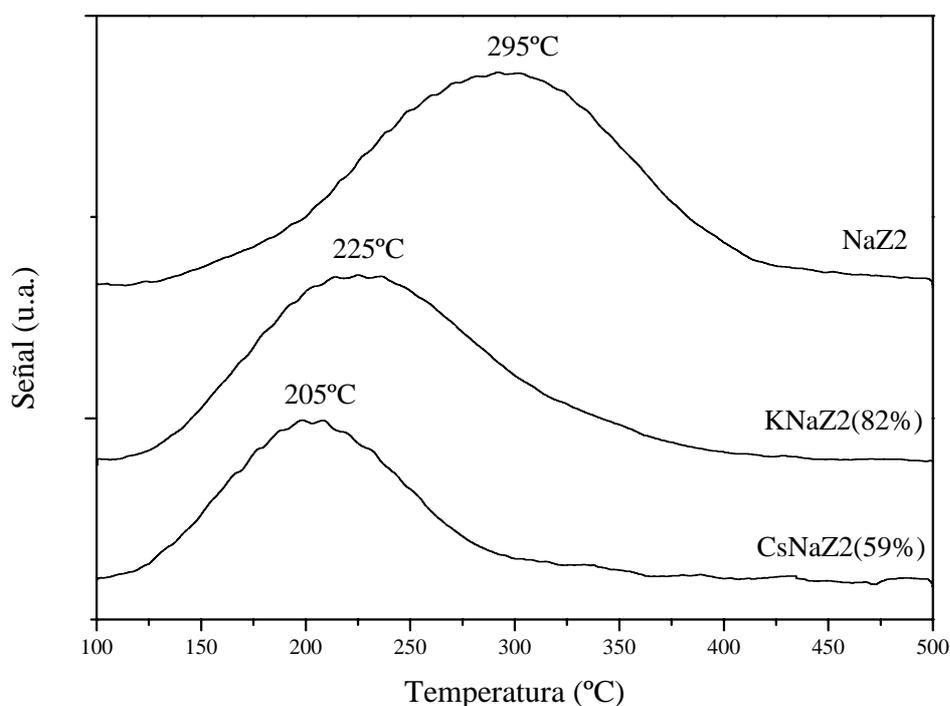


Figura 6-75. DTP de CO₂ de la zeolita NaZ2 y de muestras intercambiadas con potasio (KNaZ2) y cesio (CsNaZ2). Entre paréntesis el grado de intercambio.

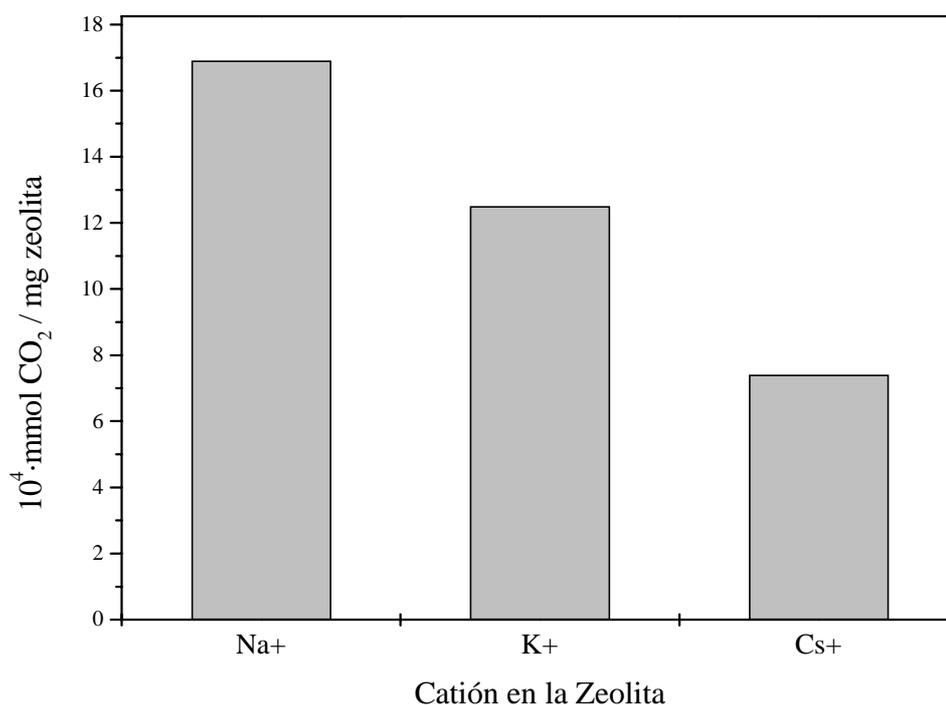


Figura 6-76. mmol de CO₂ adsorbidos en las zeolitas con diferentes cationes en la estructura.

Las pruebas de estabilidad térmica previas al ensayo catalítico no mostraron variación en la estructura cristalina después de la calcinación a 500°C.

El análisis de los resultados del ensayo catalítico muestra ligeras diferencias en el comportamiento en reacción según se prepare la zeolita. La figura 6-77 muestra los rendimientos para zeolitas intercambiadas por distinto método pero con igual contenido de cesio (28 átomos por celda unidad). De forma general, se observa que todas las zeolitas presentan un comportamiento catalítico similar, diferenciándose levemente la zeolita preparada por intercambio iónico en disolución por calefacción con microondas que presenta rendimiento a xilenos (metilación en el anillo) ligeramente superiores al rendimiento de la metilación en la cadena lateral (estireno y etilbenceno). Con este último método de intercambio parece que no se consigue anular la actividad catalítica ácida de la zeolita, manteniéndose la relación de rendimientos por debajo de la unidad mientras que con los otros dos métodos se consiguen zeolitas

con una mayor actividad básica, obteniéndose una relación de rendimientos superior a la unidad (figura 6-78).

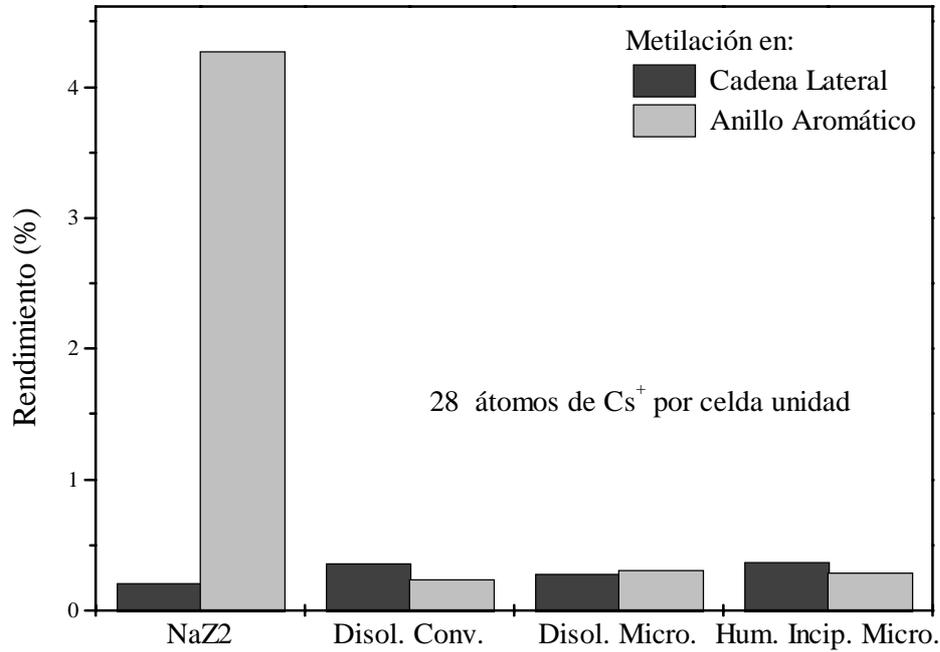


Figura 6-77. Rendimiento en el ensayo catalítico de las zeolitas intercambiadas con Cs^+ .

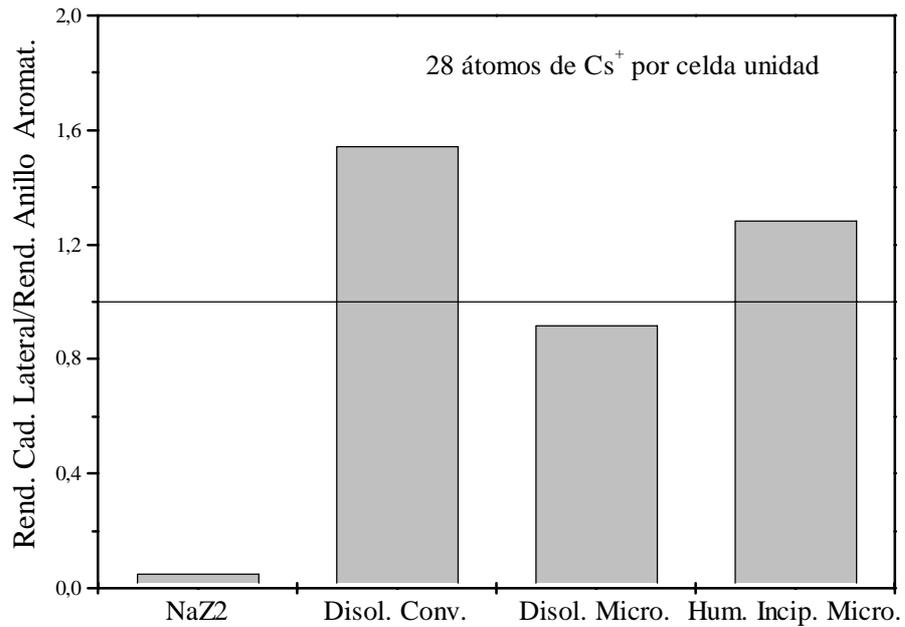


Figura 6-78. Relación de rendimientos en las zeolitas intercambiadas con Cs^+ .

En general se observa como disminuye el carácter ácido al aumentar el número de cationes menos electronegativos en la zeolita, reduciéndose la presencia de xilenos y aumentando el rendimiento a estireno y etilbenceno en los productos de reacción. En las zeolitas intercambiadas parece existir un valor crítico en el número de cationes presentes en la estructura que anulan la acidez y a partir del cual se potencian las propiedades básicas en la reacción de alquilación de tolueno con metanol. Este límite para la zeolita X estudiada en este apartado estaría para el intercambio con potasio alrededor de los 50 átomos de potasio por celda unidad y para el intercambio con cesio en los 28 átomos de cesio por celda unidad. Cuando se supera esta cantidad se produce un aumento considerable de la relación de rendimientos (figura 6-79)

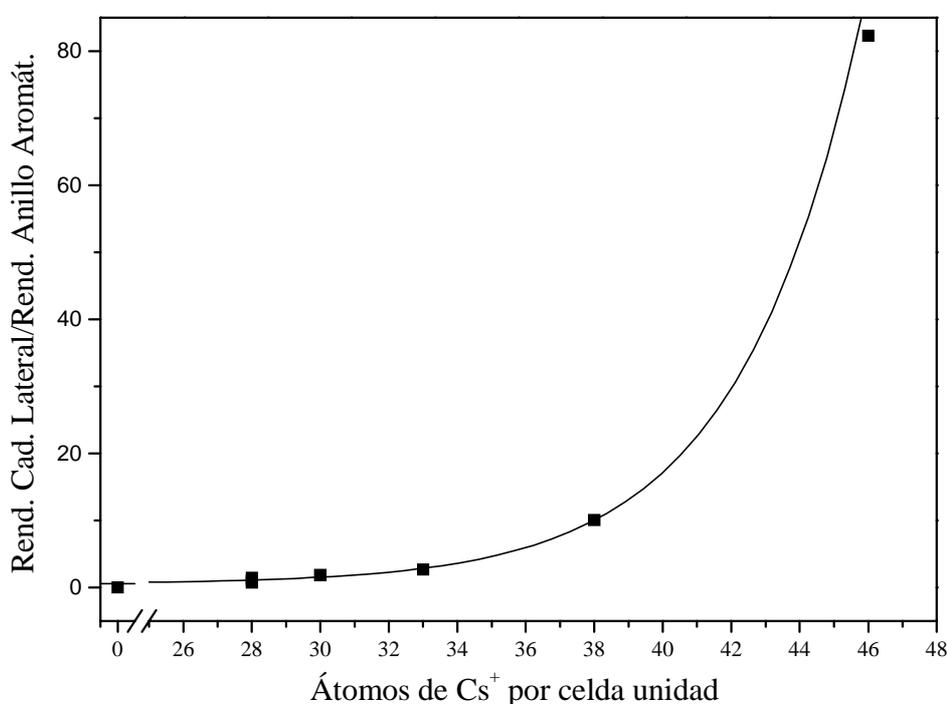


Figura 6-79. Variación de la relación de rendimientos en el ensayo catalítico con el número de átomos de cesio por celda unidad.

En los resultados del ensayo catalítico en las zeolitas intercambiadas se ha observado que la relación molar cesio/sodio en la zeolita es un factor importante. Esta relación da una idea de la relación “*cación básico*”/”*cación ácido*”, ya que cuando la zeolita presenta solo sodio en su estructura se produce la metilación ácida (anillo) y cuando se incorpora cesio se favorece la metilación básica (lateral)(figura 6-77).

Cuando el intercambio con cesio se realizó sobre la zeolita NaY se obtuvo un mayor rendimiento a la metilación en la cadena lateral que en algunas zeolitas NaZ2 intercambiadas con cesio (figura 6-80), a pesar de tener un menor número de átomos de cesio por celda unidad (35 átomos de cesio en la Cs1-NaY por 38 en la R1Cs30NaZ-dμ). Esto se produce porque en las zeolitas NaY intercambiadas la relación molar cesio/sodio es mayor que en las zeolitas NaZ2 intercambiadas, debido a que la relación molar silicio/aluminio es superior y la zeolita tiene un menor contenido en sodio. En estas zeolitas resulta más fácil anular la actividad ácida de la zeolita, obteniéndose buenos resultados en el ensayo catalítico. En la zeolita NaZ2 se necesita un valor de la relación molar cesio/sodio superior a 0.75 para conseguir anular la actividad ácida.

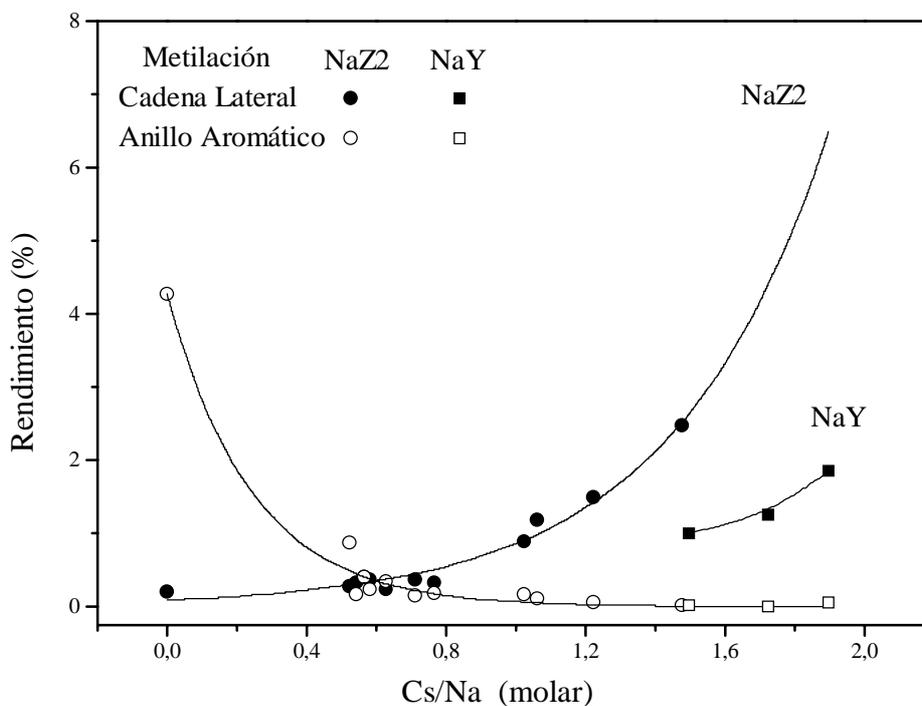


Figura 6-80. Variación del rendimiento en la metilación de tolueno con metanol en función de la relación molar Cs/Na de la zeolita.

En la zeolita NaY se obtuvo un máximo grado de intercambio del 63% (Cs1-NaY, tabla 5-24), muy próximo al valor máximo de intercambio para el cesio en este tipo de zeolitas. En la zeolita NaZ2, para ese grado de intercambio (63%) la relación molar cesio/sodio es de 1.7, tomando este valor como el 100% se puede observar en la figura 6-81 que la zeolita NaZ2 origina materiales más básicos que la zeolita NaY.

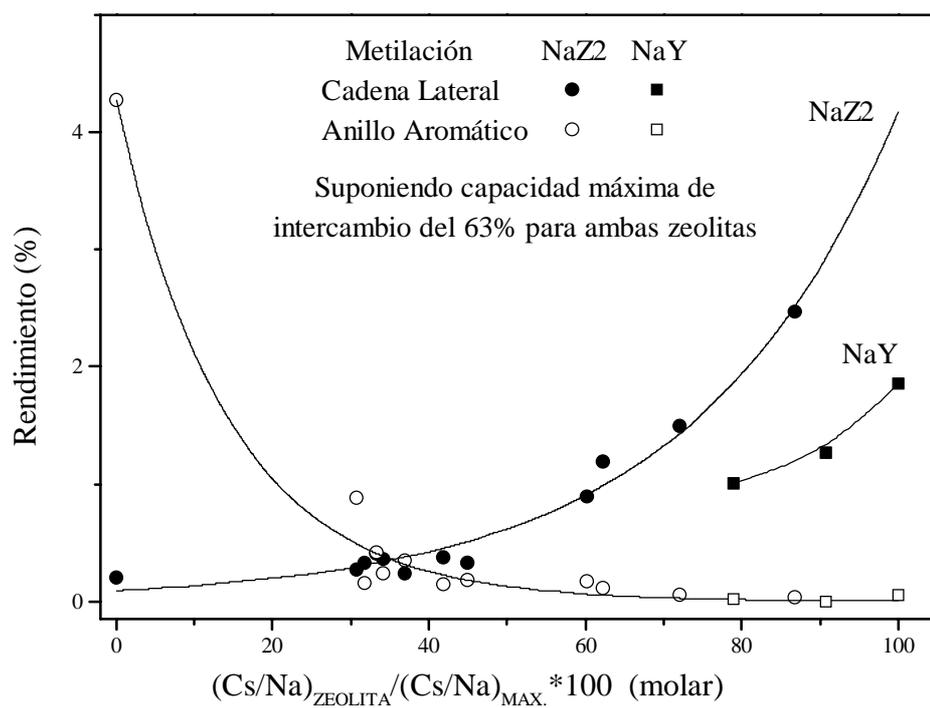


Figura 6-81. Variación del rendimiento en la metilación del tolueno con metanol en función de la relación molar Cs/Na respecto a la máxima.

6.3. IMPREGNACIÓN SOBRE ZEOLITA X

Con el objetivo de completar el estudio de las posibilidades de potenciar las propiedades básicas se ha estudiado la impregnación de zeolita X con hidróxido de cesio (CsOH).

La impregnación se ha realizado según las condiciones que vienen resumidas en el apartado de resultados experimentales (apartado 5.1.3.).

6.3.1. Impregnación sobre zeolita con estructura FAU de diferente relación molar Si/Al

Se ha realizado la impregnación sobre zeolitas con estructura FAU de diferente relación molar silicio/aluminio, NaY (2.3), NaZ1(1.4), NaKZ3 (1.10) y NaKZ12(1.07), con la cantidad de hidróxido de cesio necesaria para que la concentración de cesio en las zeolitas fuese aproximadamente del 10% en peso. La manera de realizar la impregnación viene explicada en el apéndice 9.3 y los resultados obtenidos vienen resumidos en las tablas 5-51 a 5-54.

En las zeolitas obtenidas por impregnación el análisis de DRX (figura 6-82) muestra una disminución en la intensidad de los picos de difracción, debida a la presencia del cesio, de manera similar a lo que ocurría en las zeolitas intercambiadas. El espectro infrarrojo muestra las bandas correspondientes a la estructura FAU (figura 6-83). En dicho espectro también se observa una banda a un número de onda alrededor de 1400 cm^{-1} , señalado con una flecha en la figura, que ha sido asignado al ion carbonato (CO_3^{2-}) (Conley, 1979), procedente del carbonato de cesio, formado a partir del hidróxido impregnado. Este compuesto no se ha identificado en difracción de rayos X debido a que se encuentra en poca cantidad y muy disperso, por lo que no se aprecian los picos característicos del mismo.

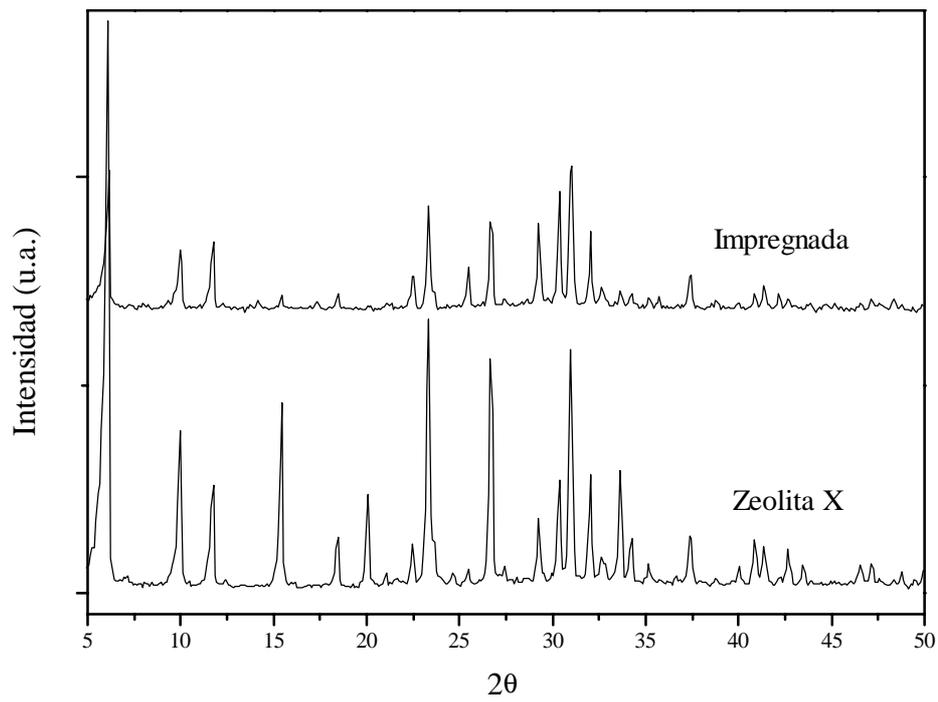


Figura 6-82. DRX de la impregnación al 10% en peso con CsOH.

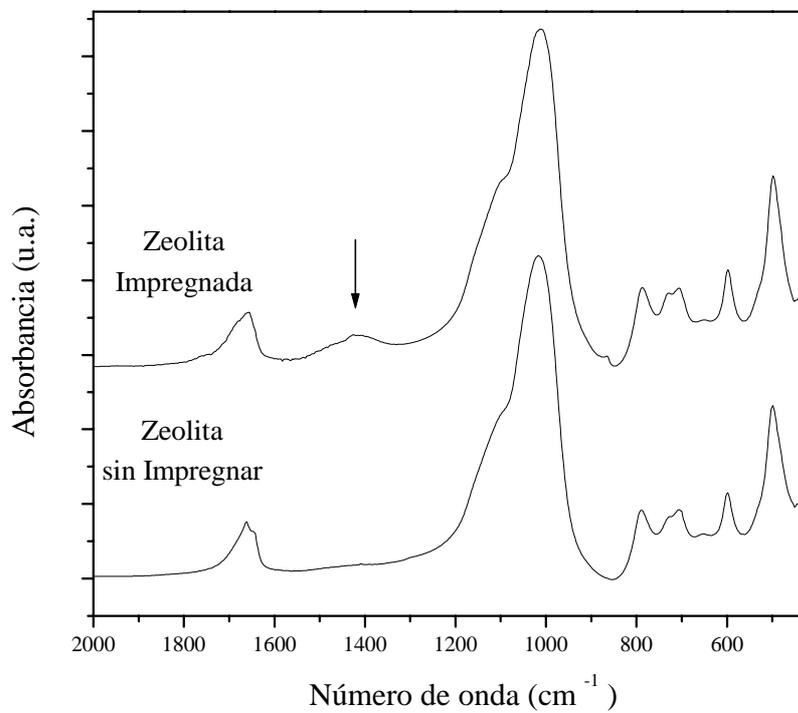


Figura 6-83. Espectro infrarrojo antes y después de la impregnación con cesio al 10% en peso.

También se comprobó que la impregnación con el hidróxido de cesio en esas proporciones no afecta a la relación molar silicio/aluminio (tablas 5-51 a 5-54). En los análisis por RMN no se ha observado variación en el desplazamiento químico de los picos después de la impregnación (RMN de ^{29}Si) (figura 6-84), ni la aparición de especies de aluminio extrarred (RMN de ^{27}Al)(figura 6-85).

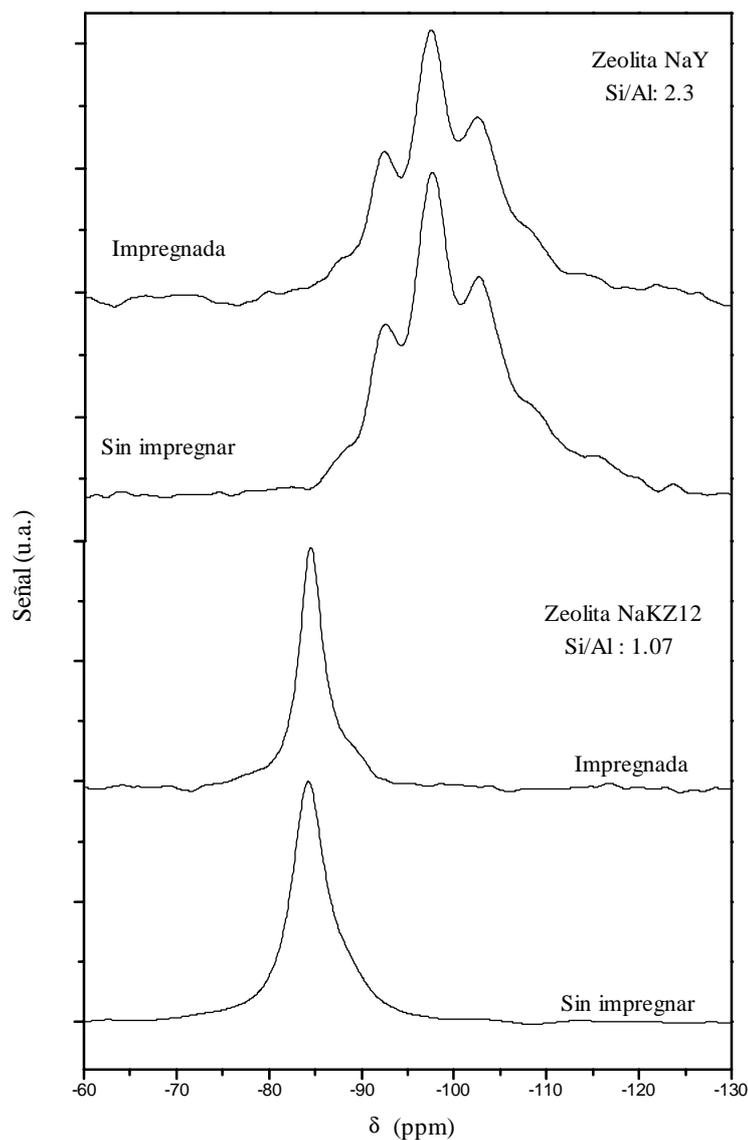


Figura 6-84. Espectros RMN de ^{29}Si en función de la relación molar silicio/aluminio y de la impregnación.

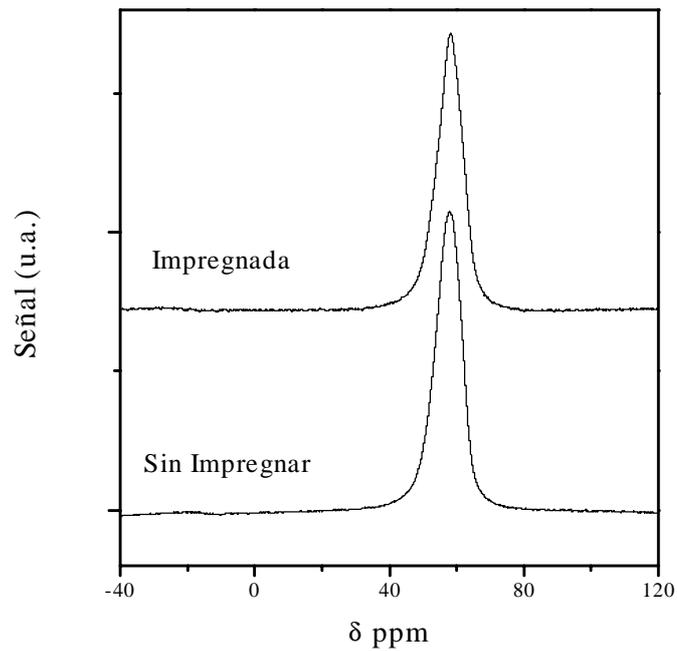


Figura 6-85. Espectros de RMN de ^{27}Al de la zeolita X antes y después de la impregnación.

Como paso previo al ensayo catalítico también se comprobó que la estructura se mantenía al calcinar a 500°C no apareciendo ninguna otra fase cristalina como puede observarse en el difractograma de rayos X (figura 6-86).

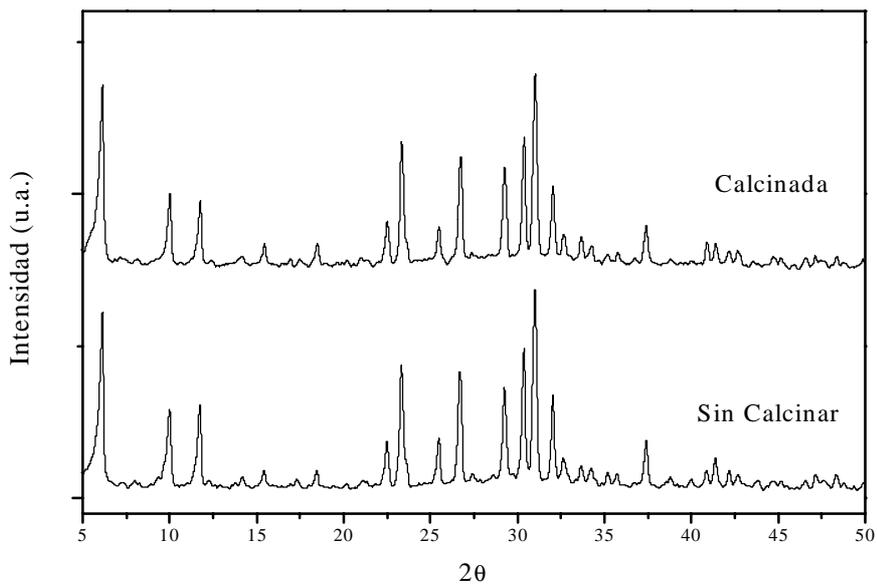


Figura 6-86. DRX de una zeolita impregnada con hidróxido de cesio antes y después de calcinar a 500°C durante 1 hora.

En los ensayos catalíticos (figura 6-87) se aprecia como al realizar la impregnación (CsI-NaY, CsI-NaZ1 y CsI-NaKZ12) se forman mayoritariamente los productos de la catálisis básica (estireno y etilbenceno), reduciéndose en gran medida la metilación en el anillo aromático (ruta ácida) que se producía en las zeolitas sin cesio impregnado (NaY, NaZ1 y NKZ12). En las zeolitas impregnadas con cesio, los rendimientos a los productos de la metilación básica aumentan al disminuir la relación molar silicio/aluminio, lo que indica que la basicidad que aporta el hidróxido impregnado se está añadiendo a la de la propia zeolita.

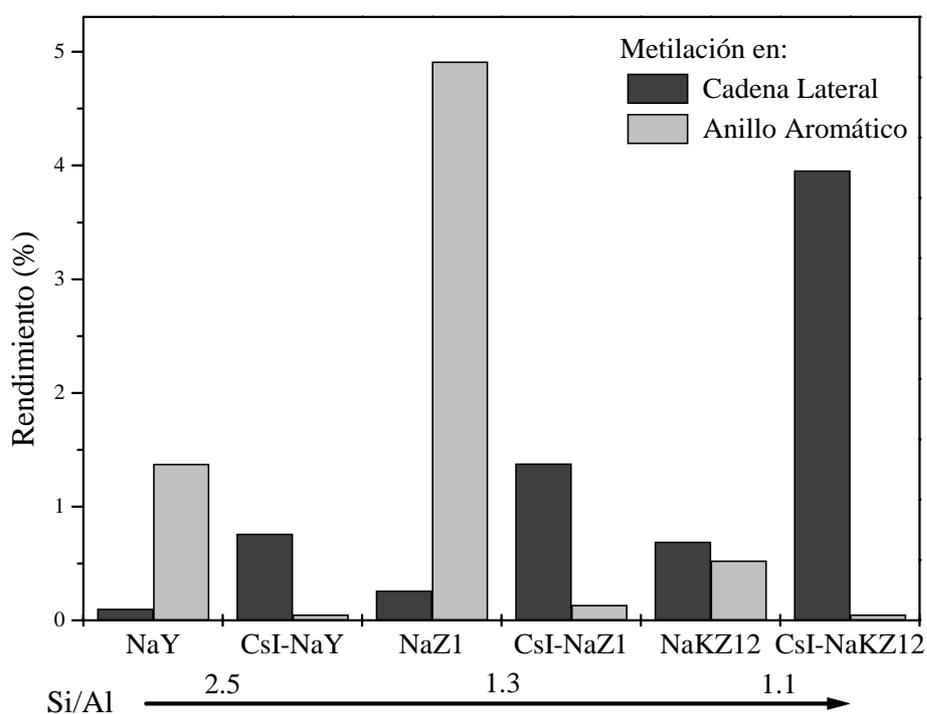


Figura 6-87. Actividad catalítica de las zeolitas impregnadas.

6.3.2. Influencia del contenido y de la técnica de introducción del metal

Se ha estudiado la influencia del contenido en cesio, así como la técnica de introducción del mismo, por impregnación en una sola etapa o mediante sucesivas impregnaciones del 10% en peso de cesio. Para realizar este estudio se ha seleccionado una zeolita X en forma sódica (NaZ1) y la zeolita NaKZ6. Esta última zeolita se eligió por presentar unas buenas propiedades básicas como se aprecia en el ensayo catalítico (figura 6-37).

En general e independientemente de la forma de realizar la impregnación, los análisis por DRX (figura 6-88) muestran como, al aumentar la cantidad de hidróxido de cesio impregnada, la estructura de la zeolita se va destruyendo, apareciendo nuevos picos para altos grados de impregnación que se han asignado al carbonato de cesio hidratado (base de datos Diffract-At de SIEMENS) formado a partir del hidróxido de cesio. En los análisis por espectroscopía infrarroja se puede observar (figura 6-89), al igual que en los difractogramas, la destrucción de la estructura, llegando a desaparecer las bandas características de la estructura FAU (señaladas con una flecha en la figura) y asemejándose al espectro infrarrojo de una muestra amorfa. También, en los espectros de infrarrojo se aprecia que la banda asignada anteriormente al CO_3^{2-} , alrededor de 1400 cm^{-1} , aparece más definida cuando se aumenta la cantidad de hidróxido de cesio impregnada (figura 6-90).

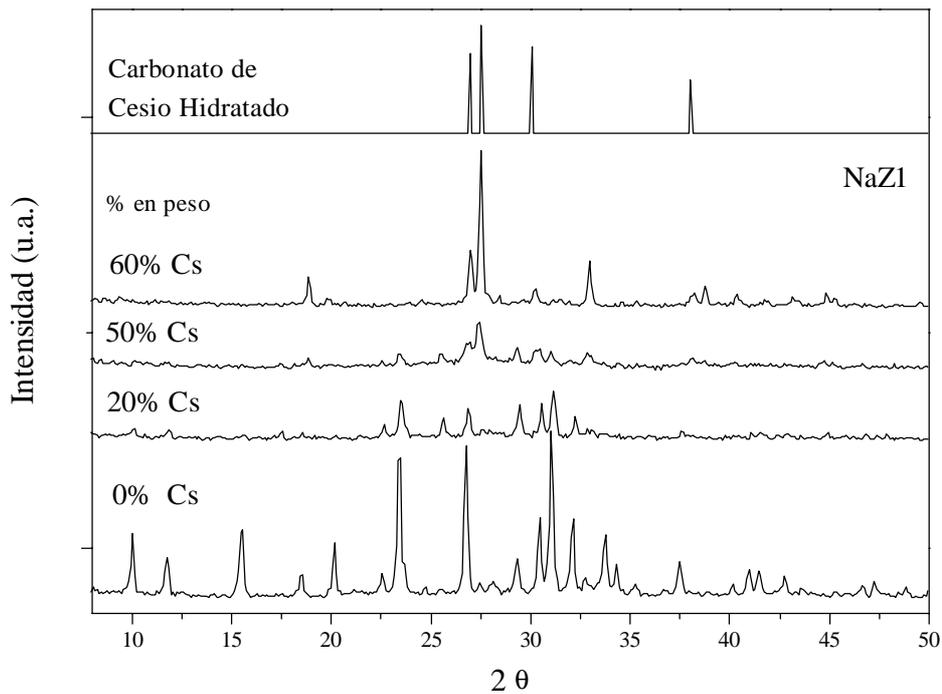


Figura 6-88. Difractogramas de Rayos X en función de la cantidad de cesio impregnada.

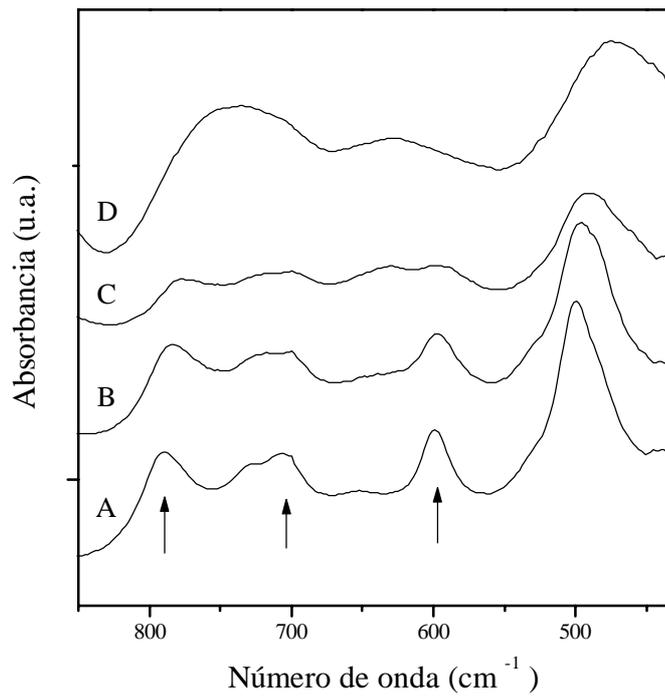


Figura 6-89. Espectro infrarrojo de las zeolitas impregnadas: A) Zeolita X, B) 30% en peso de Cs, C) 50% en peso de Cs y D) Amorfo.

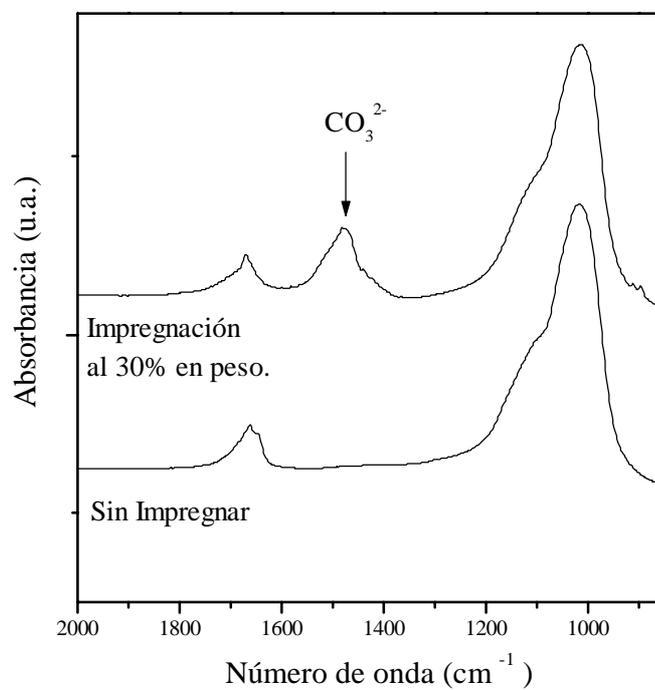
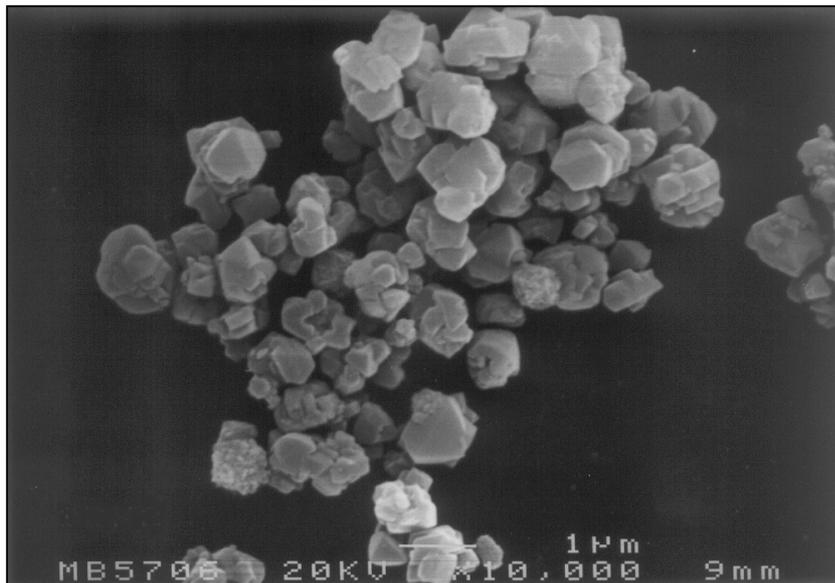


Figura 6-90. Espectro infrarrojo de la zeolita impregnada con CsOH al 30% en peso.

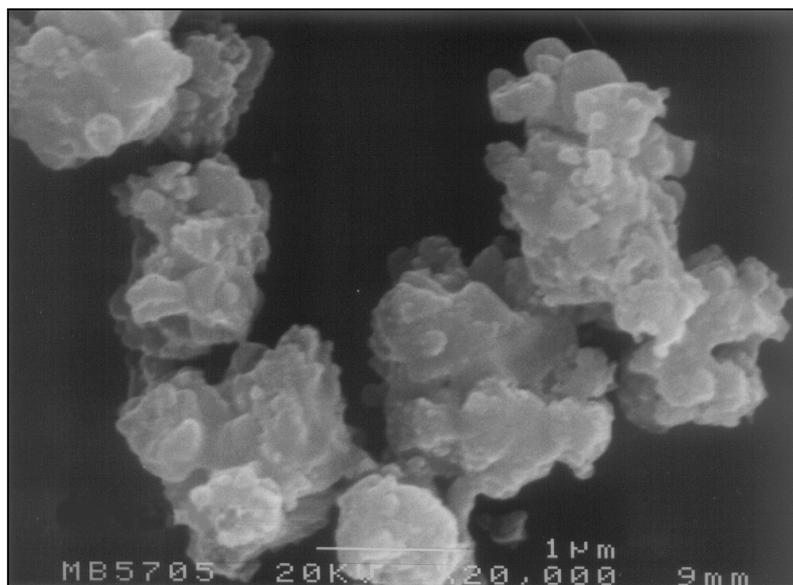
En las microfotografías de barrido se puede observar como al aumentar la cantidad impregnada de hidróxido de cesio desaparece la morfología de los cristales de la zeolita apareciendo aglomerados sin una forma definida (figura 6-91).



N

1 μm

**Impregnación con
cesio al 50% en peso**



1 μm

Figura 6-91. Microfotografía de barrido de la zeolita NaZ1 impregnada al 30%.

El análisis de la superficie específica muestra como esta se reduce al aumentar la cantidad impregnada por el taponamiento que produce el hidróxido de cesio y por la pérdida de cristalinidad. La disminución de la superficie específica es menor cuando la impregnación se realiza por etapas que cuando se realiza de una vez (figura 6-92), debido a que se consigue una mejor dispersión del hidróxido en la zeolita.

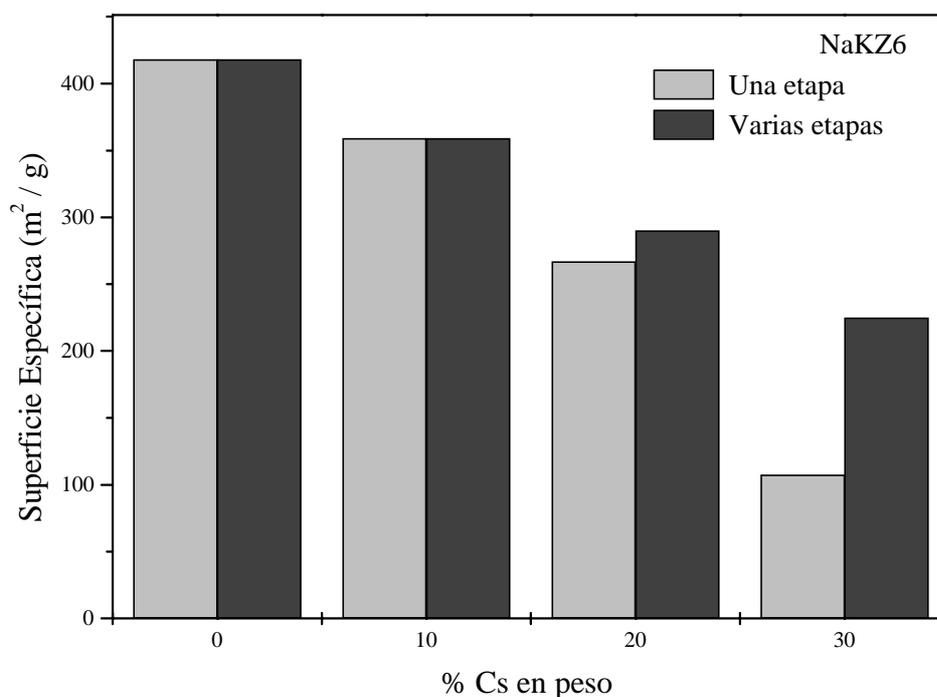


Figura 6-92. Variación de la superficie específica con la cantidad de cesio y la forma de introducirlo.

En el análisis termogravimétrico se observa la misma tendencia vista en el estudio del lavado (apartado 6.1.5.), la disminución de la pérdida de peso al aumentar la cantidad de hidróxido de cesio impregnada (figura 6-93).

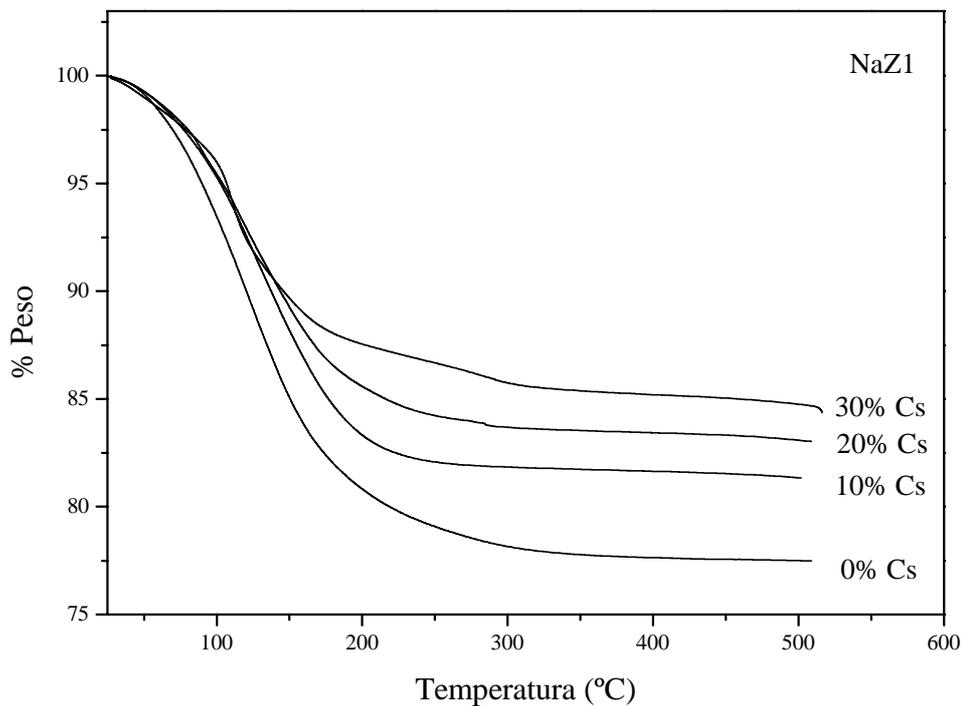


Figura 6-93. Análisis termogravimétrico de la zeolita NaZ1 impregnada con diferentes cantidades de hidróxido de cesio.

En el análisis de DTP de CO_2 (figura 6-94) se observan dos picos cuando la zeolita está impregnada con hidróxido de cesio y uno sólo en la zeolita de partida a una temperatura intermedia de las anteriores. La presencia de hidróxido, en este caso de cesio, origina dos centros de adsorción de CO_2 , como ya se vio en el estudio del lavado (apartado 6.1.5). Cuando la impregnación es posterior a la síntesis el pico de mayor intensidad es el que aparece a menor temperatura (figura 6-94), mientras que si es durante la síntesis ocurre lo contrario (figura 6-45). La desorción a menor temperatura se debe al hidróxido que se encuentra en posiciones más superficiales y la de mayor temperatura, se debe a posiciones en el interior de la zeolita. Todo lo anterior, se confirma en el DTP de CO_2 de la zeolita NaKZ6 impregnada con hidróxido de cesio (figura 6-94B), donde el primer pico es mucho mayor que el segundo y a una temperatura todavía menor que en el caso anterior, debido a que en esta zeolita la presencia de hidroxisodalita impide al hidróxido acceder a esas posiciones internas.

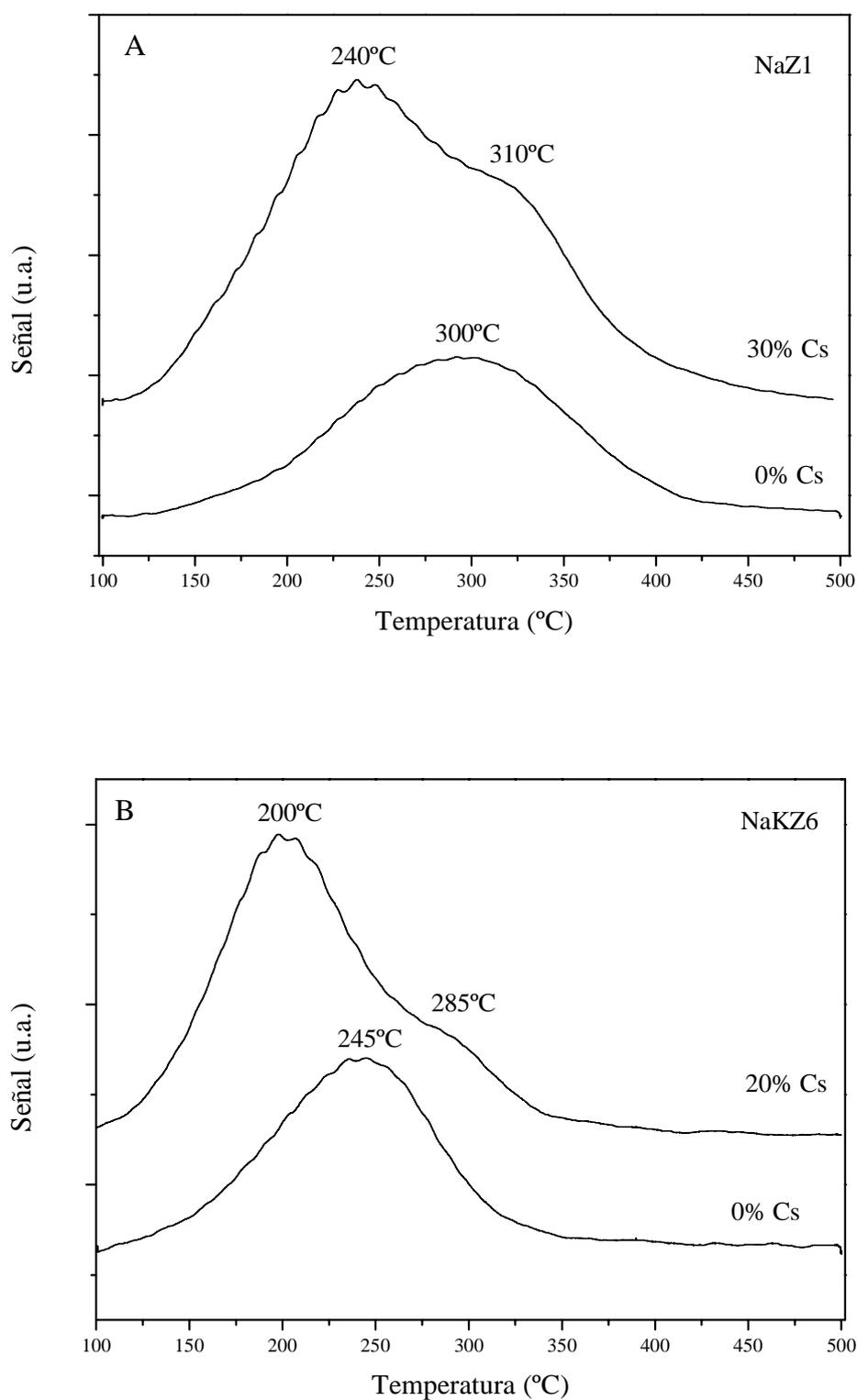


Figura 6-94. Análisis de DTP de CO₂ antes y después de la impregnación con hidróxido de cesio.

Las principales diferencias entre la impregnación en una o varias etapas se encuentran en los resultados del ensayo catalítico. Los resultados del ensayo catalítico muestran que la actividad catalítica básica presenta un máximo para un contenido en cesio que depende, tanto del tipo de zeolita como de la técnica utilizada en la impregnación (una o varias etapas) (figura 6-95). Cuando la impregnación se realiza mediante etapas sucesivas se consigue aumentar ligeramente la actividad catalítica básica desplazándose el máximo hacia un mayor contenido de cesio.

También se comprueba que el hidróxido de cesio necesita de la estructura de la zeolita para que la reacción de metilación del tolueno tenga lugar, ya que con contenidos elevados de hidróxido el tolueno no reacciona.

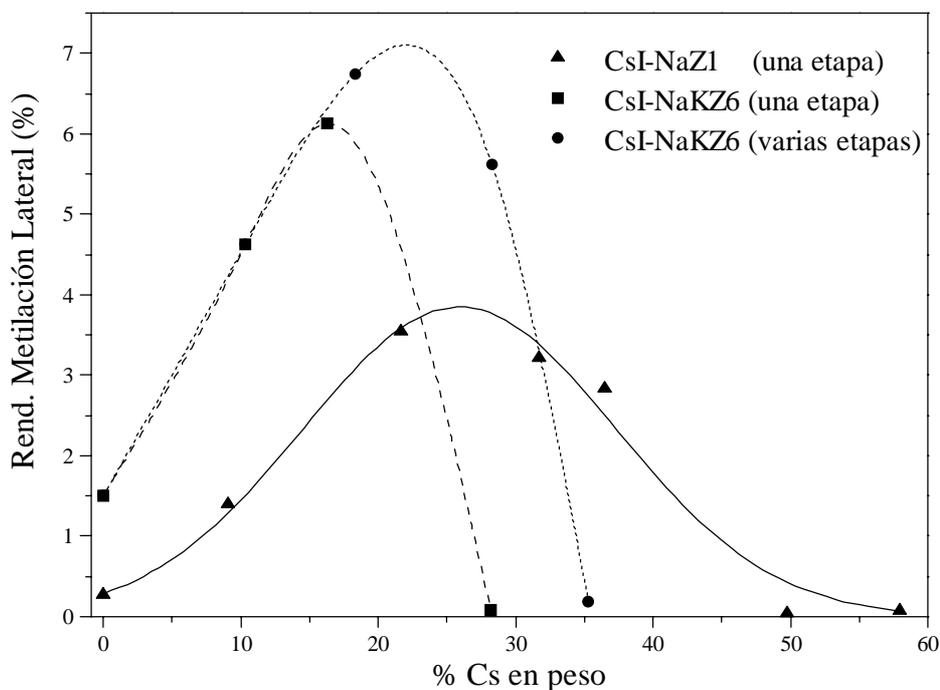


Figura 6-95. Actividad catalítica en función del contenido de cesio y de la forma de introducirlo.

En general, se puede deducir, que realizando la impregnación en varias etapas se consigue incorporar una mayor cantidad de cesio manteniendo las propiedades estructurales de las zeolitas y consiguiéndose un mayor rendimiento hacia los productos básicos de la metilación de tolueno con metanol.

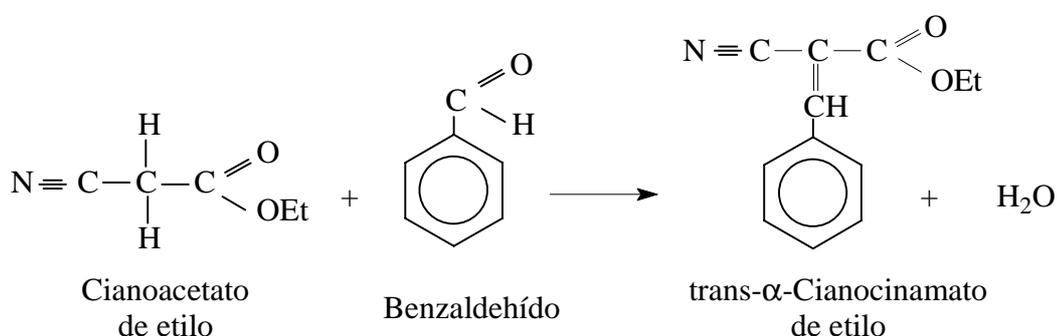
6.4. REACCIONES CON ZEOLITAS BÁSICAS

Actualmente, la utilización de catalizadores sólidos en reacciones orgánicas tiene un gran interés debido a que pueden conseguirse procesos de síntesis menos contaminantes que aquellos que utilizan catalizadores homogéneos. Por ello y con el fin de conocer las aplicaciones de los materiales sintetizados se ha realizado el estudio de diferentes reacciones orgánicas sobre zeolitas básicas.

6.4.1. Condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo

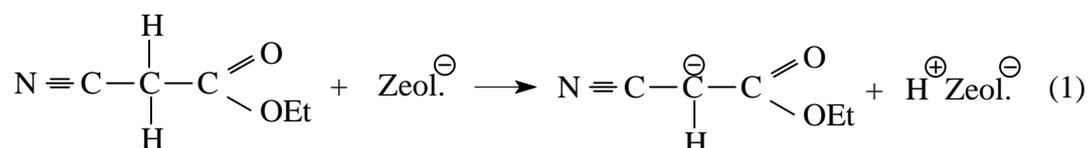
Las zeolitas básicas son catalizadores activos y selectivos para la formación de enlaces C–C en reacciones entre grupos metilénicos y carbonilos. Estas reacciones de condensación se emplean principalmente para la producción de ácidos, ésteres, nitrilos α - β insaturados, heterociclos e intermedios en la síntesis de productos de química fina.

Se eligió como modelo de reacción la condensación entre benzaldehído y cianoacetato de etilo para estudiar las propiedades de las zeolitas sintetizadas en reacciones en fase líquida. Esta reacción se llevó a cabo siguiendo las condiciones y el procedimiento descrito en el apartado 4.3.4. y sobre las zeolitas: sódica (NaZ1), sódico-potásica (NaKZ6), intercambiada con cesio (Cs-NaKZ3) e impregnada con cesio (CsI-NaKZ3).

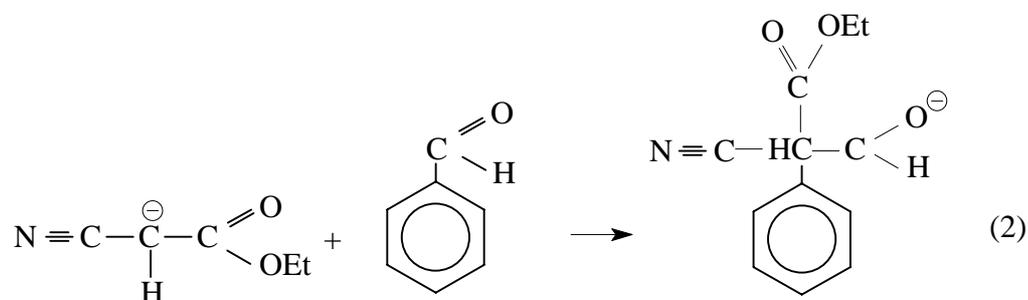


El mecanismo de la condensación de benzaldehído con compuestos metilénicos, como el cianoacetato de etilo, sobre zeolitas básicas se puede describir de la siguiente manera:

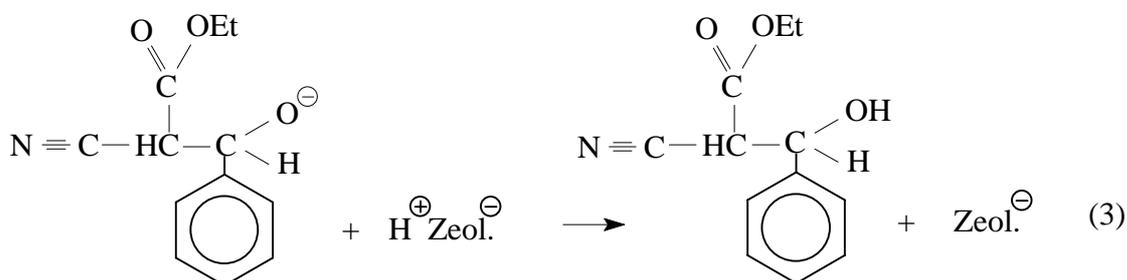
El primer paso en la condensación es la formación de un carbanión por la pérdida de un hidrógeno situado en el carbono α debido a la captura de un protón por el centro básico de la zeolita (1).

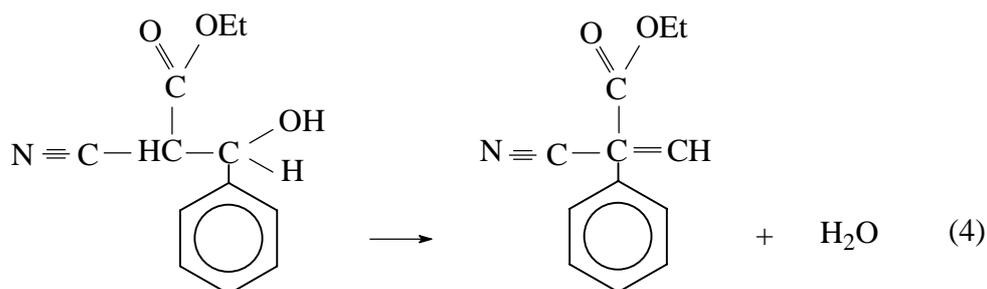


El carbanión (nucleófilo) tiende a reaccionar con el átomo de carbono situado en el grupo carbonilo del benzaldehído (electrófilo), formando un enlace C-C y el correspondiente oxianión (2).



El oxianión capta el protón previamente cedido originando el alcohol correspondiente (3). Por último se produce la eliminación del grupo hidroxilo, que da lugar a la formación de un doble enlace (C=C) (4) y se restablece el centro activo del catalizador generándose una molécula de agua (4).





En la figura 6-96 se representan los resultados obtenidos en la reacción de condensación de benzaldehído y cianoacetato de etilo con los catalizadores mencionados anteriormente.

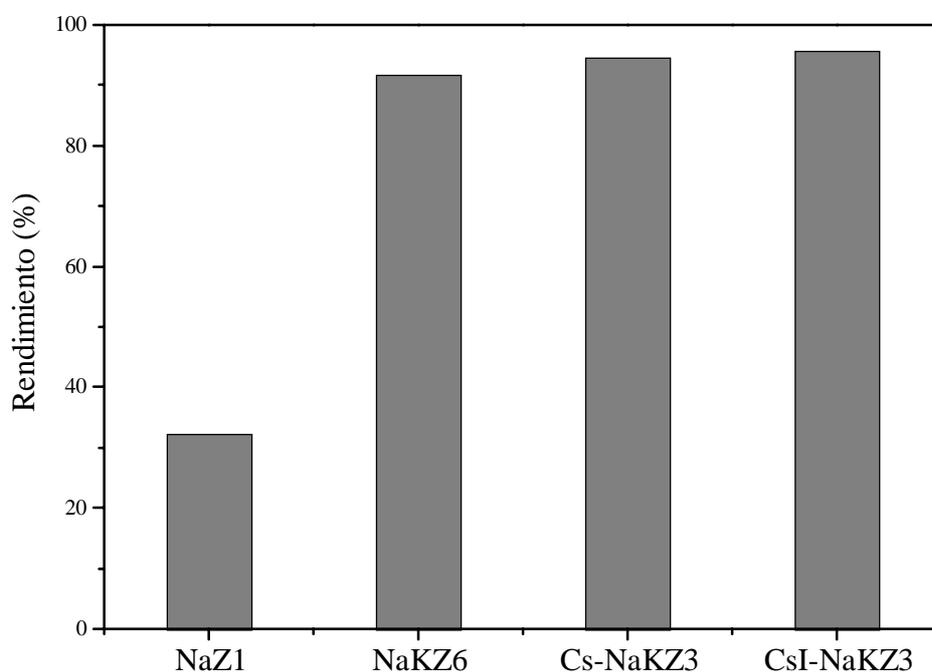


Figura 6-96. Rendimiento al producto de condensación (trans- α -cianocinamato de etilo).

En la reacción de condensación no se aprecian grandes diferencias en los valores del rendimiento, debido a que el cianoacetato de etilo presenta un pK_a menor de 9, lo que significa que es fácil abstraer el protón del carbono α para formar el carbanión (Corma, 1990b). Sin embargo, en la reacción de alquilación de tolueno los rendimientos son menores porque es más difícil abstraer el protón en el tolueno.

El comportamiento catalítico de estas zeolitas en fase líquida sigue la misma tendencia que en la metilación de tolueno con metanol en fase vapor. El rendimiento hacia el producto de condensación aumenta con la presencia de cationes poco electronegativos, como el cesio (Cs⁺-NaKZ3), y con la existencia de hidróxidos en la zeolita, ya sea de síntesis (NaKZ6) o incorporados posteriormente (CsI-NaKZ3).

6.4.2. Alquilación de compuestos aromáticos: Metilación de fenol

En general, la alquilación de compuestos aromáticos se produce sobre el anillo si el catalizador es ácido y sobre la cadena lateral o heteroátomo si es básico. Estas reacciones se consideran de gran interés en química orgánica. El método más utilizado para realizar las alquilaciones en la cadena lateral (vía básica) es llevar a cabo la reacción en fase líquida utilizando un agente alquilante y cantidades estequiométricas de una base. Tradicionalmente, se emplean haluros de alquilo o sulfato de dimetilo como agentes alquilantes, en el caso de metilaciones, pero estos compuestos son tóxicos y corrosivos teniendo que utilizarse materiales resistentes a los ácidos que se originan. Para evitar estas desventajas se hace necesario la utilización de agentes alquilantes menos tóxicos como el metanol o carbonato de dimetilo y la sustitución de reacciones homogéneas por reacciones catalíticas heterogéneas, en las que resulta fácil separar los reactivos y productos del catalizador que puede ser regenerado.

En la alquilación del fenol, y al igual que en la metilación de tolueno con metanol, cuando ocurre por vía ácida se produce en el anillo aromático obteniéndose cresoles y cuando ocurre por vía básica se produce en el oxígeno dando anisol (figura 6-97).

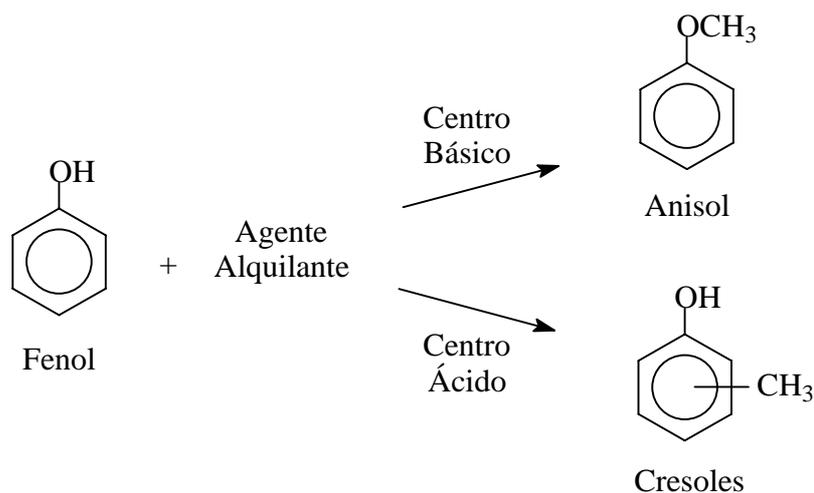
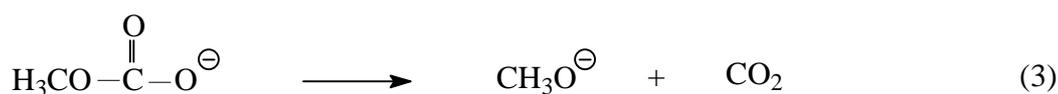
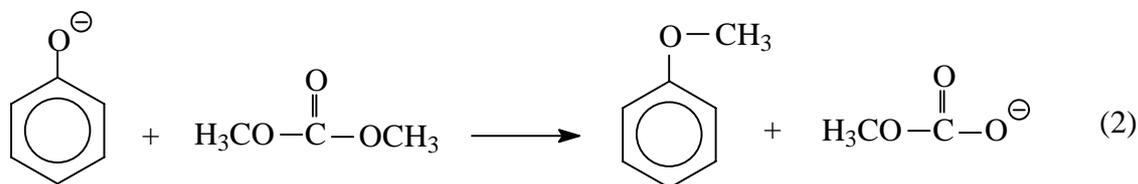
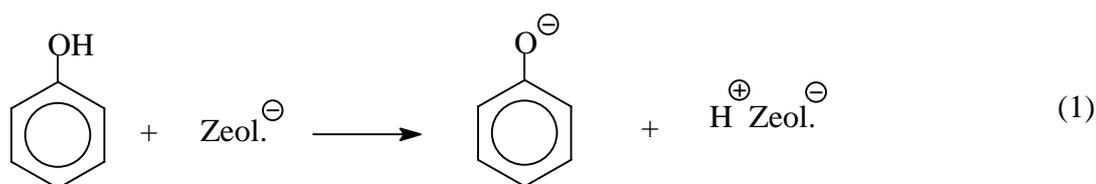


Figura 6-97. Metilación de fenol.

El anisol (C₇H₈O) es el más simple de los alquil-fenil éteres (AFE). Estos compuestos son productos importantes en la industria química y ampliamente utilizados como materiales de partida en la producción de tintes y producto químicos agrícolas, como antioxidantes para aceites y lubricantes y como estabilizantes para plásticos. También, es bien conocido que mejoran el octanaje de las gasolinas, ya que se ha demostrado que estos compuestos mezclados en un 5% en volumen con gasolinas comerciales mejoran el combustible, tanto en calidad como desde el punto de vista económico, durabilidad, etc. (Renaud, 1986).

El mecanismo de reacción aceptado para la alquilación de fenol a anisol con carbonato de dimetilo sobre una zeolita básica es el siguiente:



En la reacción (1) los centros básicos de la zeolita capturan el protón del grupo hidroxilo. En la reacción (2) el anión reacciona con el agente alquilante (carbonato de dimetilo) produciéndose anisol y como subproductos de reacción CO_2 (3), que se elimina con los gases de salida, e ión metóxido. Por último en la reacción (4) se recupera la actividad catalítica de la zeolita por reacción del ión metóxido con el centro protonado de la zeolita, produciéndose metanol que puede actuar como nuevo agente alquilante.

A continuación se presenta un breve estudio de la O-alquilación selectiva de fenol en fase líquida a presión atmosférica siguiendo las condiciones y el procedimiento descrito en el apartado 4.3.4., que presenta ventajas respecto a la realizada en fase gaseosa debido a la elevada acción corrosiva del fenol.

Influencia del catalizador

Para seleccionar una zeolita con la que realizar el estudio posterior de la metilación de fenol en fase líquida, se llevaron a cabo reacciones con distintas zeolitas, variando el catión y la relación molar silicio/aluminio y con hidróxidos impregnados o sin ellos. Para estos experimentos se emplearon las siguientes zeolitas:

una zeolita en forma sódica y de relación molar silicio/aluminio 1.4 (NaZ1, tabla 5-1), una zeolita con sodio y potasio de relación molar silicio/aluminio 1.1 (NaKZ12, tabla 5-16), una zeolita con cesio, sodio y potasio de relación molar silicio/aluminio 1.1 (Cs2-NaKZ3, tabla 5-28) y una zeolita con hidróxidos impregnados de relación molar silicio/aluminio 1.1 (NaKZ6, tabla 5-10). Las reacciones se llevaron a cabo empleando carbonato de dimetilo como agente alquilante y una relación molar carbonato de dimetilo/fenol de 1, que fueron seleccionados como el mejor agente alquilante y la mejor relación para esta reacción en fase gas (Fu, 1993) y a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción empleando sulfóxido de dimetilo como disolvente (~165°C).

Cuando la zeolita presenta hidróxidos impregnados (NaKZ6) el rendimiento a anisol es superior al de las reacciones con zeolitas sin hidróxidos, pero inferior al rendimiento (80%) que se conseguía en fase gas (Fu, 1993), y con una selectividad que no supera el 50% (figura 6-98 y 6-99). En las reacciones realizadas en las zeolitas sin hidróxidos impregnados los rendimientos a anisol a las 24 horas fueron similares, entre el 10 y el 15% y con una baja selectividad a anisol, apareciendo otros productos como *o*-cresol y 4-metilanisol (figura 6-98 y 6-99). Cuando la reacción se realiza en presencia de estas zeolitas sin hidróxidos impregnados, se produce un mayor rendimiento a anisol que en la reacción sin catalizador cuando el tiempo de reacción es bajo, pero sin observarse diferencias al variar la relación molar silicio/aluminio o el catión. La principal diferencia entre el blanco (sin zeolita) y la reacción con zeolita está en la selectividad (figura 6-99). Cuando la reacción se realiza con zeolita se produce una alta selectividad a tiempos cortos, la cual disminuye con el tiempo de reacción, mientras que la reacción sin catalizador ocurre lo contrario, la selectividad aumenta con el tiempo de reacción, pero sin llegar a sobrepasar los valores de las reacciones con zeolitas. Esto indica un distinto mecanismo de reacción cuando la metilación se produce sobre zeolitas o solo por efecto térmico.

Por tanto para el estudio de la metilación en fase líquida de fenol en el grupo OH se va a emplear la zeolita NaKZ6.

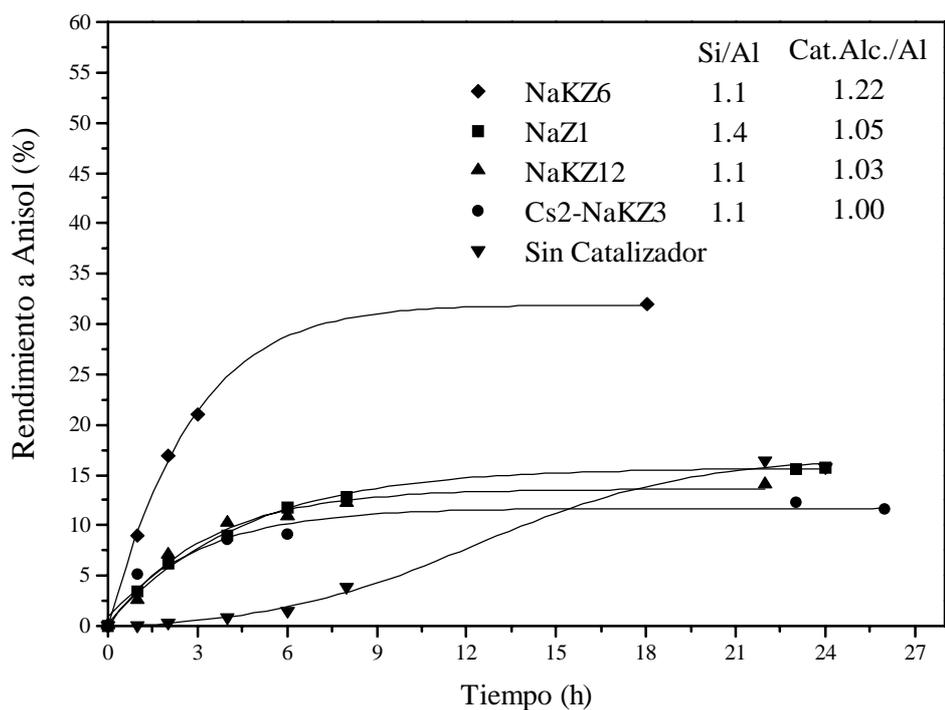


Figura 6-98. Rendimiento a anisol en zeolitas con distintos cationes y diferente relación molar silicio/aluminio y cationes alcalinos/aluminio.

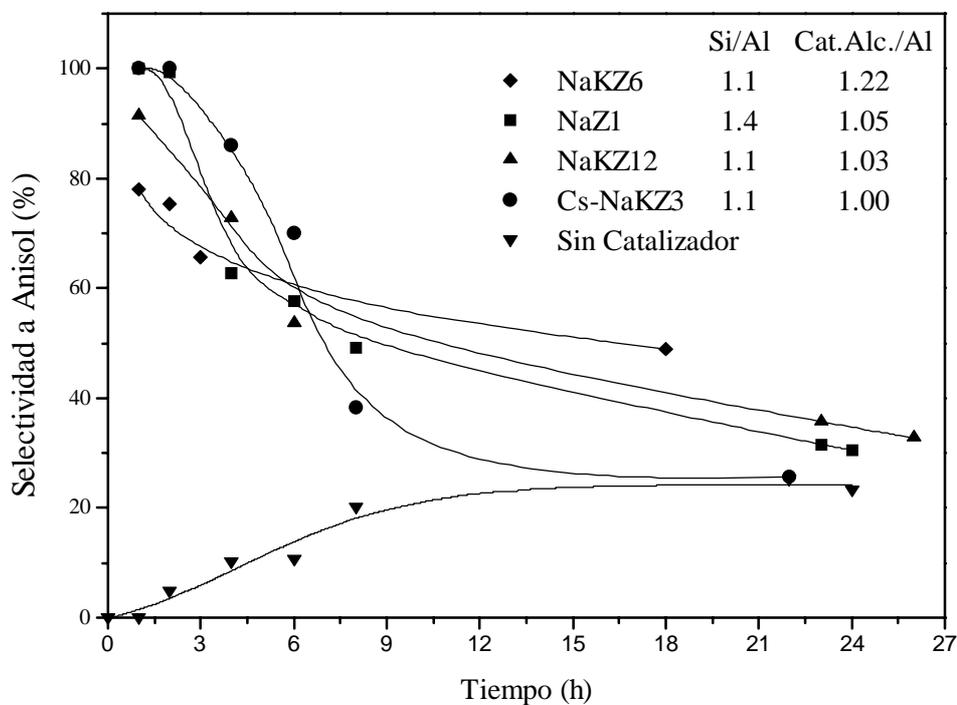


Figura 6-99. Selectividad a anisol en zeolitas con distintos cationes y diferente relación molar silicio/aluminio y cationes alcalinos/aluminio.

Influencia de la relación molar carbonato de dimetilo / fenol.

En la figura 6-100 se muestra el rendimiento a anisol obtenido con la zeolita NaKZ6, para diversas relaciones molares carbonato de dimetilo/fenol a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción utilizando sulfóxido de dimetilo como disolvente (~165°C). Puede observarse que con independencia de la relación molar carbonato de dimetilo/fenol, el rendimiento a anisol aumenta continuamente con el tiempo de reacción hasta alcanzar un valor casi constante y máximo. A tiempos largos de reacción se observa un ligero descenso del rendimiento debido a reacciones secundarias del anisol que conducen a 4-metilanisol.

El máximo rendimiento a anisol (~85%) corresponde a una relación molar carbonato de dimetilo/fenol de 2, consiguiéndose una conversión de fenol del 100% y una selectividad a anisol del 85%, variando ligeramente en función del tiempo de reacción (figura 6-101). Para relaciones molares carbonato de dimetilo/fenol inferiores la conversión del fenol está por debajo del 75% con un rendimiento a anisol que no supera el 40% y una selectividad a anisol que disminuye con el tiempo de reacción (figura 6-100 y 6-101).

Para que se produzca la metilación en fase líquida del fenol, con la zeolita NaKZ6, selectivamente en el grupo -OH parece ser necesario un exceso de agente alquilante en el medio de reacción. Este resultado sigue la misma tendencia observada en fase vapor, donde Ono y colaboradores (Fu, 1993) observaron que la relación molar carbonato de dimetilo/fenol más favorable era 1 para una temperatura de reacción de 280°C, obteniendo un rendimiento a anisol por debajo del 80%. Dado que el carbonato de dimetilo posee dos grupos alquilantes por mol de producto, esto supone un exceso de grupos alquilantes sobre el fenol. En fase vapor, el fenol es fuertemente adsorbido en la superficie de la zeolita X bloqueando los centros e impidiendo la adsorción del carbonato de dimetilo (Beutel, 1998), por lo que en fase líquida podría estar ocurriendo algo similar. Por lo tanto, la relación molar carbonato de dimetilo/fenol más favorable para producir la O-metilación del fenol depende de las condiciones y del medio de reacción.

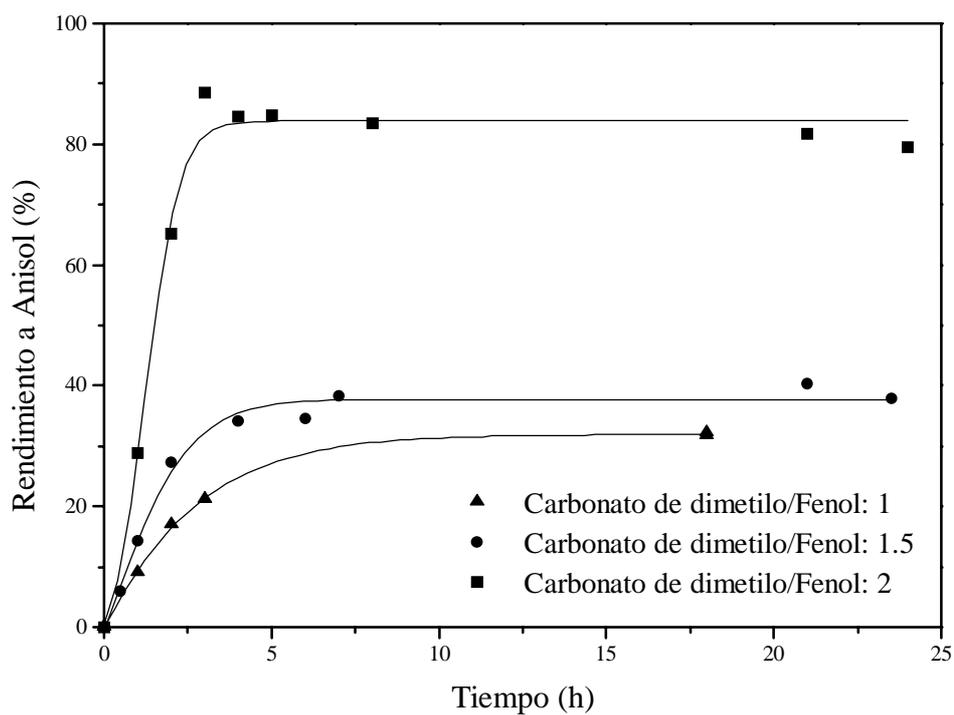


Figura 6-100. Variación del rendimiento a anisol en función de la relación molar carbonato de dimetilo/fenol.

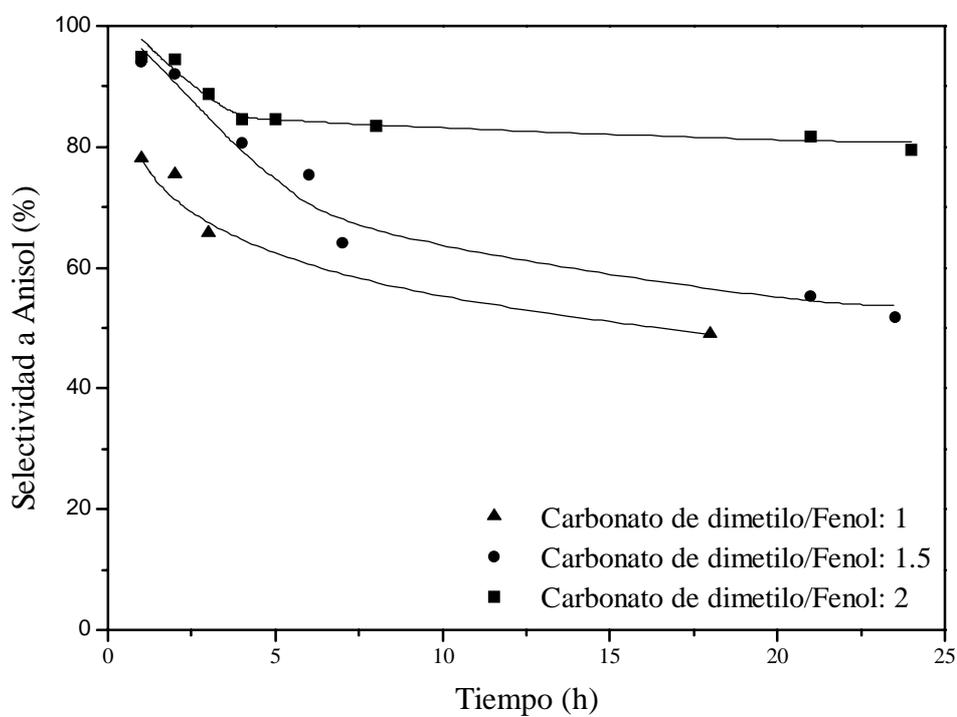


Figura 6-101. Variación de la selectividad a anisol en función de la relación molar carbonato de dimetilo/fenol.

Influencia del agente alquilante.

Dado que el disolvente que se está empleando es el sulfóxido de dimetilo, que podría producir metilación con alguno de los grupos metilos que posee, se realizó la reacción sin agente alquilante a reflujo y con la zeolita NaKZ6. También, se llevó a cabo la reacción empleando como agente alquilante el metanol, ya que cuando se utiliza el carbonato de dimetilo se produce metanol como producto secundario que también es un agente alquilante y que podría dar lugar a una nueva metilación del fenol.

La reacción de alquilación con metanol se realizó con la zeolita NaKZ6 a la temperatura de ebullición de la mezcla y con una relación metanol/fenol de cuatro, ya que para que resulte comparable la influencia del agente alquilante hay que tener en cuenta que un mol de carbonato de dimetilo puede metilar a dos moles de fenol y por lo tanto, para la relación molar de dos utilizada, existen cuatro grupos metilo susceptibles de alquilar el fenol.

En la reacción sin agente metilante el rendimiento a anisol no sobrepasa el 7%, con una selectividad muy baja (10%), con lo que el disolvente no produce la oxígeno-metilación selectiva del fenol (figuras 6-102 y 6-103). Cuando se sustituye el carbonato de dimetilo por el metanol se produce una drástica disminución en el rendimiento (figura 6-102) debido a que el metanol es un agente metilante menos reactivo, reduciéndose también la selectividad a anisol que no supera el 40%. Con esto se comprueba que el disolvente no actúa como agente metilante y que de los dos grupos metilos del carbonato de dimetilo solo uno reacciona dando la metilación en el oxígeno del fenol, ya que el otro se transforma en metanol que no produce una metilación significativa del fenol. Este resultado coincide con el observado por Ono (Fu, 1993) en fase gas, en la que el carbonato de dimetilo era mejor agente metilante que el metanol.

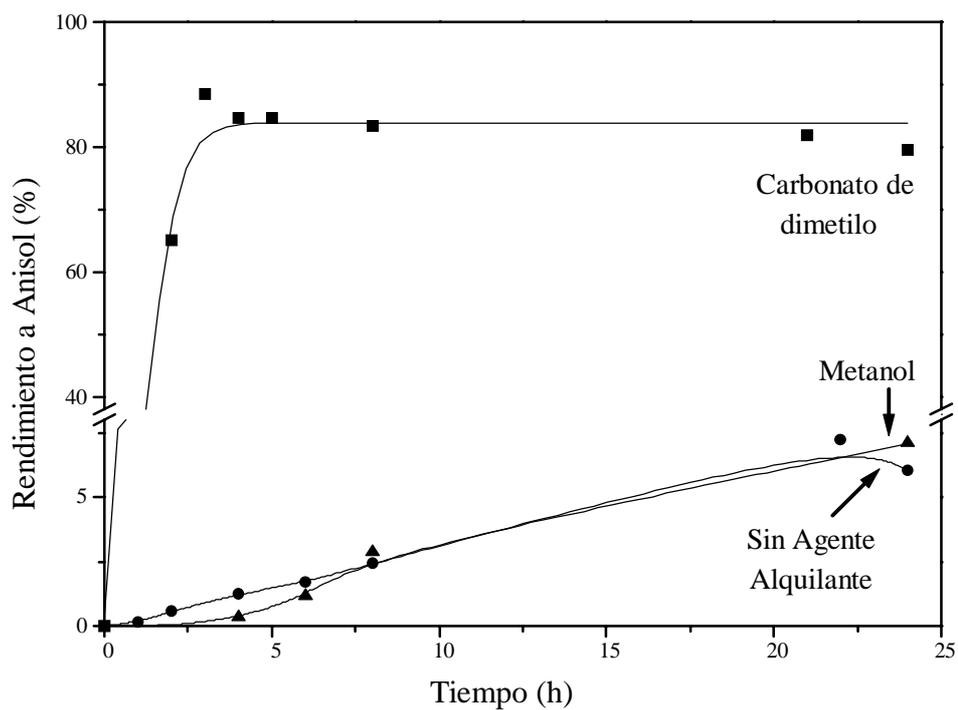


Figura 6-102. Variación del rendimiento a anisol en la reacción con la zeolita NaKZ6 en función del agente alquilante.

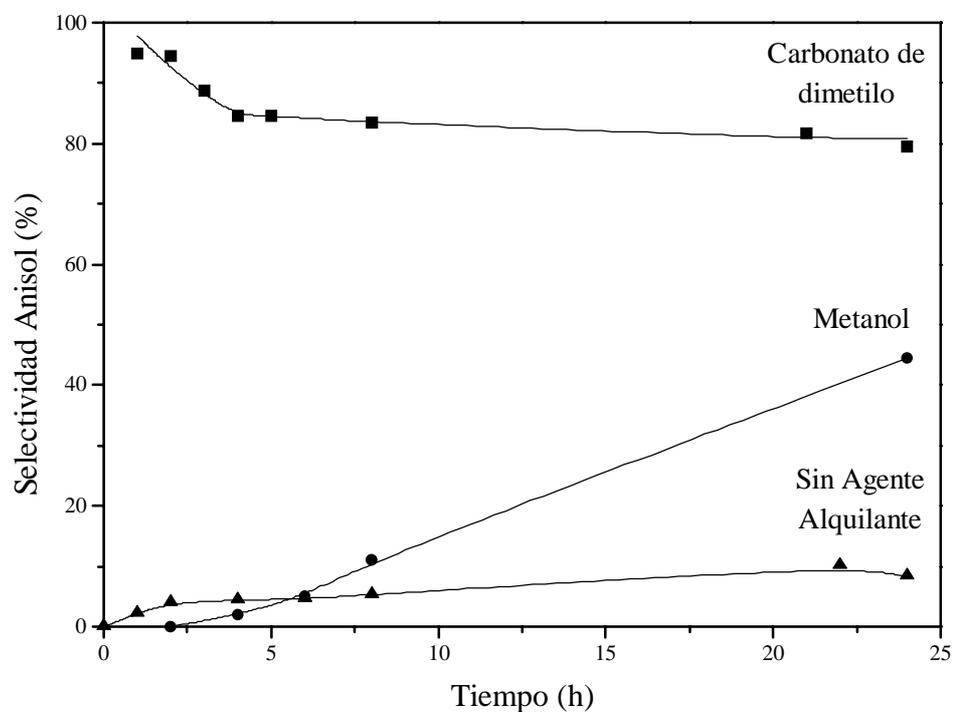


Figura 6-103. Variación de la selectividad a anisol en la reacción con la zeolita NaKZ6 en función del agente alquilante.

Influencia de la temperatura de reacción.

En la figura 6-104 se presenta la evolución del rendimiento a anisol con el tiempo, en la reacción con la zeolita NaKZ6, a diferentes temperaturas para una relación molar carbonato de dimetilo/fenol de 2. El rendimiento a anisol aumenta con la temperatura de reacción y es necesario alcanzar la temperatura de ebullición de la mezcla (~165°C) para obtener un rendimiento constante a anisol próximo al 85%.

Para todas las temperaturas ensayadas, la selectividad a anisol presenta una evolución similar, disminuyendo ligeramente con el tiempo de reacción (figura 6-105). Los mayores valores de la selectividad a anisol se obtienen a tiempos cortos de reacción, no superiores a 5 horas, consiguiéndose una selectividad que va desde el 100% para menores temperaturas hasta el 85% para la temperatura de ebullición de la mezcla (~165°C). Esto es debido a que tratamientos más enérgicos y con mayores tiempos de reacción producen la reacción de alquilación del propio anisol, ya que el sustituyente alcóxido es un activante fuerte del anillo aromático y favorece la alquilación en el anillo aromático en posiciones orto y para, disminuyendo la selectividad a anisol.

Para temperaturas inferiores a la de ebullición de la mezcla (165°C) el rendimiento a anisol no sobrepasa el 60%, aunque se consiguen selectividades próximas al 100% a tiempos cortos de reacción.

Por tanto, las condiciones más favorables para realizar la metilación en fase líquida del fenol a anisol sobre esta zeolita (NaKZ6) han sido: sulfóxido de dimetilo como disolvente y utilizando carbonato de dimetilo como agente metilante a la temperatura de ebullición de la mezcla (~165°C) y con una relación molar carbonato de dimetilo/fenol de dos. Estas condiciones son más suaves que la metilación del fenol en fase vapor evitándose los problemas de corrosión que produce el fenol.

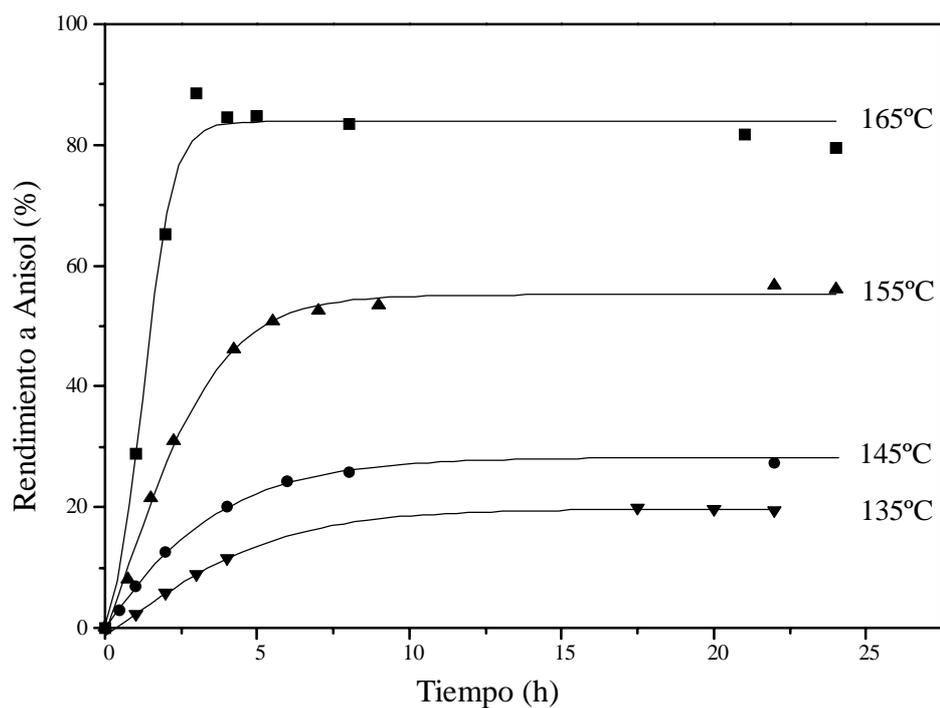


Figura 6-104. Variación del rendimiento a anisol con la temperatura de reacción.

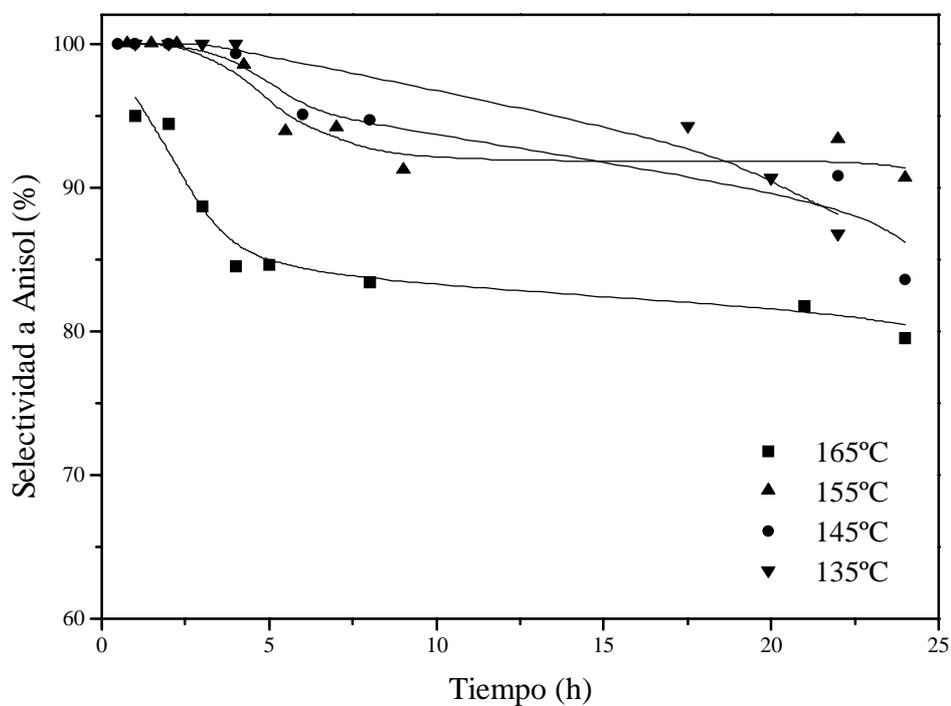


Figura 6-105. Evolución de la selectividad a anisol en función de la temperatura.

Cuando se realiza la metilación del fenol con mayor proporción de zeolita en el medio de reacción no se obtiene variación en el rendimiento o la selectividad a anisol, como era de esperar, aunque se consigue una reducción del tiempo de reacción para obtener los mismos resultados (figura 6-106).

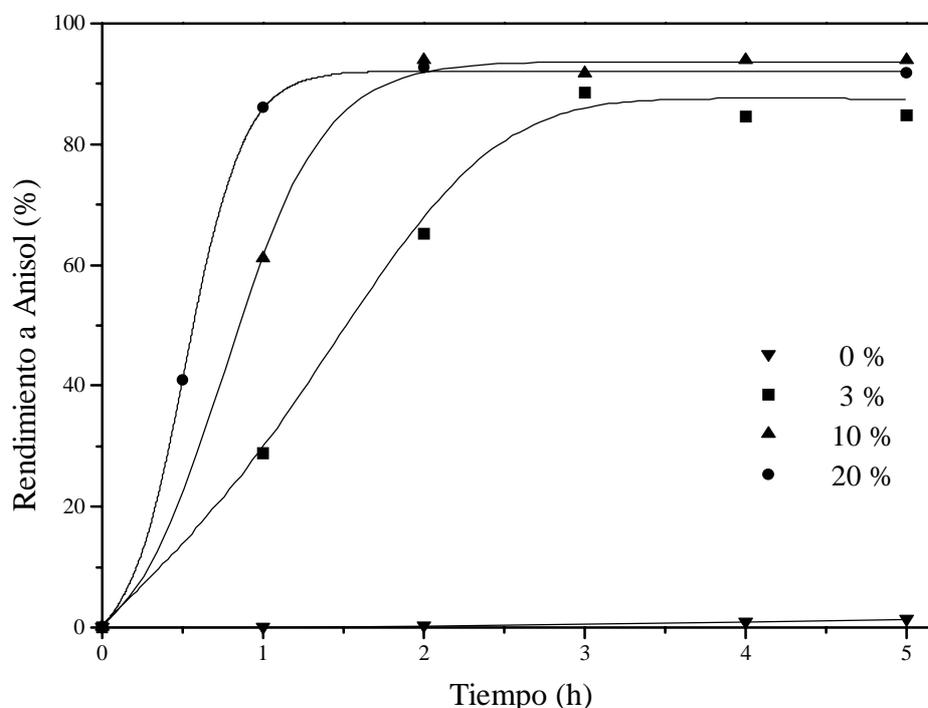


Figura 6-106. Variación del rendimiento a anisol de la proporción de zeolita en la reacción.

La zeolita empleada en este estudio (NaKZ6) presenta dos posibles centros básicos que pueden producir la metilación en el $-OH$ del fenol, los oxígenos de la propia zeolita cargados negativamente y los hidróxidos que quedaron impregnados después de la síntesis (relación cationes alcalinos/aluminio de 1.2). Para comprobar si están implicados ambos centros o uno solo en la catálisis básica, se realizó la reacción con la misma zeolita pero con distinta relación molar cationes alcalinos/aluminio. Las zeolitas que se emplearon se obtuvieron en el estudio del lavado de la zeolita NaKZ6 (apartado 6.1.5).

Cuando se lleva a cabo la reacción con los materiales obtenidos en el estudio de la etapa de lavado de la zeolita NaKZ6, se observa que al eliminar los hidróxidos

impregnados, aumentando el volumen de la disolución de lavado, disminuye la actividad de la zeolita, disminuyendo el rendimiento y la selectividad a anisol (figura 6-107 y figura 6-108), indicando que son estos hidróxidos los responsables de la actividad catalítica.

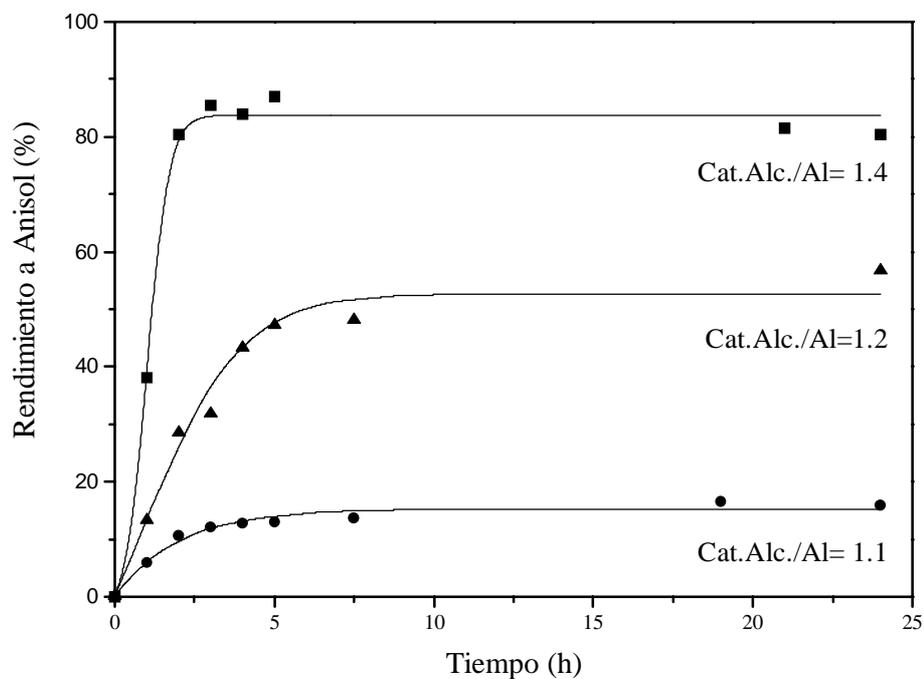


Figura 6-107. Rendimiento a anisol en función del contenido de hidróxidos en la zeolita NaKZ6.

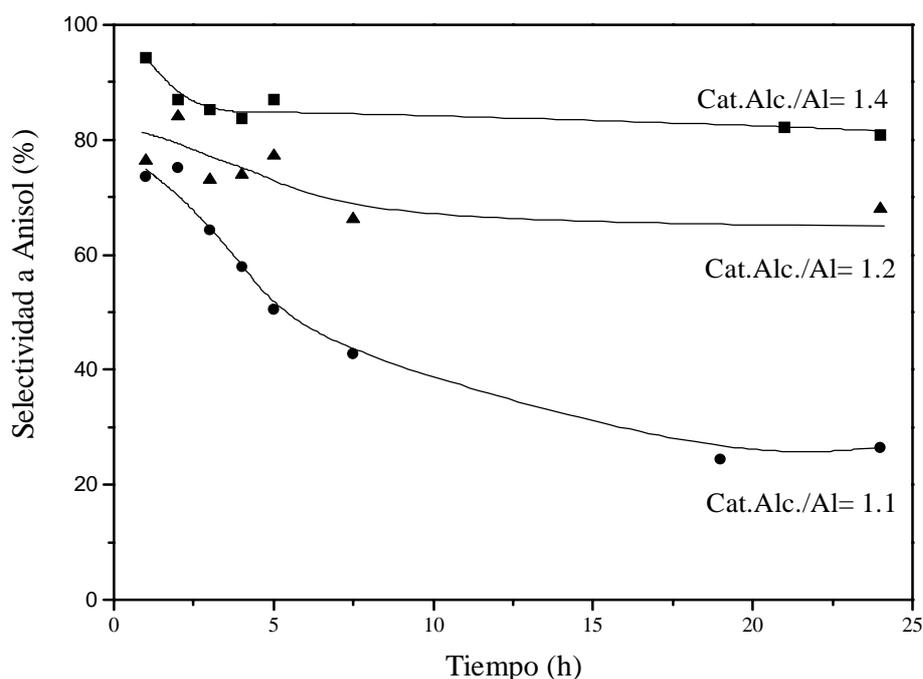


Figura 6-108. Selectividad a anisol en función del contenido de hidróxidos en la zeolita NaKZ6.

Estudio de la desactivación de la zeolita NaKZ6

Debido a que el centro activo no es la zeolita sino las partículas que quedan impregnadas en ella después de la síntesis, es interesante conocer si estas partículas se pierden en la reacción y en qué grado o si quedan retenidas en la estructura de la zeolita y puede volver a utilizarse.

Para comprobar si la zeolita NaKZ6 mantiene la actividad catalítica se han realizado una segunda y una tercera reacción con la misma zeolita en las condiciones óptimas estudiadas anteriormente (cinco horas de reacción a 165°C con una relación molar carbonato de dimetilo/fenol de 2). La zeolita, después de la reacción se separó por filtración y se lavó con el disolvente, antes de volver a utilizarla en la siguiente reacción.

La utilización de la zeolita en nuevas metilaciones produce una disminución progresiva en el rendimiento a anisol, observándose que, a las cinco horas, la segunda

reacción no ha alcanzado el máximo rendimiento a anisol, mientras que en la tercera no se supera el 50% (figura 6-111). En la selectividad a anisol existe menores diferencias, con valores comprendidos entre el 80 y el 90%. La mayor diferencia en la selectividad a anisol se encuentra en el comportamiento de la tercera reacción. En esta no se alcanza un valor constante como en las reacciones anteriores, sino que presenta un máximo y posteriormente disminuye (figura 6-112).

Esta disminución en la actividad catalítica puede ser debido a la existencia de algún compuesto adsorbido en la zeolita, que esté bloqueando los centros activos y/o a la pérdida de hidróxidos con las sucesivas reacciones.

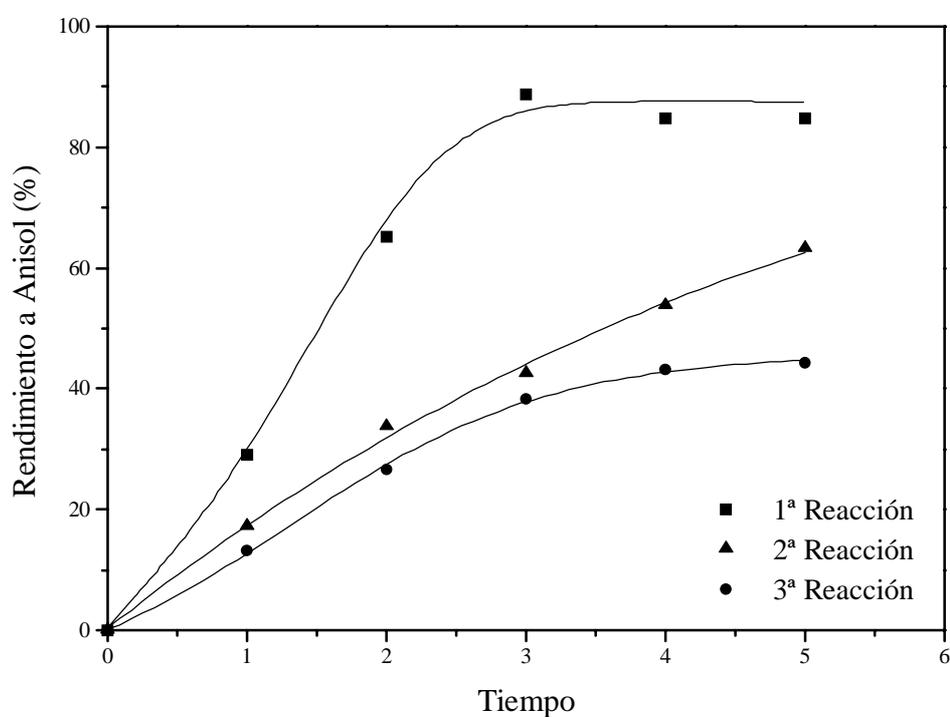


Figura 6-111. Rendimiento a anisol en función de la utilización de la zeolita NaKZ6.

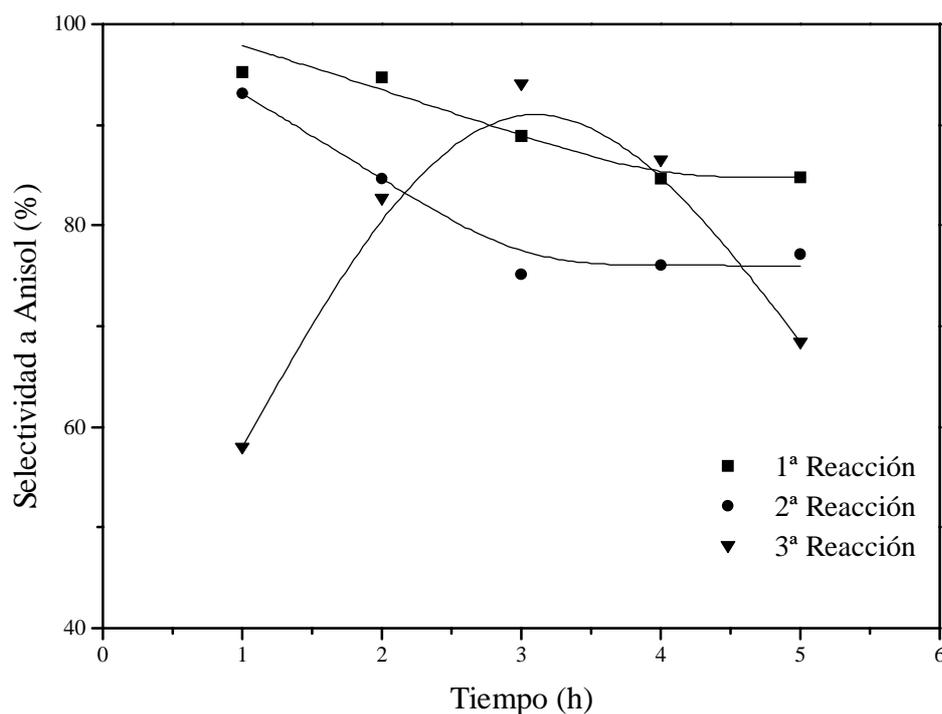


Figura 6-112. Selectividad a anisol en función de la utilización de la zeolita NaKZ6.

Se ha observado que después de la segunda reacción la zeolita mantiene la estructura cristalina, disminuyendo ligeramente algunos picos del difractograma (figura 6-113). Esta disminución se puede deber a que sobre la zeolita ha quedado adsorbido disolvente (sulfóxido de dimetilo), como indica la presencia de azufre (S) detectada por fluorescencia de rayos X (tabla 6-3). En este análisis, también se observa que la relación molar silicio/aluminio apenas varía y la relación molar cationes alcalinos/aluminio disminuye ligeramente solo después de la segunda reacción (tabla 6-3). Estos resultados indican que la regeneración del catalizador es posible después de la primera reacción debido a que la cristalinidad no varía y no hay cambio en la composición, sin producirse pérdida del exceso de cationes alcalinos responsable de la buena actividad catalítica.

Tabla 6-3. Composición de la zeolita NaKZ6 después de las reacciones.

Zeolita	Si/Al molar	Al/Na molar	Al/K molar	Cat.Alcal./Al molar	%S peso
1ª Reacción	1.07	1.03	4.03	1.22	0
2ª Reacción	1.07	1.02	4.06	1.23	1.1
3ª Reacción	1.10	1.08	4.33	1.16	2.1

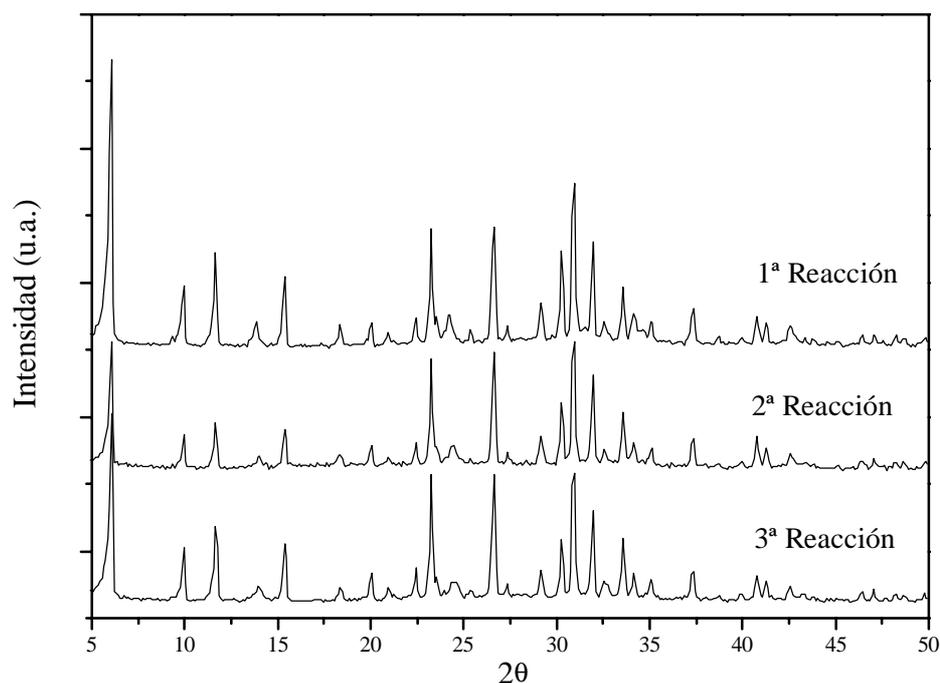


Figura 6-113. Variación de los DRX con las reacciones.

Para comprobar la posible existencia de algún compuesto adsorbido en la zeolita que estuviese bloqueando los centros activos se realizó la termogravimetría de la zeolita después de la reacción (figura 6-114). En este análisis se observa en la curva de la derivada de la pérdida de peso la existencia de dos picos a 350°C y a 540°C correspondientes a algún compuesto procedente del medio de reacción y adsorbido sobre la zeolita.

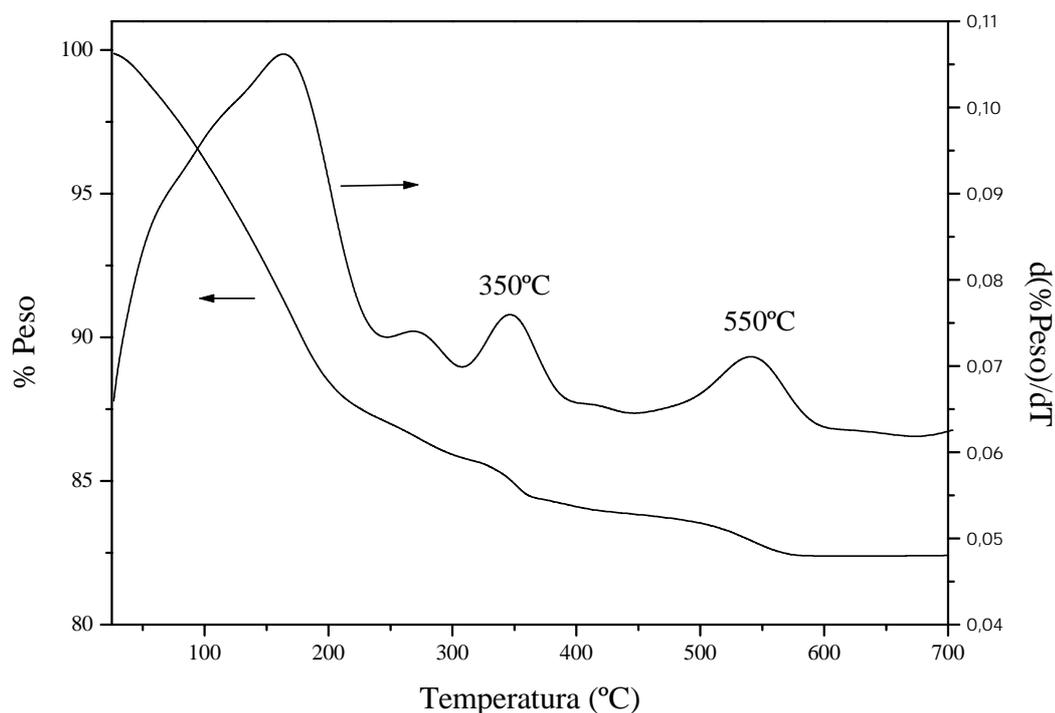


Figura 6-114. Análisis termogravimétrico de zeolita NaKZ6 después de la reacción de metilación de fenol.

Para la regeneración de la zeolita se realizó un tratamiento térmico a 100, 200 y 450°C para eliminar los compuestos adsorbidos y observar como influye la temperatura en la reactivación de los centros activos de la zeolita. Estos tratamientos consistieron en calentar la zeolita a una velocidad de 10 °C/min hasta la temperatura deseada (100, 200 y 450°C), y mantenerla a esa temperatura durante 12 horas. Posteriormente, se realizó de nuevo la reacción de metilación de fenol con carbonato de dimetilo en las condiciones óptimas (cinco horas de reacción a 165°C con una relación molar carbonato de dimetilo/fenol de 2).

En el análisis termogravimétrico (figura 6-115), se observa que a 100°C todavía persiste una pequeña cantidad de algún compuesto adsorbido, como indica el pico que aparece a 400°C, y como este desaparece cuando la temperatura del tratamiento alcanza los 200°C.

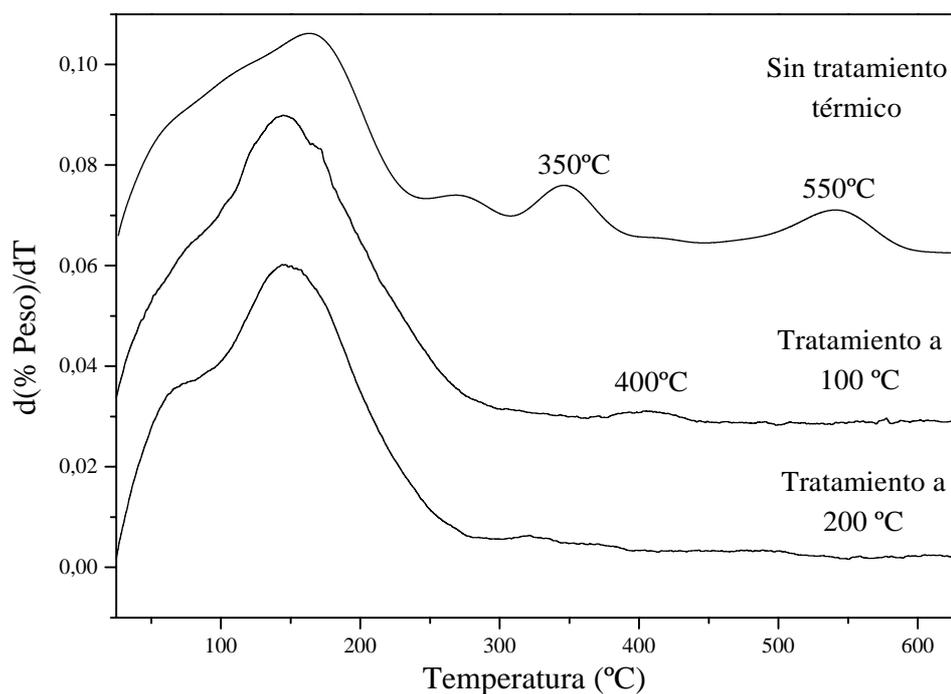


Figura 6-115. Análisis termogravimétrico de la zeolita NaKZ6, recuperada del medio de reacción, después del tratamiento térmico a 100 y 200 °C.

En los resultados de la metilación del fenol, se observó que al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, en la zeolita NaKZ6 recuperada de la reacción, disminuye el rendimiento y la selectividad a anisol (figuras 6-116 y 6-117). Cuando la zeolita se somete después de la reacción a una etapa de calentamiento a 100°C, no se eliminan completamente los compuestos adsorbidos, pero esto no influye en los resultados de la metilación del fenol, probablemente porque se trata del disolvente (sulfóxido de dimetilo). Tratamientos a mayores temperaturas eliminan estos compuestos, pero producen alguna transformación en la zeolita NaKZ6 que disminuye su actividad básica para esta reacción. Con estos resultados se observa que no es necesario un tratamiento térmico fuerte para conseguir reactivar la zeolita después de la reacción.

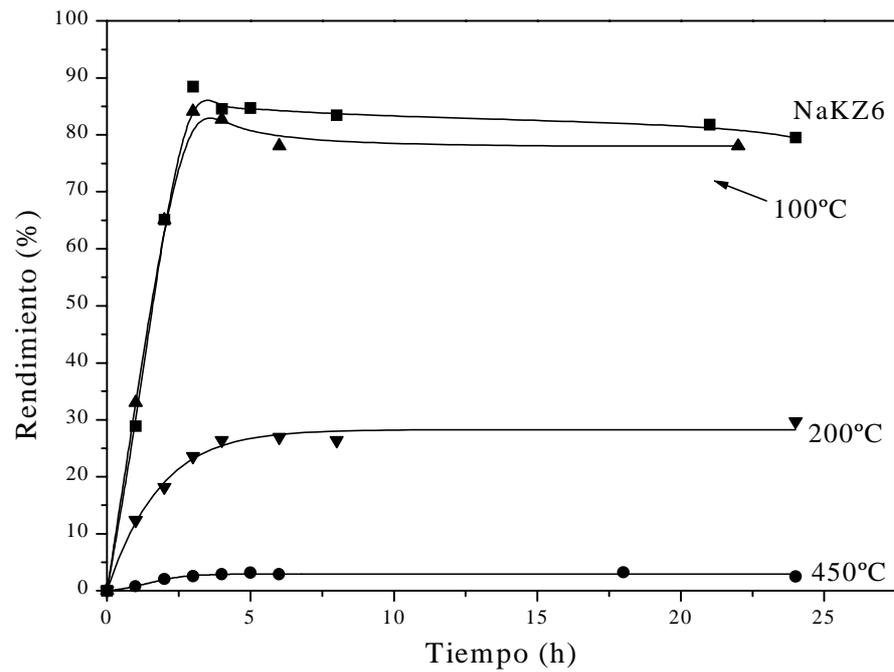


Figura 6-116. Rendimiento a anisol en la zeolita NaKZ6, recuperada del medio de reacción, en función del tratamiento térmico.

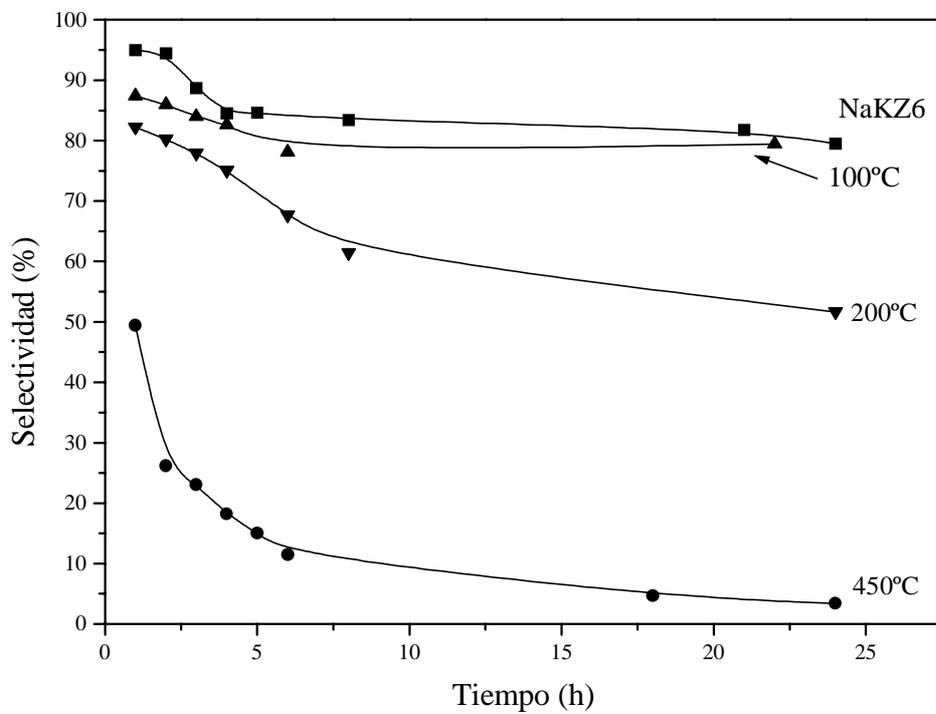


Figura 6-117. Selectividad a anisol en la zeolita NaKZ6, recuperada del medio de reacción, en función del tratamiento térmico.

7. CONCLUSIONES

De los resultados de la presente investigación se han obtenido las siguientes conclusiones:

SÍNTESIS DE ZEOLITA X

- Se ha conseguido obtener zeolita X de baja relación molar silicio/aluminio, de alto grado de cristalinidad y en un tiempo de síntesis relativamente corto, a partir de un gel con las relaciones molares:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.2$$

$$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2 = 3.25$$

$$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) = 17$$

$$\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) = 0.77$$

cuando la síntesis se lleva a cabo a temperatura constante (50-70°C), es decir, realizando la cristalización a la misma temperatura que el envejecimiento.

- La utilización de calefacción por microondas, en las condiciones citadas en el punto anterior, favorece la formación de zeolita X en menor tiempo (≈ 7 h) que la calefacción convencional (≈ 15 h), pero no influye en la composición (relación molar silicio/aluminio o porcentaje de potasio) o en las propiedades estructurales de la zeolita (estructura FAU, morfología de los cristales, etc.).
- Cuando la síntesis de la zeolita X se lleva a cabo a diferentes velocidades de agitación no se observa variación en las fases cristalinas ni en la composición de la zeolita obtenida. La aceleración en la cinética de cristalización se manifiesta hasta una velocidad de agitación de 500 r.p.m., por encima de la cual no se observa variación en la velocidad de formación de la zeolita.
- El control de la etapa de lavado resulta fundamental para poder obtener una zeolita X con cierta cantidad de hidróxidos impregnados, que no afectan a la estructura ni a la relación molar silicio/aluminio de la zeolita, y que mejoran las propiedades básicas. De esta forma se puede obtener directamente de la síntesis una zeolita con mejores propiedades básicas, sin tener que realizar tratamientos posteriores como la impregnación.
- Cuando la zeolita sintetizada presenta impurezas de hidroxisodalita, se consigue retener en la estructura una mayor cantidad de hidróxidos. Si el contenido en hidroxisodalita es elevado (superior al 50%) no se obtiene actividad catalítica en la metilación del tolueno a pesar de tener una relación molar cationes alcalinos/aluminio superior a la unidad, siendo necesaria la presencia de zeolita X en valores superiores al 50%.
- Existe una máxima cantidad de hidróxidos, que se puede depositar sobre la zeolita X por impregnación durante la síntesis, y que mantiene las propiedades estructurales. Esta máxima cantidad, que depende del tipo de zeolita (con o sin impurezas de hidroxisodalita), también conduce a un máximo en el rendimiento a

los productos de metilación básica en el ensayo catalítico de alquilación del tolueno con metanol.

INTERCAMBIO IÓNICO

- El intercambio iónico del catión Na^+ presente en las zeolitas sintetizadas, por los cationes K^+ o Cs^+ mejoran la basicidad de la zeolita no originando cambios estructurales importantes y manteniendo la estructura FAU, aunque disminuye la superficie específica de los materiales. Para la zeolita empleada, es posible realizar intercambios iónicos en tiempos muy cortos, 5 minutos para el K^+ y 10 para el Cs^+ , aproximadamente.
- La utilización de calefacción por microondas para realizar los intercambios iónicos permite realizar el intercambio iónico en condiciones próximas a humedad incipiente, obteniéndose los mismos grados de intercambio y actividad catalítica que cuando el intercambio se realiza por el procedimiento convencional en disolución.
- Para la zeolita empleada, es posible realizar intercambios iónicos en poco tiempo, 5 minutos para el K^+ y 10 para el Cs^+ , reduciéndose apreciablemente los tiempos para obtener una zeolita con mejores propiedades básicas.
- Parece existir un valor crítico para la zeolita X en forma sódica en el número de cationes presentes en la estructura que anulan la acidez y a partir del cual se potencian las propiedades básicas en la reacción de alquilación de tolueno con metanol. Este límite, estaría para el intercambio con K^+ alrededor de los 50 átomos de K^+ por celda unidad, y para el intercambio con Cs^+ en los 28 átomos de Cs^+ por celda unidad. Cuando se supera esta cantidad se produce un aumento considerable de las propiedades básicas de la zeolita.
- La relación molar cesio/sodio, en la zeolita estudiada, es un factor importante. Esta relación da una idea de la relación “*catión básico*”/”*catión ácido*”, ya que cuando la zeolita presenta solo sodio en su estructura, se produce la metilación a través de

un mecanismo ácido del tolueno (anillo aromático) y cuando se incorpora cesio se favorece la metilación mediante mecanismo por vía básica (cadena lateral). En la zeolita estudiada, se necesita un valor de esta relación molar cesio/sodio superior a 0.75 para conseguir anular la actividad ácida.

IMPREGNACIÓN

- La impregnación con hidróxido de cesio al 10% en peso de cesio, no afecta a las propiedades estructurales de la zeolita y mejora la basicidad, independientemente de la relación molar silicio/aluminio o del catión presente en la estructura de la zeolita. La basicidad que aporta el hidróxido impregnado se añade a la basicidad de la propia zeolita.
- Existe una máxima cantidad de hidróxido de cesio, que se puede depositar sobre la zeolita X por impregnación a humedad incipiente, y que mantiene las propiedades estructurales y catalíticas de la zeolita. Esta cantidad máxima depende, tanto del tipo de zeolita como de la técnica utilizada en la impregnación (una o varias etapas). Cuando la impregnación se realiza mediante etapas sucesivas, se consigue aumentar ligeramente la actividad catalítica básica, desplazándose el máximo hacia un mayor contenido de cesio.

REACCIONES CON ZEOLITAS BÁSICAS

- La actividad catalítica básica de las zeolitas para las reacciones llevadas a cabo en fase gas (alquilación de tolueno) o en fase líquida (condensación de Knoevenagel) presentan la misma tendencia. Los mejores resultados se obtienen con las zeolitas que poseen hidróxidos impregnados, superiores a los obtenidos en las zeolitas intercambiadas por Cs^+ , siendo las zeolitas sódicas de síntesis las que presentan menor actividad catalítica básica.
- La metilación del fenol en fase líquida se lleva a cabo con un rendimiento del 85% con la zeolita NaKZ6 (Si/Al de 1.1 y cationes alcalinos/aluminio de 1.22), empleando sulfóxido de dimetilo como disolvente, carbonato de dimetilo como

agente alquilante, con una relación molar carbonato de dimetilo/fenol de 2, y a la temperatura de ebullición de la mezcla.

- La utilización de la zeolita empleada en reacciones sucesivas de alquilación de fenol, conduce a una pérdida de actividad catalítica que no se debe a la variación de estructura cristalina, ni de composición de la zeolita (relación molar silicio/aluminio, cationes alcalinos/aluminio). Esta pérdida de actividad puede atribuirse a la presencia de compuestos adsorbidos en el catalizador que se eliminan mediante un simple tratamiento térmico a 100°C, recuperándose la actividad catalítica. Tratamientos térmicos más enérgicos provocan la pérdida casi completa de actividad de la zeolita.

8. RECOMENDACIONES

- Estudiar la posible síntesis de la zeolita X con una mayor proporción de potasio y/o con distintas proporciones de cesio en el gel inicial, con el objetivo de obtener materiales más básicos sin tener que realizar un intercambio posterior. Completar este estudio, con la síntesis de zeolita X sustituyendo el silicio y/o el aluminio por metales menos electronegativos (germanio y/o galio), que proporcionan una mayor basicidad a la zeolita.
- Completar el estudio del intercambio iónico, para conocer la influencia de la temperatura en la cinética y en el grado de intercambio, empleando calefacción por microondas y convencional. En este estudio, sería interesante realizar el intercambio en placa filtrante como paso previo al estudio del intercambio iónico durante la etapa de lavado de la síntesis de la zeolita.

- Ampliar la caracterización de los materiales sintetizados, con un estudio por espectroscopía infrarroja de adsorción de pirrol o de otras moléculas sondas de carácter ácido, para obtener una medida de la basicidad, y con un estudio de resonancia magnética nuclear de ^{23}Na y ^{133}Cs o con un análisis de Rayos X por el método de Rietveld, para conocer las posiciones que ocupan los cationes en los intercambios.
- Completar el estudio de la desactivación y recuperación del catalizador en la reacción de metilación de fenol, caracterizando las zeolitas recuperadas de la reacción.
- Estudiar el comportamiento catalítico de estas zeolitas X en otro tipo de reacciones, que transcurran por vía básica, y su posible utilización en procesos de adsorción.
- Ampliar el estudio de la catálisis básica heterogénea a otros tipos de materiales, como los mesoporosos y las arcillas aniónicas, especialmente las hidrotalcitas.

9. APÉNDICE

9.1. SÍNTESIS DE ZEOLITAS

9.1.1. Cálculo de un experimento completo

A modo de ejemplo, se describen los cálculos realizados en la síntesis de la zeolita NaKZ6. Las relaciones molares en el gel inicial son las siguientes:

- $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2.2$
- $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2 = 3.25$
- $(\text{Na}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})) = 0.77$
- $\text{H}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 17$

La síntesis se prepara para un contenido de 500g de agua en el gel inicial, con lo que las cantidades de cada compuesto son las que se expresan a continuación:

$$\text{mol H}_2\text{O} = \frac{500 \text{ g}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 27,778 \text{ mol}$$

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}} = 17 \quad \therefore \text{mol Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{17} = \frac{27,778}{17} = 1,634 \text{ mol}$$

$$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}} = 0,77 \quad \therefore \text{mol Na}_2\text{O} = 0,77 \cdot (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 0,77 \cdot 1,634 = 1,258 \text{ mol}$$

$$\text{mol K}_2\text{O} = \frac{(1-0,77) \cdot \text{Na}_2\text{O}}{0,77} = \frac{0,23 \cdot 1,2582}{0,77} = 0,376 \text{ mol}$$

$$\frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 3,25 \quad \therefore \text{mol SiO}_2 = \frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{3,25} = \frac{1,634}{3,25} = 0,503 \text{ mol}$$

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,2 \quad \therefore \text{mol Al}_2\text{O}_3 = \frac{\text{SiO}_2}{2,2} = \frac{0,5028}{2,2} = 0,229 \text{ mol}$$

Las cantidades de los reactivos utilizados son:

- *Silicato sódico neutro*

$$\text{masa SiO}_2 = 0,503 \text{ mol} \cdot 60,084 \text{ g/mol} = 30,208 \text{ g SiO}_2 \text{ puro}$$

Como la composición del silicato sódico neutro utilizado es de 27% SiO₂, 8% Na₂O y 65% H₂O

$$\frac{30,208 \text{ g SiO}_2 \text{ puro}}{0,27} = 111,881 \text{ g Silicato sódico neutro}$$

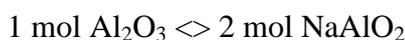
$$(111,881 \text{ g Na}_2\text{SiO}_3 \text{ neutro}) \cdot (0,08) = 8,951 \text{ g Na}_2\text{O}$$

$$\frac{8,951 \text{ g Na}_2\text{O}}{61,979 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,144 \text{ mol Na}_2\text{O}$$

$$(111,881 \text{ g Na}_2\text{SiO}_3 \text{ neutro}) \cdot (0,65) = 72,723 \text{ g H}_2\text{O}$$

$$\frac{72,723 \text{ g H}_2\text{O}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 4,040 \text{ mol H}_2\text{O}$$

- *Aluminato sódico*

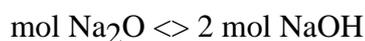


$$\text{masa NaAlO}_2 = 2 \cdot (\text{mol Al}_2\text{O}_3) \cdot (81,970 \text{ g/mol}) = 2 \cdot (0,229) \cdot (81,970) = 37,465 \text{ g}$$

Esta cantidad de aluminato sódico nos aporta al sistema 0,229 mol Al₂O₃ y 0,229 mol Na₂O

- *NaOH del 98%*

$$\text{mol Na}_2\text{O} = 1,258 - 0,144 - 0,229 = 0,885 \text{ mol Na}_2\text{O}$$



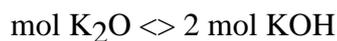
$$\text{masa NaOH} = 2 \cdot (\text{mol Na}_2\text{O}) \cdot (40 \text{ g/mol}) = 2 \cdot (0,885) \cdot (40 \text{ g/mol}) = 70,819 \text{ g NaOH puro}$$

Como el hidróxido sódico empleado tiene una pureza del 98% en peso

$$\frac{70,819}{0,98} = 72,265 \text{ g NaOH comercial}$$

lo que nos aporta 0,885 mol Na₂O y 0,885 mol H₂O.

- *KOH del 85%*



$$\text{masa KOH} = 2 \cdot (\text{mol K}_2\text{O}) \cdot (56,1 \text{ g/mol}) = 2 \cdot (0,376) \cdot (56,1 \text{ g/mol}) = 42,163 \text{ g KOH puro}$$

Como el hidróxido de potasio utilizado tiene una pureza del 86% en peso

$$\frac{42,163}{0,85} = 49,027 \text{ g KOH comercial}$$

lo que nos aporta 0,376 mol K_2O y 0,376 mol H_2O .

- H_2O

$$\text{mol } H_2O = 27,778 - 4,0401 - 0,885 - 0,376 = 22,477 \text{ mol}$$

$$\text{masa } H_2O = (22,477 \text{ mol}) \cdot (18 \text{ g/mol}) = 404,580 \text{ g}$$

9.1.2. Cálculo de la cristalinidad

El análisis cuantitativo de la fracción cristalina o grado de cristalinidad de las muestras se ha realizado utilizando la técnica de difracción de rayos X, mediante el método desarrollado por Hermans y Weidinger (Hermans, 1961) y Chung y col. (Chung, 1973), para la determinación del grado de cristalinidad de la celulosa y de polímeros, respectivamente, y adaptado a las zeolitas (Gutiérrez, 1977, Uguina, 1979).

En este método, se desprecian ciertos factores de difracción como los de polarización, difracción incoherente, etc., y supone que existe una proporcionalidad directa entre las fracciones cristalina X_C y amorfa X_a , y sus intensidades de difracción I_C e I_a respectivamente:

$$X_C = p \cdot I_C$$

$$X_a = 1 - X_C = q \cdot I_a$$

Asimismo, establece una relación lineal entre las intensidades de difracción I_C e I_a , a la que se denomina "recta de regresión":

$$I_C = -\frac{q}{p} \cdot I_a + \frac{1}{p}$$

$$I_C = -\frac{q}{p} \cdot I_a + \frac{1}{p}$$

siendo:

$$p = \frac{1}{I_{100c}} \qquad q = \frac{1}{I_{100a}}$$

representando I_{100c} e I_{100a} la ordenada y la abscisa en el origen, respectivamente, de la recta de regresión, pues la primera expresa la intensidad difractada por una muestra totalmente cristalina y la segunda la intensidad difractada por una muestra totalmente amorfa. Estas intensidades son proporcionales a las áreas de los picos correspondientes, tomados ambos a partir de la línea base del máximo, es decir, eliminando la intensidad correspondiente a la fracción amorfa de la muestra. Por lo tanto, podemos medir la intensidad de difracción de la fracción cristalina tanto midiendo el área como la altura del máximo de difracción, que sea suficientemente característico del compuesto a analizar.

Este método solamente es aplicable a muestras cristalinas en las que se puedan delimitar aceptablemente las difracciones electrónicas producidas por las fracciones cristalina y amorfa en el intervalo angular en que se presenta el halo amorfo, como es el caso de las zeolitas tipo faujasita: X e Y.

Procedimiento

i) Cálculo de la cristalinidad en la zeolita X:

Para el cálculo de la cristalinidad se procedió según Uguina (Uguina, 1979). En este método la intensidad de difracción correspondiente a la fracción amorfa de cada muestra (I_a) se determinó midiendo la altura correspondiente al halo amorfo principal, en el intervalo comprendido entre los valores de 2θ de $17,5^\circ$ y 36° a $28,5^\circ$. La intensidad de difracción de la fracción cristalina de cada muestra (I_c) se determinó en función del área del pico situado a un ángulo 2θ de $26,65^\circ$ característico de la zeolita X, medido desde la línea base del máximo, es decir, eliminando la intensidad correspondiente a la fracción amorfa de la muestra.

A modo de ejemplo en la figura 9-1 se muestran los difractogramas obtenidos para la síntesis NaZ1, y en la Tabla 9.1 se presentan los valores de las medidas de la

altura del halo amorfo (I_a) y del área del pico a 26.65° (I_C) junto a la cristalinidad asignada a cada una de las muestras.

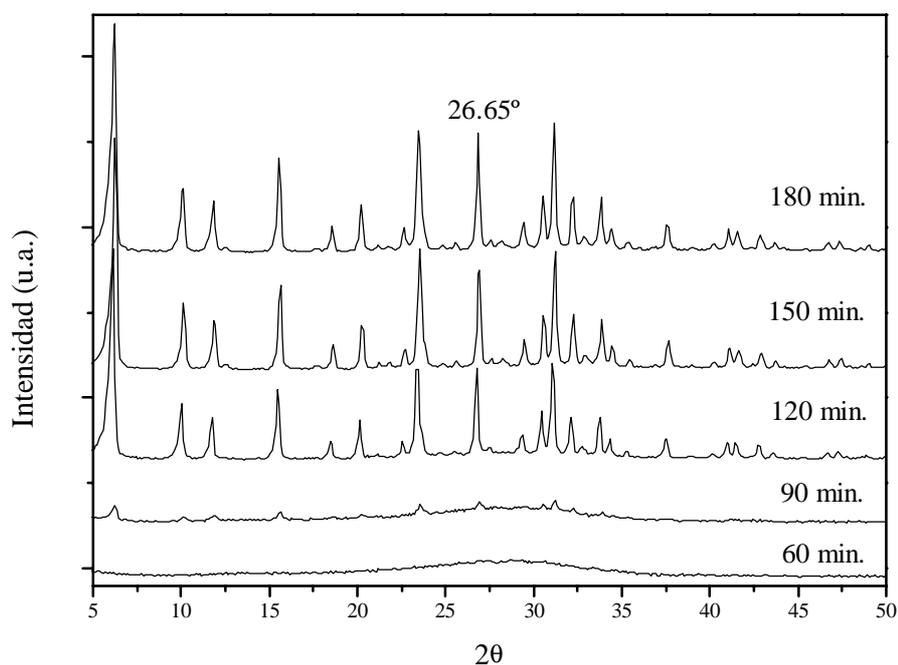


Figura 9-1. DRX de la síntesis NaZ1 después de la etapa de envejecimiento de 24 horas a temperatura ambiente (20°C).

Tabla 9-1. Altura de halo amorfo y área de pico en la síntesis NaZ1.

Tiempo (min)	Altura halo amorfo 28°	Area pico 26,65°	Cristalinidad (%)
60	379	0	0
90	340	69	8.3
120	146	622	73
150	105	773	90
180	89	820	96

Para calcular la cristalinidad se ha representado el área del pico característico (26.65°) frente a la altura del halo amorfo, ajustándose los puntos mediante regresión lineal (figura 9-2). Con esta recta se obtiene la variación del área desde cristalinidad 0, cuando no hay picos característicos, hasta cristalinidad 100%, cuando el halo amorfo es 0. En nuestro caso, se tomó para el 100% de cristalinidad un valor del halo amorfo que corresponde al de una zeolita X comercial suministrada por Aldrich. A modo de

ejemplo, en la figura 9-3. se representa la forma de calcular la cristalinidad para una muestra A. La cristalinidad de esta muestra experimental A se ha calculado como el cociente entre el segmento cristalino de la muestra experimental (X_A) y el segmento que corresponde con el 100% de cristalinidad (X_{100}), estos segmentos cristalinos se miden sobre la recta de regresión. En este caso, el segmento cristalino de la muestra experimental A (X_A) va desde el punto de área 0 hasta el valor de la recta de regresión que corresponde a la perpendicular a dicha recta en el punto A y el segmento de 100% (X_{100}) de cristalinidad va desde el área 0 hasta el halo amorfo de la zeolita X comercial.

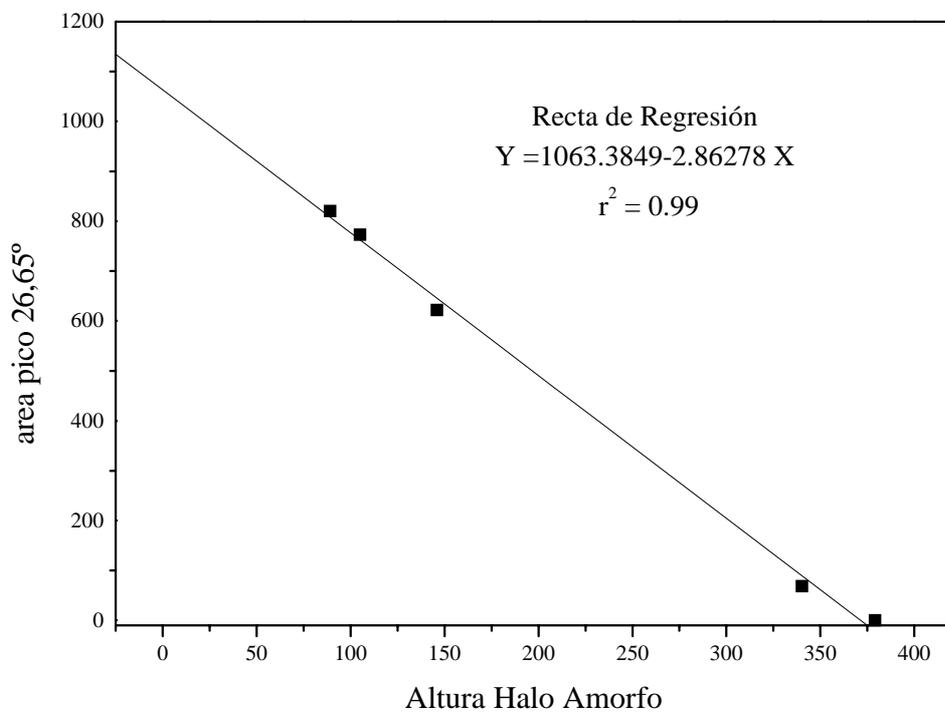


Figura 9-2. Ajuste a una recta de los puntos experimentales.

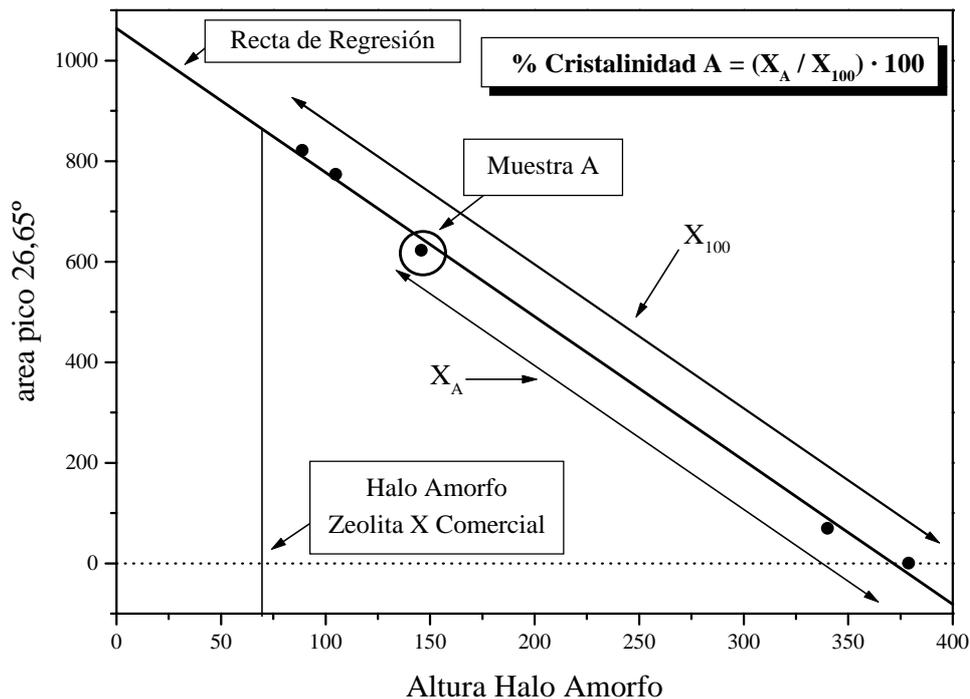


Figura 9-3. Esquema del cálculo de la cristalinidad de una muestra ejemplo (A).

9.1.3. Cálculo del porcentaje de zeolita X en muestras con impurezas de hidroxisodalita

Para determinar la proporción de zeolita X en aquellas muestras que presentan impurezas de hidroxisodalita, se ha considerado que el tanto por ciento de zeolita X es función de la relación entre las áreas de los picos característicos en los difractogramas de rayos X de cada estructura. Como pico característico de la zeolita X se ha tomado el que se encuentra situado a un ángulo 2θ de 26.65° y para la hidroxisodalita el de un ángulo 2θ de 13.95°.

Para determinar dicha función, se elaboraron los difractogramas teóricos correspondientes a muestras con porcentajes crecientes de zeolita X, desde el 0% hasta 97%. Estos difractogramas teóricos se prepararon realizando una media ponderada de las intensidades a partir de los difractogramas de las fases puras, tomando para la zeolita X la muestra NaZ12 y para la hidroxisodalita la muestra NaZ4. A modo de ejemplo, en la figura 9-4 se muestra el difractograma teórico correspondiente a una

mezcla con el 90% de zeolita X y el 10% de hidroxisodalita. En la Tabla 9.2 se resumen los valores teóricos de las áreas de los picos característicos y la relación entre las áreas para cada uno de los tantos por ciento de zeolita X utilizados.

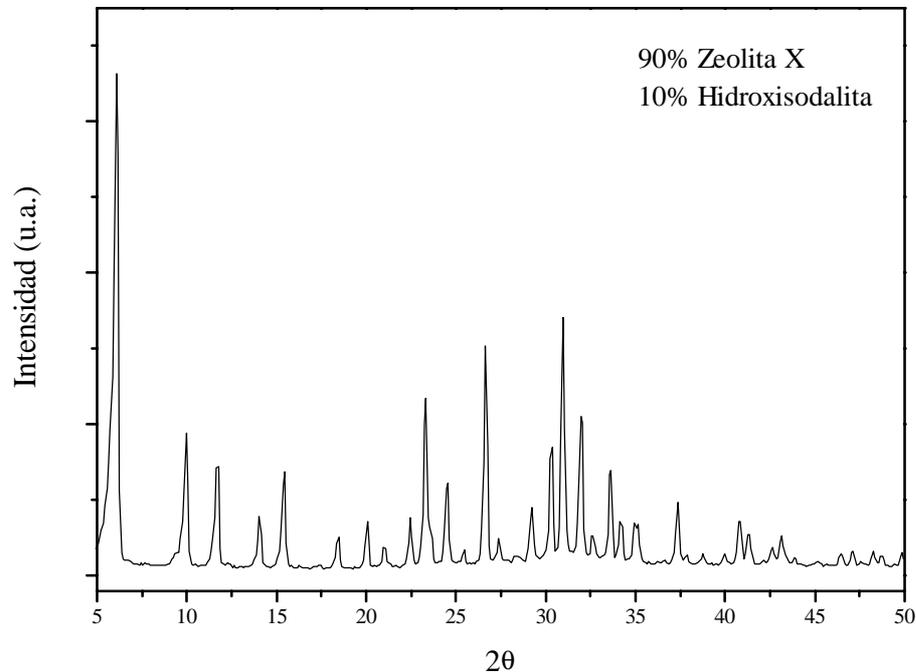


Figura 9-4. Diffractograma teórico de una muestra con el 90% de zeolita X y el 10% de hidroxisodalita.

Tabla 9.2. Valores teóricos de las áreas en función del porcentaje de zeolita X.

% Zeolita X	Area 26.65°	Area 13.95°	$A_{26.65^\circ}/A_{13.95^\circ}$
0	0	1407	0
20	149	1363	0.11
40	332	1069	0.31
50	398	862	0.46
60	463	683	0.68
70	550	532	1.03
80	603	341	1.77
90	667	166	4.03
95	677	113	6.02
97	738	85	8.63

Por último, en la figura 9-5 se representan el porcentaje de zeolita X frente a la relación de las áreas y el ajuste de dichos puntos a la función:

$$\%Zeolita X = \frac{102.87 \cdot \frac{A_{26.65}}{A_{13.95}}}{0.489 + \frac{A_{26.65}}{A_{13.95}}} \quad [\text{Ec. 9-1}]$$

Esta función permite determinar el porcentaje de zeolita X una vez conocida la relación de áreas de los citados picos en la muestra.

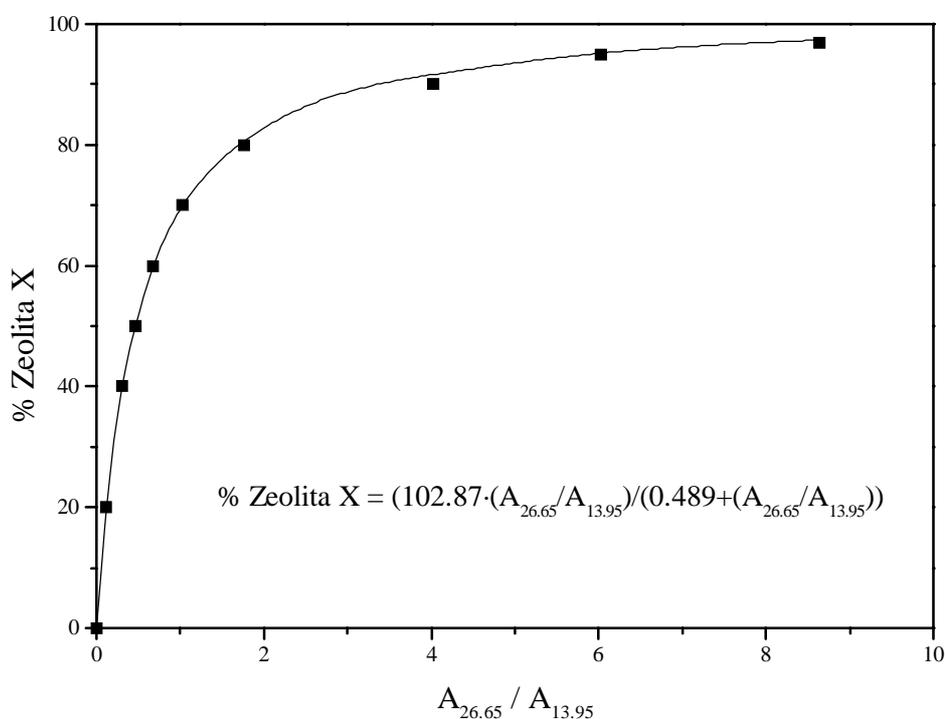


Figura 9-5. Porcentaje de zeolita X en las muestras con impurezas de hidroxisodalita.

9.2. INTERCAMBIO IÓNICO EN LAS ZEOLITAS SINTETIZADAS

A modo de ejemplo, se describen los cálculos realizados en los intercambios de la zeolita NaZ2 con potasio en disolución y a humedad incipiente con calefacción por microondas (K-NaZ-dμ y K-NaZ-hiμ, respectivamente).

Las condiciones de los intercambios en disolución vienen establecidas por la bibliografía (Yagi, 1994), fijándose así, la concentración de la disolución de

intercambio (0.5M), la relación volumen de disolución/gramos de zeolita (10 ml_{disolución} /g_{zeolita}) y la temperatura de intercambio (60°C). Para estos experimentos se emplearon 4 gramos de zeolita previamente calcinada. La cantidad de cloruro de potasio que se necesita es:

$$\begin{aligned}\text{mol KCl} &= N \cdot V_{\text{disolución}} \\ \text{mol KCl} &= 0.5 \cdot 0.04 (l_{\text{disolución}}) = 0.02 \\ \text{g KCl} &= 0.02(\text{mol}) \cdot 74.6(\text{g/mol}) = 1.49 (\text{g})\end{aligned}$$

En los intercambios a humedad incipiente se emplea la misma cantidad de cloruro potásico que en disolución pero disueltos en 5.5 g de agua, que es la mínima cantidad de agua necesaria para disolver los 1.49 g de cloruro potásico.

9.3. IMPREGNACIÓN SOBRE ZEOLITA X

A modo de ejemplo se describe la impregnación del experimento CsI-NaZ1. En este experimento, como paso previo a la impregnación a humedad incipiente, se determinó la cantidad de agua para la cual se consigue la humedad incipiente. En esta zeolita (NaZ1) la relación gramos de agua/gramos de zeolita fue aproximadamente de 1g. de agua/g.de zeolita. Para la impregnación se emplearon 2 g de zeolita NaZ1 y se hizo al 10% en peso de cesio, para determinar la cantidad de hidróxido de cesio se siguió el siguiente esquema:

$$\begin{array}{ccc}\frac{X}{2 + X} = 0.1 & \longrightarrow & X = 0.222 \text{ g de cesio} \\ & & \downarrow \\ & & \frac{167.9 \text{ g CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}}{132.9 \text{ g Cs}} \\ & & 0.281 \text{ g de CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}\end{array}$$

Esta cantidad de hidróxido de cesio se disolvió en 2 g. de agua y se añadió gota a gota y con agitación sobre la zeolita. Una vez que se tiene la mezcla se seca en un horno a 100°C durante varias horas.

9.4. ANALISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

Del análisis de la composición por fluorescencia de rayos X (FRX) se han obtenido los datos de los contenidos en los diferentes metales alcalinos (sodio, potasio y cesio) en tanto por ciento molar y las relaciones molares silicio/aluminio (ec. 9-2), metal alcalino/aluminio (ec. 9-3) y cationes alcalinos/aluminio (ec. 9-4) de las zeolitas preparadas.

$$\left(\frac{Si}{Al} \right) = \frac{\frac{\% \text{ peso } SiO_2}{PM \text{ } SiO_2}}{\frac{\% \text{ peso } Al_2O_3}{PM \text{ } Al_2O_3} * 2} \quad [\text{Ec. 9-2}]$$

$$\left(\frac{Me}{Al} \right) = \frac{\frac{\% \text{ peso } Me_2O}{PM \text{ } Me_2O}}{\frac{\% \text{ peso } Al_2O_3}{PM \text{ } Al_2O_3}} \quad [\text{Ec. 9-3}]$$

$$\left(\frac{\text{Cationes Alcalinos}}{Al} \right) = \frac{\sum \frac{\% \text{ peso } Me_2O}{PM \text{ } Me_2O}}{\frac{\% \text{ peso } Al_2O_3}{PM \text{ } Al_2O_3}} \quad [\text{Ec. 9-4}]$$

Me = sodio, potasio y/o cesio

En la fórmula molecular que aparece en las tablas 5-23 a 5-50 no se ha considerado el contenido en agua y se ha calculado a partir de las relaciones molares Si/Al, Al/Na, Al/K y Al/Cs, teniendo en cuenta que la celda unidad de la zeolita con estructura FAU contiene un total de 192 átomos entre silicio y aluminio.

La relación molar cationes alcalinos/aluminio (ec. 9-4) nos da el grado en que la zeolita está protonada, ya que por cada aluminio se produce una carga negativa que puede ser compensada por un protón o por un sodio, potasio y/o cesio. Cuando esta relación es inferior a la unidad la zeolita está protonada, mientras que si es superior hay exceso de cationes diferentes al protón.

9.5. MÉTODO DE ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

Para el análisis de los productos de reacción en la alquilación de tolueno con metanol se ha utilizado la cromatografía de gases, mientras que para el análisis de los productos de las reacción de condensación de Knoevenagel y de las alquilaciones en fase líquida se ha empleado la cromatografía de líquidos de alta presión más conocida por sus siglas inglesas *H.P.L.C.*.

9.5.1. Análisis por comatografía de gases

Los productos de la reacción de alquilación de tolueno con metanol se analizaron por cromatografía de gases empleando un cromatógrafo VARIAN modelo GC 3400/SW de las siguientes características:

- Tarjeta de adquisición de datos STAR ADC BOARD.
- Detector de ionización de llama (FID).
- Columna capilar:
 - * Longitud: 60 m
 - * Diámetro: 0.02 mm
 - * Relleno: metil-silicona DV-1

A lo largo de la investigación se emplearon dos condiciones de análisis diferentes, que son las que se detallan a continuación.

Condiciones de análisis I

Al principio de la investigación se emplearon las siguientes condiciones de análisis:

- Temperatura del portal de inyección: 150°C
- Temperatura del detector (FID): 180°C
- Caudal del portador (He): 30 cm³/s
- Programa de temperatura:
 - * Isotermo: 105°C

* Tiempo final: 20 min

Para el análisis cuantitativo de los diferentes compuestos se utilizaron las rectas de calibrado que relacionan el tanto por ciento en peso de cada componente en la muestra con el tanto por ciento de área de cada componente en el cromatograma. Los calibrados implicados en la reacción de alquilación de tolueno con metanol en estas condiciones son:

Tabla 9.3. Rectas de calibrado en el cromatógrafo de gases.

Compuesto	Recta de calibrado	Intervalo de validez (% en peso)
Etilbenceno	$Y = 0.00207 + 0.9954 \cdot X$	0-1.47
Estireno	$Y = 0.00265 + 0.9506 * X$	0-1.06
p-xileno	$Y = -0.02241 + 1.0145 * X$	0-8.31
o-xileno	$Y = -0.03047 + 1.0234 * X$	0-10.70

La identificación de los picos se ha realizado a partir de los tiempos de retención de las sustancias puras inyectadas en las mismas condiciones que las muestras de reacción.

Tabla 9.4. Tiempos de retención de los principales productos.

Producto	Tiempo de retención (min)
Metanol	4.10
Tolueno	7.30
Etilbenceno	9.86
p-xileno	10.18
Estireno	10.92
o-xileno	11.18

En la segunda parte de la investigación se emplearon las siguientes condiciones en el análisis de los productos de la metilación de tolueno.

- Temperatura del portal de inyección: 250°C
- Temperatura del detector (FID): 300°C
- Caudal del portador (He): 30 cm³/s
- Programa de temperatura:
 - * Isotermo: 70°C
 - * Tiempo final: 20 min

Para el análisis cuantitativo de los diferentes compuestos se utilizaron las rectas de calibrado que relacionan el tanto por ciento en peso de cada componente en la muestra con el tanto por ciento de área de cada componente en el cromatograma. Los calibrados implicados en la reacción de alquilación de tolueno con metanol en estas condiciones son:

Tabla 9.5. Rectas de calibrado en cromatografía de gases.

Compuesto	Recta de calibrado	Intervalo de validez (% en peso)
Etilbenceno	$Y = 0.02382 + 1.1179 \cdot X$	0-2.30
Estireno	$Y = 0.00119 + 1.0265 \cdot X$	0-2.36
p-xileno	$Y = -0.00731 + 1.0996 \cdot X$	0-7.87
o-xileno	$Y = -0.00288 + 1.1547 \cdot X$	0-10.11

La identificación de los picos, como en el análisis anterior, se ha realizado a partir de los tiempos de retención de sustancias puras convencionales inyectadas en las mismas condiciones que las mezclas de reacción.

Tabla 9.6. Tiempos de retención de los principales productos.

Producto	Tiempo de retención
-----------------	----------------------------

	(min)
Metanol	1.10
Tolueno	4.26
Etilbenceno	6.75
p-xileno	7.13
Estireno	8.00
o-xileno	8.24

A partir de la distribución de los productos de reacción se calculan los diferentes parámetros de reacción especificados en el apartado de resultados experimentales (apartado 5.2.). En la figura 9-6 se representa a modo de ejemplo un cromatograma de una muestra de reacción.

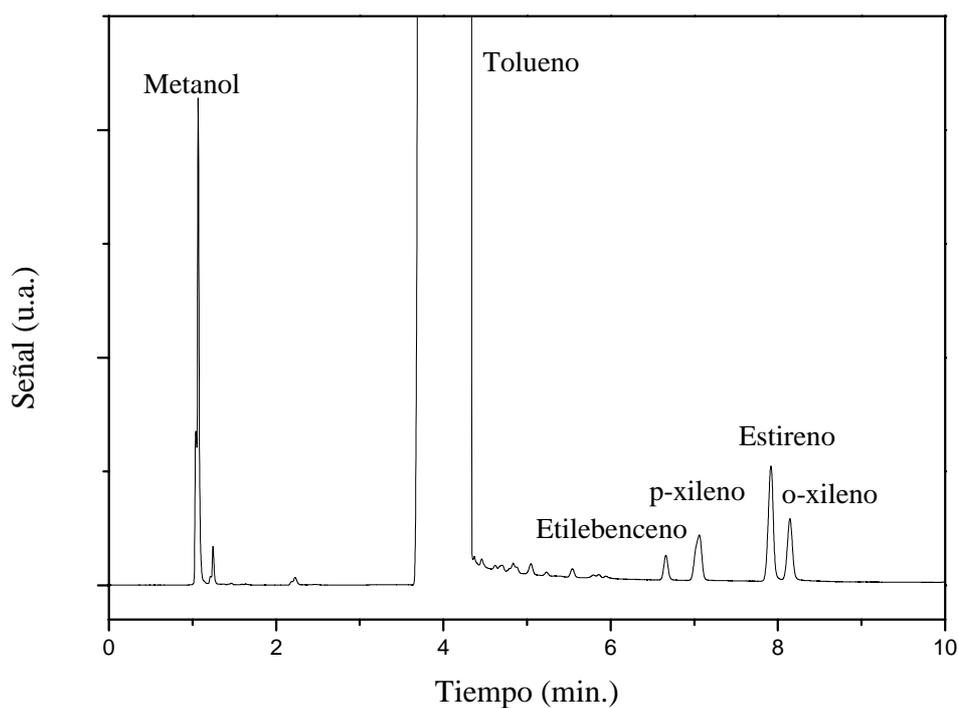


Figura 9-6. Cromatograma de una muestra de reacción en la alquilación de tolueno con metanol.

9.5.2. Análisis por cromatografía de líquidos de alta presión

La medida de la concentración de los productos de la reacción de condensación y de la alquilación de aromáticos en fase líquida se ha realizado por cromatografía de líquidos.

Para este análisis se ha empleado un cromatógrafo VARIAN 9050 conectado a un detector de luz ultravioleta-visible, con una tarjeta de adquisición de datos STAR ADC BOARD y con un inyector de muestra RHEODYNE 7125 con un volumen de inyección de 20 μ l. Las medidas se hicieron a una longitud de onda (λ) de 254 nm. A lo largo de la investigación se emplearon dos columnas diferentes en el análisis de los productos de reacción. La primera columna está construida en acero inoxidable con una longitud de 10 cm y diámetros externo e interno de 1/4 de pulgada y 4.6mm respectivamente. El relleno de la columna (fase estacionaria) está formado por microesferas de sílice silanizada (C_{18}) de 3 μ m de diámetro medio. La segunda columna está construida en acero inoxidable, su diámetro externo es 1/4 de pulgada, el interno es 4.6 mm y la longitud 25 cm. El relleno de esta columna (fase estacionaria) está constituido por Microsorb MV (C_{18}) de 5 μ m de tamaño medio de partícula.

En ambos casos la fase móvil empleada es una mezcla de acetonitrilo y agua al 50% en volumen, ambos productos con calidad para su uso en cromatografía de líquidos. El caudal del portador fue de 0.5 ml/min para la columna más corta (10cm) y de 1 mL/min para la columna de mayor tamaño (25cm), trabajándose en ambos casos a temperatura ambiente.

Para la obtención de las rectas de calibrado se suponen muestras de reacción con una determinada conversión y rendimiento a los productos de interés. Las muestras se diluyeron, con acetona en la reacción de condensación y con fase móvil en la alquilación de aromáticos, hasta que entraron en la escala de la señal del detector.

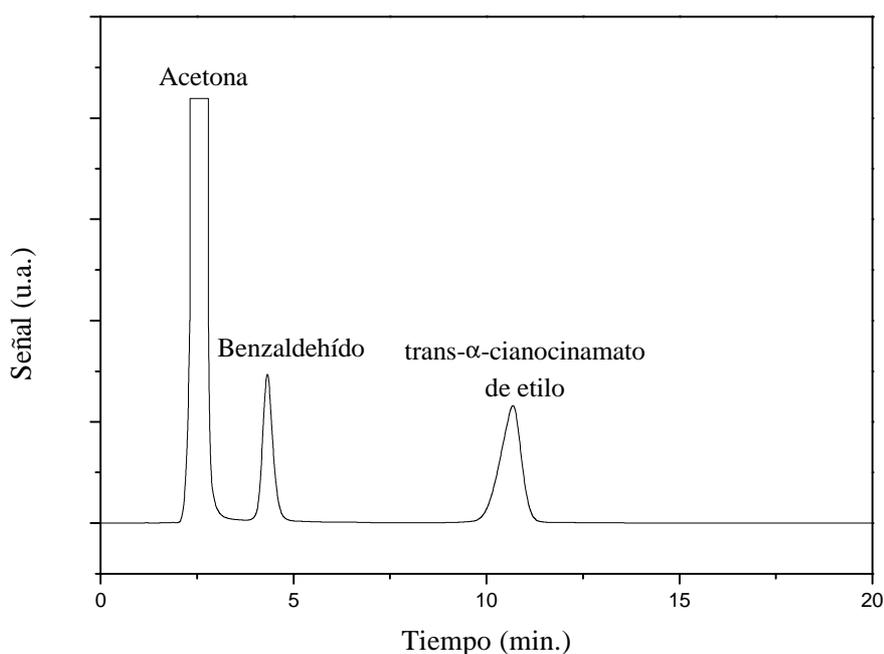
Condensación de benzaldehído con cianoacetato de etilo

En esta reacción solo se empleó la columna de 10 cm, obteniéndose los siguientes tiempos de retención:

Tabla 9.7. Tiempos de retención de los principales compuestos en la condensación de Knoevenagel.

Producto	Tiempo de retención (min)
Acetona	2.55
Benzaldehído	4.55
Cianoacetato de etilo	2.17
trans- α -cianocinamato de etilo	10.73

A modo de ejemplo en la figura 9-7 se representa un cromatograma de una muestra de reacción. Para la longitud de onda empleada (254nm) el cianoacetato de etilo daba una señal despreciable frente a la de los otros compuestos por lo que no se observa en el cromatograma.

**Figura 9-7.** Cromatograma de una muestra de reacción en la condensación del benzaldehído con cianoacetato de etilo con la zeolita NaKZ6.

A partir de los cromatogramas se obtienen los valores de las áreas correspondientes al producto de condensación en función de su concentración. Estos valores se ajustan a una recta por regresión lineal:

$$C = -0,00924 + 1,6362 \cdot 10^{-8} \cdot A$$

donde:

C es la concentración del producto de condensación en % en peso.

A son las cuentas de área que da la integración de los picos con el programa VARIAN STAR.

Alquilación de fenol

En el estudio de esta reacción se emplearon las dos columnas descritas anteriormente, de 10 y 25 cm. Los tiempos de retención que se obtuvieron son los que se expresan en la siguiente tabla:

Tabla 9.8. Tiempos de retención de los compuestos en la alquilación de fenol.

Producto	Tiempo de retención ¹	Tiempo de retención ²
Fenol	3.4	3.8
o-cresol	3.8	5.0
Anisol	7.2	8.4
4-metilanisol	10.6	12.0
2-metilanisol	12.1	14.0

¹ Columna de 10 cm.

² Columna de 25 cm.

El metanol y el carbonato de dimetilo no dieron señal a la longitud de onda del análisis ($\lambda=254\text{nm}$).

A modo de ejemplo en la figura 9-8 se representa un cromatograma de una muestra de reacción.

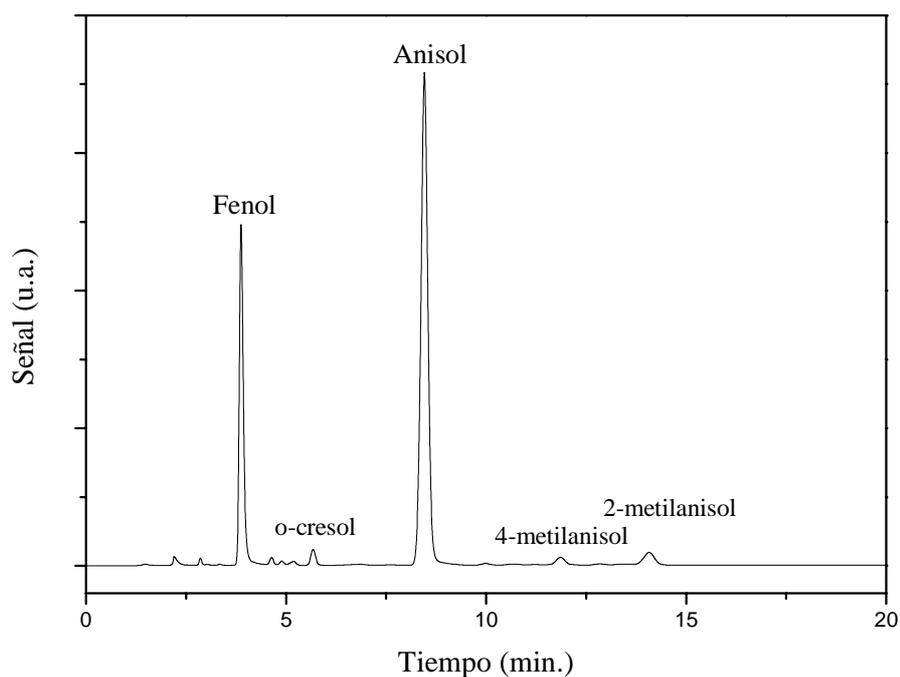


Figura 9-8. Cromatograma de una muestra de reacción en la metilación del fenol con carbonato de dimetilo con la zeolita NaKZ6.

A partir de los cromatogramas se obtienen los valores de las áreas correspondientes a los picos del fenol y del anisol en función de su concentración. Estos valores se ajustan a una recta por regresión lineal:

a) Fenol:

$$C_F = 0,00129 + 2,6793 \cdot 10^{-8} \cdot A_F$$

donde:

C_F es la concentración del producto de condensación en % en peso.

A_F son las cuentas de área que da la integración de los picos con el programa VARIAN STAR.

b) Anisol:

$$C_A = -9.9687726E-4 + 2.94796 \cdot 10^{-8} \cdot A_A$$

donde:

C_A es la concentración del producto de condensación en % en peso.

A_A son las cuentas de área que da la integración de los picos con el programa VARIAN STAR.

10. BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar, J., Melo, F.V. y Sastre, E.; "*Alkylation of biphenyl with methanol over Y zeolites*"; Applied Catalysis A:General, **175** 181-189 (1998).
- Annen, M.J., Young, D., Arhancet, J.P., Daviso y Schramm, A.; "*Investigations into the nature of the hexagonal polytype of faujasite*"; Zeolites, Vol **11**, February 98-102 (1991).
- Arafat, A., Jansen, J.C., Ebaid, A.R. y Van Bekkum, H.; "*Microwave preparaton of zeolite Y and ZSM-5*", Zeolites, **13**, 162-165 (1993).
- Aramendia, M.A., Borau, V., Jimenez, C., Marinas, J.M. y Romero, F.J.; "*N-Alkylation of aniline with methanol over magnesium phosphates*"; Applied Catalysis A: General, **183**, 73-80 (1999).
- Argauer, R.J. y Landolt G.R., U.S. Patent 3.702.886 (1972).

- Arishtirova, K., Kovacheva, P. y Davidova, N.; "Effect of preparation of a CsX zeolite catalyst on the oxidative methylation of toluene with methane"; Applied Catalysis, **167**, 271-276 (1998).
- Armor, J.N.; "Metal-exchanged zeolites as catalysts", Microporous and Mesoporous Materials, **22**, 451-456 (1998).
- Barrer, R.M. ; Proc. Roy. , London, **A-167**, 393 (1938).
- Barrer, R.M.; Discus. Farad. Soc., **40**, 206 (1944).
- Barrer, R.M., Baynham, J.W., Bultitride, F.W. y Meier, W.M.; "Hydrothermal chemistry of the silicates. Part. VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates and of some gallium and germanium analogues", J. Chem. Soc., 195 (1959a).
- Barrer, R.M.; Brit. Chem. Eng., **7**, 267 (1959b).
- Barrer, R.M., Daries, J.A., Rees, L.V.; "Thermochemistry and thermodynamics of ion-exchange in a near-faujasite", J. Inorg. Nuclear Chem., **28**, 629 (1966).
- Barrer, R.M., Daries, J.A., Rees, L.V.; "Thermochemistry and thermodynamics of cation exchange in zeolite Y", J. Inorg. Nuclear Chem., **30**, 3333 (1968).
- Barrer, R.M. , Rees, L.V., Shamsuzzoha, J.; "Comparison of the ion-exchange properties of zeolite X and Y", J. Inorg. Nuclear Chem., **31**, 2599 (1969).
- Barrer, R.M.; "Hydrothermal Chemistry in zeolites", Academic Press:London (1982).
- Barri, S.A. y Yound, D., Eur. Patent Appl. 0.130.130 (1985).
- Barthomeuf, D.; "Basicity in Zeolites"; Acidity and Basicity of Solids, 181-187 (1994).
- Barthomeuf, D.; "Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis"; Catalysis Reviews; Vol. **38**, N° 4, 521 (1996).
- Barthomeuf, D.; "Zeolites as adsorbents and catalysts. The interactive system engaged molecule/zeolite framework", Stud. Surf. Sci. Catal., **105**, 1677 (1998).
- Beck, J.S., Bartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, C.T., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, D. T-W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B., Schlenker, J.L.; "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates", J. Am. Chem. Soc., **114**, 10834 (1992).
- Bernard, J.R.; Proc. 5th Int. Zeol. Conf., Nápoles (L. V. C. Rees, ed.), Heyden, Londres, p. 686 (1980).

-
- Beutel, T.; *"Spectroscopic and kinetic study of the alkylation of phenol with dimethyl carbonate over NaX zeolite"*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **94** (7), 985-993 (1998).
 - Bibby, D.M., Milestone, N.B. y Aldridge, L.P.; *"Silicalite-2 a silica analogye of aluminosilicate zeolite ZSM-11"*, Nature, **280**, 664 (1979).
 - Blanes, E.; *"Síntesis de zeolitas tipo pentasil"*. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid (1985).
 - Bomben, A., Selva, M. y Tundo, P.; *"A continuos-Flow O-Methylation of phenols with Dimethyl Carbonate in a Continuously Fed Stirred Tank Reactor"*; Ind. Eng. Chem. Res., **38**, 2075-2079 (1999).
 - Breck, D.W. , Eversole, W.G., Milton , R.M.; *"New synthetic crystalline zeolites"* J. Am. Chem. Soc., **78**, 2338 (1956a).
 - Breck, D.W. , Eversole, W.G., Milton , R.M.; *"Crystalline zeolite I. Ther properties of a new synthetic zeolite, type A"*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5963 (1956b).
 - Breck, D.W.; *Abstract of papers 134th Meeting of ACS, Chicago, Illinois* (1958).
 - Breck, D.W.; *"Molecular Sieves"*, Society of Chemical Industry, Londres (1968).
 - Brownscombe, T.F.; *"Basic alkaline earth metal-zeolite compositions"*. US Patent 5053372 (1991a).
 - Brownscombe, T.F.; *"Basic zinc-containing zeolite compositions"*. US Patent 5070052 (1991b).
 - Brownscombe, T.F.; *"Double-bond isomerization process using basic zeolite catalysts"*. US Patent 4992613 (1991c).
 - Brownscombe, T.F., Forschner, T.C. y Lin, J.J.; *"Process for converting paraffins to alpha olefins"*. US Patent 5159127 (1992).
 - Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E.; J. Chem. Soc., **60**, 309 (1938).
 - Cabrera, S., El Haskouri, J., Mendioroz, S., Guillem, C., Latorri, J., Beltrán-Porter, A., Beltrán-Porter, D., Marcos, M.D. y Amorós, P.; *"Towards the Loewenstein limit (Si/Al=1) in thermally stable mesoporous aluminosilicates"*; Chem. Commun, 1679-1680 (1999).
 - Campelo J.M., Climent M.S. y Marinas J.M.; React. Kinet. Catal. Lett., **47**, 7 (1992).

- Carlidge, S., Nissen, H.U., Shatlock, M.P. y Wessicken, R.; "Solid-state and catalytic characterization of intergrown zeolite structures based on six-membered rings"; Zeolites, Vol **12**, November/December 889-897 (1992).
- Castellanos, E., Melo, F. y Pérez, J.; "Craqueo catalítico de fracciones desasfaltadas de petróleo. Preparación y caracterización de zeolitas como catalizadores", Ing. Quím., **278**, 107 (1992).
- Cauvel, A., Renard, G. y Bunel, D.; "Monoglyceride synthesis by heterogeneous catalysis using MCM-41 type silicas functionalized with amino groups", J. Org. Chem., **62** (3),749-751 (1997).
- Cavani, F., Trifirò, F. y Vaccari, A.; "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications", Catal. Today, **11**, 2, 173-301 (1991).
- Chen, N.Y., Degnan, T.E.; "Industrial catalytic applications of zeolites. Catalytic processes that use zeolites continue to grow rapidly because zeolites are more stable and gasoline-selective than silica-alumina", Chem. Eng. Prog., **february**, 32 (1988).
- Chu, P.; U.S. Patent 3.709.979 (1973).
- Chung, F.H. y Scott, R.W.; "A new approach to the determination of crystallinity of Polymers by X-ray Diffraction", J. Appl. Cryst., **6**, 225 (1973).
- Conley, R.T.; "Espectroscopía Infrarroja", Ed. Alhambra (1979).
- Corma A., Martín-Aranda R.M. y Sánchez, F.; "Zeolites as base catalysts: condensation of benzaldehyde derivatives with activated methylenic compounds on germanium-substituted faujasite"; J. Catal., **126**, 192-198 (1990a).
- Corma, A., Fornes, V., Martín-Aranda, R.M., Garcia, H. y Primo, J.; "Zeolites as Base Catalysts: Condensation of Aldehydes with Derivatives of Malonic Esters"; Applied Catalysis, **59**, 237-248 (1990b).
- Corma, A. y Martín-Aranda, R.M.; "Application of solid base catalysts in the preparation of prepolymers by condensation of ketones and malononitrile"; Applied Catalysis, **105**, 271-279 (1993).
- Corma, A., Sastre, G. y Viruela, P.; "A quantum-chemical study of para/ortho-toluene alkylation by adsorbed methoxy species on zeolites", J. Mol. Cat. A: Chemical., **100**, 75-85 (1995).
- Costa, E., Gutiérrez, M.L. y Uguina, M.A.; An. Quim., **76**, 276 (1980).

-
- Costenoble, M.L., Mortier, W.J., Uytterhoeven, J.B., "*Location of cations in synthetic zeolites X and Y. Part. 4. Exchange limiting factors for Ca²⁺ in zeolite Y*", J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **72**, 1877 (1976).
 - Covian, I.; "Sintesis de zeolita 13X para su uso en detergentes", Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ingeniería Química (1989).
 - Cronstedt, A.; Akad. Handb. , Stockholm, **18**,120 (1756).
 - Cuscurida; "*Heterogeneous catalyst for alkoxylation of alcohols*", US Patent 5256828 (1993).
 - Davidova, N.P. y Valcheva-Traykorva, M.; "*Effect of the allocation of alkali cations on the basicity of zeolites*", 12th International Zeolite Conference. Materials Research Society (1999).
 - Davis, M.E. y Hathaway, P.E.; "*Base Catalysis by Alkali Modified Zeolites. III Alkylation with methanol*"; J. Catal.; **119**, 497-507 (1989).
 - De Witte, B., Pararin, J., Le Nouen, D., Delmotte, L., Guth, J.L y. Cholley, T.; "*Cyclic polyols: a new class of structure-directing agents? Study of inositol in the synthesis of FAU- and LTA-type zeolite*"; Microporous and mesoporous materials, **23**, 11-22 (1998).
 - Delprato, F., Delmotte, L., Guth, J.L. y Huve, L.; "*Synthesis of new silica-rich cubic and hexagonal faujasites using crown-ether-based supramolecules as templates*", Zeolites, Vol. **10**, July/August, 546 (1990).
 - Dwyer, J. y Dyer, A.; "*Zeolites- an introduction*", Chemistry and Industry, **2**, 237 (1984).
 - Feijen, E.J.P., Martens, J.A. y Jacobs, P.A.; "*Zeolites and their Mechanism of synthesis*"; Stud. Surf. Sci. Cat., Vol. **84**, 3-21 (1994a).
 - Feijen, E.J.P., De Vadder, K., Bosschaerts, M.H., Lievens, J.L., Martens, J.A., Grobet, P.J. y Jacobs, P.A.; "*Role of 18-Crown-6 and 15-Crown-5 Ethers in the Crystallization of Polytype Faujasite Zeolites*"; J. Am. Chem. Soc., **116**, 2950-2957 (1994b).
 - Feijen, E.J.P., Martens, J.A. y Jacobs, P.A.; "*Chemistry of the calcination of 15-Crown-5 and 18-Crown-6 ethers occluded in faujasite polytype zeolites*"; J. Chem. Soc., Faraday Trans., **92** (17), 3281-3285 (1996).

- Fini, A. y Breccia, A.; "*Chemistry by microwaves*", Pure Appl. Chem., Vol. **71**, No. 4, 573-579 (1999).
- Flanigen, E.M., Bennet, J.M., Grose, E.W., Cohen, J.P., Patton, R.L.; Kirchner, R.M. y Smith, J.V.; "*Silicalite a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve*", Nature, **271**, 512 (1978).
- Fu, Z. y Ono, Y.; "Selective O-methylation of phenol with dimethyl carbonate over X-zeolites"; Catalysis Letters, **21** 43-47 (1993a).
- Fu, Z. y Ono Y.; "*Selective N-monomethylation of aniline with dimethyl carbonate over Y-zeolites*", Catalysis Letters, **22**, 277-281 (1993b).
- Fu, Z. y Ono, Y.; "*Selective α -Monomethylation of Phenylacetonitrile with Dimethyl Carbonate or Methanol over Alkali-Exchanged Faujasites*"; J. Catal.; **145**, 166-170 (1994).
- Fu, Y., Baba, Y. y Ono, Y.; "*Vapor-phase reactions of catechol with dimethyl carbonate. Part II: Synthesis of catechol over alumina loaded with cesium hydroxide*"; Applied Catalysis A: General, **178**, 219-223 (1999a).
- Fu, Y., Baba, Y. y Ono, Y.; "*Vapor-phase reactions of catechol with dimethyl carbonate. Part III: Selectivite synthesis of veratrole over alumina loaded with potassium nitrate*"; Applied Catalysis A: General, **176**, 201-204 (1999b).
- Godber, J., Baker, M.D. y Ozin, G.A.; "*Far-IR Spectroscopy of Alkali-Metal and Alkaline-Earth Cations in Faujasite Zeolites*"; J. Phys. Chem., **93**, 1409-1421 (1989).
- Grose, R.W., Flanigen, E.M., U.S. Patent 4.061.724 (1977).
- Guida, M., Lhouty, H., Tichit, D., Figueras, F. y Geneste, P.; "*Hydrotalcites as base catalysts. Kinetics of Claisen-Schmidt condensation, intramolecular condensation of acetonylacetone and synthesis of chalcone*", Applied Catalysis A: General, 251-264 (1997).
- Gutiérrez, M.L.; "*Síntesis de zeolita A de sodio*", Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ingeniería Química (1977).
- Halász, J., Kónya, Z., Fudala, A., Béres, A. y Kiricsi, I.; "*Indium and gallium containing ZSM-5 zeolites: acidity and catalytic in propane transformation*", Catalysis Today, **31**, 293-304 (1996).

-
- Hales, G.E.; "Drying reactive fluids with molecular sieves", Chem. Eng. Prog., **67**, No 11, 49 (1971).
 - Hattori, H., Kumai, H., Tanaka, K., Zhang, G. y Tanabe, K.; *Proc. 8th National Symposium on Catalysis, Sindri, India, 1987*, p. 187.
 - Hattori, H., Yoshii, N. y Tanabe, K.; *Proceedings of the 5th International Congress of catalysis Miami Beach, FL*, p. 233 (1972).
 - Hattori, H., "Heterogeneous Basic Catalysis"; Chem. Rev.; **95**, 537-558 (1995).
 - Hermans W. y Weidinger, T.; *Makrom. Chem.*, **24, 44** (1961).
 - Hershs, C.E.; "Molecular sieves" (Reinhold publishing Corp.), New York (1961).
 - Hölderich, W., Hesse, M., Näumann, F.; "Zeolites: Catalysts of organic synthesis", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 226 (1988).
 - Huang, M. y Kaliaguine, S.; "Catalytic behaviour of Lewis acid-base sites on alkali-exchanged zeolites"; *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, 559-566 (1993).
 - Irwin, A.D., Holmgren, J.S. y Jonas, J.; *J. Mater. Sci.*, **23**, 2098 (1988).
 - Itoh, H., Miyamoto, A. y Murakami, Y.; "Mechanism of the Side-Chain Alkylation of Toluene with Methanol"; *J. Catal.*; **64**, 284-294 (1980).
 - Jacobs, P.A. y Uytterhoeven, J.B.; "Isopropanol Dehydrogenation over Alkali Cation-Exchanged X and Y Zeolites"; *J. Catal.*, **50**, 109-114 (1977).
 - Jacobs, W.P.J.H., Van Wolput, J.H.M.C. y Van Santen, R.A.; "An in situ Fourier transform infrared study of zeolitic vibrations: Dehydration, deammoniation, and reammoniation of ion-exchanged Y zeolites"; *Zeolites*, Vol. **13**, March (1993).
 - Jacobs, P.A., Rao, Y.V.S. y De Vos, D.E.; "1,5,7-Triazabicyclo(4.4.0)dec-5-ene Immobilized in MCM-41: A Strongly Basic Porous Catalyst"; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, No23, 2661-2663 (1997).
 - Karim, K, Zhao, J., Rawlence, D. y Dwyer, J.; "Synthesis and characterisation of hexagonal Y (EMT) and cubic Y (FAU). Effect of template and fluoride ions on the zeolite product"; *Microporus Materials*, **3**, 695-698 (1995).
 - Keane, M.A.; "The role of the alkali metal co-cation in the ion exchange of Y zeolites. I. Alkali metal and nickel ion-exchange equilibria"; *Microporus Materials*, **3**, 93-108 (1994).

- Keane, M.A.; *"The role of the alkali metal co-cation in the ion exchange of Y zeolites. IV. Cerium ion exchange equilibria"*; Microporus Materials, **7**, 51-59 (1996).
- Kim, J.C., Li, H., Chen, C. y Davis, M.E.; *"Base catalysis by intrazeolitic cesium oxides"*; Microporus Materials; **2**, 413-423 (1994).
- Kim, J.C.H., Li, H., Chen, C. y Davis, M.E.; *"Base catalysis by intrazeolitic cesium oxides"*; Microporus Materials; **2**, 413-423 (1994).
- Kloetstra, K.R. y Van Beckum, H.J.; *"Base and acid catalysis by the alkali-containing MCM-41 mesoporous molecular sieves"*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **10**, 1005 (1995).
- Kloetstra, K.R. y Van Beckum, H.J.; *"Solid mesoporous base catalysts comprising of MCM-41 supported intraporous cesium oxide"*, Stud. Surf. Sci. Catal., **105**, 431 (1997).
- Klotz, M.R., U.S. Patent 4.269.813 (1981).
- Kokes, R. J., Dent, A. L., Advan. Catal., **22**, 1 (1972a).
- Kokes, R. J., *Proc. of the 5th International Congress of catalysis Miami Beach, FL*, p. 1 (1972b).
- Kouwenhoven, H.W. y Stork, W.H.; U.S. Patent 4.208.305 (1980).
- Kühn, G.H. y Sherry, H.S.; *"Proc. 5th Int. Conf. Zeolites"*, (Ed. L.V.C. Rees), Heyden and Son, Ltd., London, p.813 (1980).
- Kühn G.; *"Crystallization of low-silica faujasite (SiO₂/Al₂O₃ ~ 2.0)"*; Zeolites, Vol **7**, September 451-457 (1987).
- Kühn, G.; *"Catalysis and Zeolites. Fundamentals and applications"*, J. Weitkamp y L. Puppe, (1999).
- Kulkarni, S.J., Murthy, K., Nagaiah, K. y Subrahmanyam, M.; *"Alkylation of 1-naphthol with methanol over modified zeolites"*; Microporous and Mesoporous Materials, **21**, 53-57 (1998).
- Kung, H.H. y Ko, E.I.; *"Preparation of oxide catalysts and catalysts support- a review of recent advances"*, Chem. Eng. J., **64**, 203-214 (1996).
- Lasperas, M., Cambon, H., Brunel, D., Rodriguez, I. y Geneste, P.; *"Cesium oxide encapsulation in faujasite zeolites. Effect of framework composition on the nature and basicity of intrazeolitic species"*; Microporus Materials, **7**, 61-72 (1996).

- Lee, Y., Kim, S.J. y Parise, J.B.; “*Synthesis and crystal structures of gallium- and germanium-variants of the fibrous zeolites with the NAT, EDI and THO structure types*”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **34**, 255-271 (2000).
- Li, H. y Armor, J.N.; “*Low-silica EMT/FAU intergrowth zeolites with Si/Al=1.0*”; *Microporous Materials*, **9**, 51-57 (1997).
- Lippmaan, E., Magui, M., Samosan, A., Engelhardt, G. y Grimmer, A.R.; “*Structural studies of silicates by solid-state high-resolution ²⁹Si NMR*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**. 4889 (1980).
- Lippmaan, E., Magui, M., Samosan, A., Engelhardt, G. y Tarmak, M.; “*Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution ²⁹Si NMR spectroscopy*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**. 4992 (1981).
- Loewenstein, W.; *Am. Mineral*, **39**, 92 (1954).
- Lok, B.M., Messina, C.A., Patton, R.L., Gajek, R.T., Cannan, T.R. y Flannigen, E.M.; U.S. Patent 4.440.871 (1984).
- Malinowski, S. y Szczepanska, S.; “*Studies on solid catalyst with a basic character I*”, *J. Catal.*, **2**, 310 (1963).
- Marcus, B.K. y Cormier, W.E.; “*Going green with zeolites*”, *Chemical Engineering Progress*, **Junio**, 47 (1999).
- Marosi, L., Stabenow, J. y Schwarzman, M.; Ger. Patent 2.831.630 (1980a).
- Marosi, L., Stabenow, J. y Schwarzman, M.; Ger. Patent 2.831.611 (1980b).
- Martens, L.R.M, Grobet, P.J. y Jacobs, P.A.; “*Preparation and Catalytic Properties of Ionic Sodium Clusters in Zeolites*”; *Nature*, Vol **315**, 568-570 (1985).
- Martens, L.R.M., Vermeiren, J.M., Huybrechts, D.R., Grobet, P.J. y Jacobs, P.A.; *Proc. 9th Int. Congr. Catal.*, Calgary (M. J. Philips y M. Ternan, eds.), Chem. Institute of Canada, Ottawa, Vol. **1**, p. 420 (1989).
- Mc Bain, J.N. , “*The Sorption of Gases and Vapors by Solids*” (G. Rutledge and Sons, Eds.), London (1932).
- Methivier, A.; “*Influence of oxygenated contaminants on the separation of C₈ aromatics by adsorption on faujasite zeolites*”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 604-608 (1998).
- Milton, R.M.; U.S. Pat. 2.882.243 (1959).

- Mirodatos, C., Pichat, P. y Barthomeuf, D.; "Generation of Catalytically Active Acidic OH Groups upon CO₂ Neutralization of Basic Sites in Mg- and Ca-Y Zeolites", *J. Phys. Chem.*, **80**, 12, 1335-1342 (1976).
- Murphy, D., Massiani, P., Franck, R. y Barthomeuf, D.; "Basic Sites Heterogeneity and Location in Alkali Cation Exchanged EMT Zeolite. An IR Study Using Adsorbed Pyrrole"; *J. Phys. Chem.*, **100**, 6731-6738 (1996).
- Occelli, M.L., Eckert, H., Wölker, A. y Auroux, A.; "*Crystalline galliosilicate molecular sieves with the beta structure*", *Microporous and Mesoporous Materials*, **30** 219-232 (1999).
- Occelli, M.L., Schwering, G., Fild, C., Eckert, H., Auroux, A. e Iyer, P.S.; "*Galliosilicate molecular sieves with the faujasite structure*"; *Microporous and Mesoporous Materials*, **34**, 15-22 (2000).
- Ono, Y.; "*Ring Transformations of heterocycles over synthetic zeolites*"; *Heterocycles*; Vol. **16**, No. 10 (1981).
- Pauling, L.; *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.*, **16**, 543 (1930).
- Pines, H., Veseley, J.A. e Ipatieff, V.N.; "*Studies in the terperne series. XXIV. Sodium-catalyzed double bonds migration and dehydrogenation of d-limonene, l- α -phellandrene and of 2,4 (8)- and 3,8 (9)-p-methadiene*", *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6314 (1955).
- Plank, C.J., *I.E.C. Prod. Res. Dev.*, **3**, 165 (1964).
- Plank, C.J., Rosinski, E.J. y Rubin, M.K.; U.S. Patent 4.046.859 (1977).
- Rabo, J.A., Poclert, P.E., Stamires, D.N. y Boile, J.E., *Actas 2º Congr. Int. Catal.*, 2055 (1960).
- Reichle, W.T.; "*Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals*", *J. Cat.*, **94**, 547-557 (1985).
- Renaud, M., Chantal, P.D. y Kaliaguine, S.; "*Anisole Production by Alkylation of Phenol over ZSM-5*", *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. **64**, October (1986).
- Rey, F. y Fornés, V.; "*Thermal decomposition of hydrotalcites. An infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study*", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88** (15) 2233-2238. (1992).
- Robson, H., "*Safety considerations for zeolite synthesis*", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol **22**, nº 4-6, p 525-602(1998).
- Rubin, M.K., Plank, C.J. y Rosinski E.J.; *Eur. Patent Appl.* 0.013.630 (1980).

- Rubin, M.K., Plank, C.J. y Rosinski, E.J.; U.S. Patent 4.086.186 (1978).
- Ruíz, J.C.; “*Síntesis de zeolita 4A a partir de caolines*”. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.
- Sasidharan, M. y Kumar, R.; “Effect of various inorganic cations (Li, Na, K and Cs) and silica sources on the synthesis of the silica analogue of zeolite NCL-1 (Si-NCL-1)”, *Microporous Materials*, **8**, 43-47 (1997).
- Sherry, H.S.; “*The Ion-Exchange properties of Zeolites. I. Univalent Ion Exchange in Synthetic Faujasite*”; *The Journal of Physical Chemistry*, Vol **60**, Número 4 Abril (1966).
- Sherry, H.S., “*The ion-exchange properties of zeolites. IV. Alkaline earth ion-exchange in the synthetic zeolites Linde X and Y*”, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4086 (1968).
- Sherry, H.S.; “*Ion Exchange in the Process Industry*” (Soc. of Chemical Industry), London, 329 (1970).
- Shibata, W. y Seff, K.; “*Structure of the linear Na_3^{2+} cluster in zeolite X*”; *Stud. Surf. Sci. Cat., Progress in Zeolite and Microporous Materials*; Vol. **105**, 2251-2258 (1997).
- Su, B.L. y Barthomeuf, D.; “*Comparison of acid-base properties of FAU, EMT, LTL and MOR (Na forms) in benzene adsorption and alkylation of aniline with methanol*”, *Applied Catalysis*; **124**, 81-90 (1995).
- Sun, T.S., Seff, K., Heo, H.H. y Petranovski, P.; “*A Cationic Cesium Continuum in Zeolite X*”; *Science*, Vol **259**, 495-497 (1993).
- Suzukamo, G., Fukao, M., Hibi, T. y Chikaishi K.; *Acid – Base Catalysis*, Kodansha (Tokio) – VCH (Basel, Cambridge, Nueva York, Weinheim), p. 405 (1989).
- Tanabe, K., y Hölderich, W.F.; “*Industrial application of solid acid-base catalysts*”; *Applied Catalysis A: General*; **181**, 399-434 (1999).
- Taramasso, M., Perego, G. y Notari, B.; U.S. Patent 4.410.501 (1983).
- Taylor, W.H. *Z. Krist.*, **74**, 1 (1930).
- Tripathi, A., Kim, S.J., Johnson, G.M. y Parise, J.B.; “*Synthesis and single-crystal structure of a lithium aluminogermanate with the zeolite ABW topology*”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **34**, 273-279 (2000).

- Tsuji, H., Yagi, F. y Hattori, H.; "*Basic Sites on Alkali Ion-added Zeolite*"; Chem. Lett., 1881-1884 (1991).
- Tsuji, H., Yagi, F., Hattori, H. y Kita, H.; "*Characterization of Basic Sites on Fine Particles of Alkali and Alkaline Earth Metal Oxides in Zeolites*"; *New Frontiers in Catalysis, 10th International Congress on Catalysis*, 19-24 July, 1992, Budapest, Hungary; 1170-1183 (1993).
- Ueno S., Yamaguchi, K., Yoshida, K., Ebitani, K. y Kaneda, K.; "*Hydrotalcite catalysis: heterogeneous epoxidation of olefins using hydrogen peroxide in the presence of nitriles*", Chem. Commun., 295-596 (1998).
- Uguina, M.A.; "*Síntesis de zeolitas X e Y de sodio*". Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ingeniería Química (1979).
- Uguina, M.A., Serrano, D. P., Ovejero, G., Van Grieken, R. y Camacho, M.; "*Synthesis of titanium silicalite-1 from an SiO₂-TiO₂ cogel using a witness impregnation method*", J. Chem. Soc., Chem. Commun., **27**, (1994).
- Ushikubo, T., Hattori, H. y Tanabe, K.; Chem. Lett. 649 (1984).
- Valverde, J.L.; "*Síntesis de zeolitas Y de elevada relación sílice alúmina*" Tesina. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ingeniería Química (1987).
- Van Genechten, K.A. y Mortie, W.J.; "*Influence of the structure type on the intrinsic framework electronegativity and the charge distribution in zeolites with SiO₂ composition*", Zeolites, **8**, 273 (1988).
- Velu, S. y Swamy, S.S.; "*Effect of substitution of Fe³⁺/Cr³⁺ on the alkylation of phenol with methanol over magnesium-aluminum calcined hydrotalcite*"; Applied Catalysis A: General, **162** 81-91 (1997).
- Verhulst, H.A.M., Welters, W.J.J., Vorbeck, G., Van de Ven, L.J.M., De Beer, V.J.J., Van Sante, R.A. y De Haan, J.W.; "*New Assignment of de Signals in ²³Na DOR NMR to Sodium Sites in Dehydrated NaY Zeolite*", J. Phys. Chem., **98**, 7056-7062 (1994).
- Villemin, D. y Richard, M.; "*Activation de la liaison C-H faiblement acide par adsorption sur KF-Al₂O₃*", Tetrahedron Lett. **25**, 1059 (1984).
- Villemin, D, Texier-boullet, F., Ricard, M., Moison, H. y Foucaud, A.; "*Reactions de Wittig, Wittig-Horner et Knoevenagel par activation anionique avec l'alumine*

- ou le fluorure de potassium depose sur l'alumine, sans solvant*", Tetrahedron Lett., Volume **41**, Issue 7, 1259-1266 (1985).
- Wadlinger, R.L., Kerr, G.T. y Rosinski, E.J.; *U.S. Patent 3.308.069* (1967).
 - Wallau, M. y Schuchardt, U.; "*Catalysis by Metal Containing Zeolites. I: Basic Sites*", J. Braz. Hem. Soc.; Vol. **6**, No 4, 393-403 (1995).
 - Weisz, P.B., Frilette, V.J., J. Phys. Chem., **64**, 382 (1960).
 - Weitkamp, J.; "*Zeolites and catalysis*", Solid State Ionics, **131**, 175-188 (2000).
- Weitkamp, J.; "*Catalysis and Adsorption by zeolites*" (g. Öhlmann et al.,Eds.), Elsevier Science Publishers, B.V. Amsterdam (1991).
- Wilson, S.T., Lok, B.M., Flannigen, E.M.; U.S. Patent 4.310.440 (1982).
 - Wolf, F., Fürtig, H., Lemnitz, E.; GB 1.111.849 (1967).
 - Wu, P., Komatsu, T., Yashima, T., Nakata, S. y Shouji, H.; "*Modification of mordenite acidity by isomorphous substitution of trivalent cations in the framework sites using the atom-planting method*", Microporous Materials, **12**, 25-37 (1997).
 - Yagi, F., Kanuka, N., Tsuji, H., Kita, K. y Hattori, H.; "*Preparation of Basic Zeolite*", Stud. Surf. Sci. Catal., **90**, 349-354 (1994).
 - Yamaguchi, T.; "*Recent progress in solid superacid*", Applied Catalysis, **64**, 41 (1990).
 - Yamaguchi, K., Ebitani, K. y Kaneda, K.; "*Hydrotalcite-Catalyzed epoxidation of olefins using hydrogen peroxide and amide compounds*", J. Org. Chem., **64**, 2966-2968 (1999).
 - Yang, C., He, N. y Xu, Q.; "*Effect of trivalent elements in the framework on the basicity of zeolites*", Stud. Surf. Sci. Cat., **125**, 457-464 (1999).
 - Yashima, T., Sato, K., Hayasaka, T. y Hara, N.; "*Alkylation on Synthetic Zeolites. III. Alkylation of Toluene with Methanol and Formaldehyde on alkali Cation Exchanged Zeolites*"; J. Catal.; **26**, 303-312 (1972).
 - Yashima, T., Suzuki H. y Hara, N.; "*Descomposition of 2-Propanol Over Alkali Cation Exchanged Zeolites*"; J. Catal.; **33**, 486-492 (1974).
 - Yuvaraj, S., Balasubramanian, V.V. y Palanichamy, M.; "*N-Ethylation of aniline with ethanol or dithyl carbonate over alkali and alkaline zeolites Y and β* "; Applied Catalysis A: General, **176**, 111-117 (1999).

- Zhao, J.P., Cundy, C. Y Dwyer, J.; “*Synthesis of zeolites in a microwave heating environment*”, Stud. Surf. Sci. Cat., **105**, 181-183 (1997).
- Zu, J.H., Chun, Y., Qim, Y. y Xu, Q.; “*An investigation of KF modification to generate strong basic sites on NaY zeolite*”, Microporous and Mesoporous Materials, **24**, 19-28 (1998).