

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA MCM-22 Y DE SU PRECURSOR LAMINAR

Sibele B. C. Pergher*

Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus Erechim, Av. Sete de Setembro, 1621, 99700-000 Erechim - RS

Avelino Corma y Vicente Fornés

Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, Avd. de los Naranjos, s/n, 46022 Valencia - España

Recebido em 30/8/02; aceito em 4/4/03

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MCM-22 ZEOLITE AND ITS LAYERED PRECURSOR. The layered precursor of MCM-22 was prepared with different Si/Al ratios: 15, 25, 50, 100 and ∞ . Upon heat treatment these precursors form MCM-22 zeolite. Both layered precursor and MCM-22 zeolite were characterized by several techniques: Chemical Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), X-Ray Diffraction (XRD), Thermo-gravimetric Analysis (TGA), Pore Analysis by N_2 and Ar adsorption, Scanning Electron Microscopy (SEM), Infrared Spectroscopy (IR) and Temperature Programmed Desorption of ammonium (TPD).

Keywords: MCM-22; layered precursor; zeolites.

INTRODUCCIÓN

En la síntesis de zeolitas nuevas, hay un interés permanente en la obtención de tamices moleculares de poros grandes y extragrandes que puedan ser activas en reacciones catalíticas donde intervienen moléculas de gran tamaño (reactivos o productos). Estos materiales pueden tener un impacto positivo en procesos importantes como FCC ("Fluid Catalytic Cracking"), hidrocrackeo o y también en química fina. Por esta razón se busca preparar materiales zeolíticos bien definidos, de elevada área externa y que también presenten alguna característica de encerramiento de materiales microporosos.

Esta idea fue aplicada especialmente en materiales del tipo MWW^{1,2}, cuya estructura crece en láminas y posibilita la obtención de un precursor zeolítico en el cual las láminas no están aún condensadas³. Llegado a este punto, se puede obtener la estructura MWW dejando condensar las láminas. Ésta estructura presenta dos sistemas independientes de poros: uno formado por cavidades de 12MR (18 x 7 Å) conectadas por aberturas de 10MR; y otro definido por un sistema de canales sinusoidales de 10MR^{1,2}. Este tipo de estructura microporosa, aparte de ser inaccesible a grandes moléculas, posee un "handicap" asociado a la formación de coque en las cavidades conectadas por pequeñas ventanas. Con el objetivo de superar estas limitaciones, investigadores de Mobil⁴ pilarizaron el precursor laminar y obtuvieron la estructura MCM-36, en la cual las cavidades de 18 x 7 Å no están cerradas, sino separadas en dos mitades por pilares. A través de la deslaminación del precursor laminar se obtuvo un nuevo material más accesible y una nueva estructura fue aclamada ITQ-2⁵⁻⁹, en la que las cavidades de 18 x 7 Å no están cerradas, pero totalmente accesibles. Este material cuenta con una enorme área superficial externa, y un gran acceso a las cavidades, manteniendo el sistema de poros de 10MR.

A través del mismo precursor laminar se puede obtener los materiales MCM-22, MCM-36 e ITQ-2, considerando esto, el objetivo de este trabajo fue estudiar la preparación y caracterización del precursor zeolítico laminar y del material MCM-22.

PARTE EXPERIMENTAL

El precursor laminar zeolítico del material MCM-22 fue preparado utilizando hexametilénimina, sílice (Aerosil 200), aluminato de sodio (56% Al_2O_3 , 37% Na_2O), hidróxido de sodio y agua MiliQ^{1,10,11}.

Se prepararon precursores laminares con varias relaciones Si/Al: 15, 25, 50, 100 e ∞ . En la Tabla 1 se encuentran las composiciones de gel, temperaturas y tiempos empleados para cada precursor laminar. El procedimiento de preparación, independientemente de la relación Si/Al (exceptuándose el caso de Si/Al= ∞), es el mismo. A continuación se ilustra, con un ejemplo, el método de preparación del precursor laminar de relación Si/Al=50:

0,234 g de aluminato de sodio y 0,816 g de NaOH fueron disueltos en 103,45 g de H_2O . A esta solución se adicionan 6,358 g de hexametilénimina y 7,689 g de SiO_2 y la mezcla se somete a vigorosa agitación durante 30 minutos. Después de este periodo, el gel es introducido en autoclaves de acero inoxidable con una funda interna de teflón, de 60 ml de capacidad, y se mantienen a 135 °C durante 11 días en rotación de 60 rpm. La composición del gel final fue de: $SiO_2/Al_2O_3 = 100$; $OH/SiO_2 = 0,10$; $Na/SiO_2 = 0,18$; $R/SiO_2 = 0,50$ ($R=$ Hexametilénimina) e $H_2O/SiO_2 = 44,9$.

Tabla 1. Composición del gel, temperaturas y tiempos utilizados para la preparación de precursores laminares de la MCM-22

| Si/Al | 15 | 25 | 50 | 100* |
|------------------|------|------|------|------|
| SiO_2/Al_2O_3 | 30 | 50 | 100 | 200 |
| OH/SiO_2 | 0,11 | 0,10 | 0,10 | 0,11 |
| Na/SiO_2 | 0,18 | 0,14 | 0,18 | 0,18 |
| R/SiO_2 | 0,50 | 0,35 | 0,50 | 0,50 |
| H_2O/SiO_2 | 45 | 45 | 45 | 45 |
| Temperatura (°C) | 150 | 150 | 135 | 135 |
| Tiempo (días) | 7 | 9 | 11 | 8 |

*e-mail: pergher@uri.com.br

*: con siembra (MCM-22 de Si/Al=15) y otro template

Después de enfriados los autoclaves en agua, las muestras fueron centrifugadas a 12000 rpm, lavadas con H₂O miliQ hasta que el pH final del agua de lavado fue de $\leq 9,0$ y se secaron a 60 °C.

En la preparación del precursor laminar de relación Si/Al= ∞ (ITQ-1), se utilizó hidróxido de n,n,n-trimetil-1-adamantamonio (TMAda⁺OH⁻), TMA-OH, H₂O y sílice en autoclave a 150°C durante 17 días^{12,13}.

La calcinación del precursor da lugar a formación de la zeolita MCM-22. El programa de temperaturas utilizado fue siguiente: Calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 150 °C durante 2,5 h, mantiene 150°C por 2,5 h, calentamiento hasta 350 °C durante 1,5 h, mantiene en 350 °C por 3 h, calentamiento hasta 580 °C durante 5 h, mantiene en 580 °C por 3 h.

Caracterización

Análisis químico

La composición química de los sólidos se determinó por Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAB). Para los análisis se toman 50 mg de muestra sólida, se calcina a 950 °C (calentamiento durante 6 h, se mantiene a 950 °C durante 3 h y se enfría hasta 200 °C), posteriormente, se disgregan con 1cm³ de HF (48%) y 1cm³ de HNO₃ (60%) a 40 °C en botes de propileno herméticamente cerrados, durante 24 h, hasta obtener una disolución completa. Posteriormente las disoluciones son enrasadas con agua miliQ hasta un volumen de 50 ml. El aparato empleado fue un VARIAN SPECTRA A-10plus.

Difracción de rayos-X¹⁴

El equipo utilizado fue un difractómetro PHILIPS X'PERT PW3719 equipado con un polarizador de grafito, rendijas automáticas con superficie total de barrido constante de 14 mm, portamuestras giratorio, cámara de temperatura Anton Parr modelo HTK16 y detector proporcional. Se utilizó la radiación K α del Cobre ($\lambda = 1,54184$), y una potencia de excitación de 2 kW. La velocidad angular del goniómetro fue de 0,02°/s, y el intervalo usual de barrido fue de $2\theta = 1$ a 40°.

Análisis termogravimétrico y termodiferencial

Los análisis térmicos se realizaron en un equipo NETZCH STA 409 EP, equipado con crisoles de platino sin tapa para la colocación de las muestras y un termopar de tipo S (Pt 10% Rh-Pt). Los análisis se llevaron a cabo entre 20 y 800 °C, con un flujo de aire seco de 100 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, como referencia se utilizó caolín (calcinado a 1100 °C). En todos los casos se emplearon 20 mg de muestra y la misma cantidad de caolín.

Propiedades texturales por adsorción de nitrógeno

Para la obtención de estos datos de adsorción, se utilizó un aparato MICROMERITCS ASAP 2000. La muestra es pastillada y tamizada, y se utiliza la fracción entre 0,59 - 0,84 mm. Para los análisis se utilizan 250 mg y las muestras son pretratadas a 400 °C y a vacío durante aproximadamente 16 h. Se realizan medidas de adsorción/desorción.

Espectroscopia infrarroja

El aparato utilizado fue un espectrofotómetro NICOLET 710 FTIR. Antes de la obtención de los espectros, la muestra (pastilla auto consistente de 10 mg/cm²) fue tratada a 400 °C y a vacío, hasta la total eliminación del H₂O y del material orgánico adsorbido sobre el sólido. La adsorción de piridina se realizó a presión de 5 torr, siendo el exceso retirado a vacío mediante calentamientos consecutivos a 150, 250 y 350 °C, cada uno seguido por enfriamiento y adquisición del espectro.

Microscopia electrónica de barrido

El método de preparación de las muestras que se utilizó en este trabajo consiste en “espolvorear” la muestra sobre una pequeña sección de cinta adhesiva de doble cara adherida al portamuestras, de esta manera queda asegurado un fino recubrimiento. La metalización se realizó mediante la técnica de metalización al vacío, recubriendo las muestras con una fina capa de oro. Las fotografías fueron tomadas en un microscopio ISI-DS 130, equipado con un sistema de microanálisis por energía dispersiva KEVEX.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Precursor zeolítico laminar

Los precursores laminares del material MCM-22 fueron preparados con diferentes relaciones Si/Al: 15, 25, 50, 100 y ∞ ; y respectivamente denominados: PM22-15, PM22-25, PM22-50, PM22-100 y PM22- ∞ .

Los resultados del análisis químico y las respectivas relaciones Si/Al calculadas se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados del análisis químico

| Muestra | Al ₂ O ₃ (%) | Na ₂ O (%) | SiO ₂ (%) | Si/Al |
|----------------|------------------------------------|-----------------------|----------------------|-------|
| PM22-15 | 5,416 | 0,056 | 94,528 | 14,8 |
| PM22-25 | 3,205 | 0,057 | 96,738 | 25,6 |
| PM22-50 | 1,851 | 0,244 | 97,905 | 44,9 |
| PM22-100 | 1,033 | 0,782 | 98,185 | 80,8 |
| PM22- ∞ | 0,023 | 0,038 | 99,94 | 3750 |

El porcentaje de SiO₂ se calcula por diferencia, teniendo en cuenta que el material sólido solamente posee óxidos de Al, Na y Si, a través de la ecuación: %SiO₂ = 100 - (%Al₂O₃ + %Na₂O). Se observa que las relaciones Si/Al obtenidas están próximas de los valores del gel de síntesis. Estas muestras poseen una muy buena reproducibilidad.

Los difractogramas de rayos X del precursor de la MCM-22 descrito en la bibliografía¹⁵ y el obtenido en este trabajo PM22-15 son comparados en la Tabla 3, comprobándose que el material sintetizado PM22-15 corresponde al precursor de la MCM-22.

Los difractogramas de rayos X de los materiales PM22-50 y M22-50 (obtenido por la calcinación a 580 °C del precursor PM22-50) son presentados en la Figura 1.

Comparando los dos difractogramas, se puede observar que la posición angular de algunas reflexiones tales como las localizadas a $2\theta = 3,3^\circ$ y $6,6^\circ$ (en el difractograma de la PM22-50) indexadas como (001) y (002) respectivamente, desaparecen durante la calcinación (M22-50). Otras bandas permanecen prácticamente inalteradas, tales como las localizadas a $2\theta = 7,21^\circ$, $25,12^\circ$ y $26,11^\circ$, indexadas como (*h*00) y (*hk*0). Este comportamiento indica cambios estructurales esencialmente envolviendo el eje *c* (perpendicular a las láminas). Por otro lado se observa que el difractograma del material antes de calcar (PM22-50) presenta bandas anchas, y que al calcar la muestra aumenta la resolución de todas las bandas en general, principalmente en la zona de valores comprendida entre 20-25°.

Pequeños cambios en el espectro del difractograma de una zeolita al calcar, tales como un estrechamiento de las reflexiones, se suelen atribuir a los cambios que la eliminación del agente orgánico director de estructura (template) pueden producir, entre ellos ligeras variaciones de los parámetros de celda unidad. Sin embargo, la determinación de parámetros de celda unidad en muestras MCM-22 antes y después de calcar pone de manifiesto que existe una

Tabla 3. Comparación de las bandas de rayos-X entre el precursor de la MCM-22 (Si/Al=15)¹⁶ y PM22-15

| Precursor de la MCM-22 | | | PM22-15 | | |
|------------------------|-------|------|---------|-------|------|
| 2θ | d (Å) | I/Io | 2θ | d (Å) | I/Io |
| 3,1 | 28,5 | W | 3,19 | 27,67 | M |
| 6,53 | 13,53 | M | 6,49 | 13,60 | S |
| 7,14 | 12,38 | VS | 7,21 | 12,24 | VS |
| 7,94 | 11,13 | M | 7,9 | 11,18 | M |
| 9,67 | 9,14 | W-M | 9,62 | 9,18 | M |
| 12,85 | 6,89 | W | 12,87 | 6,87 | W |
| 13,26 | 6,68 | W | - | - | - |
| 14,36 | 6,17 | W | - | - | - |
| 14,70 | 6,02 | W | 14,67 | 6,03 | W |
| 15,85 | 5,59 | W | 15,71 | 5,63 | W |
| 19,00 | 4,67 | W | - | - | - |
| 19,85 | 4,47 | W-M | 19,78 | 4,48 | M |
| 21,56 | 4,12 | W | 21,59 | 4,11 | W-M |
| 21,94 | 4,05 | W-M | 21,89 | 4,05 | M |
| 22,53 | 3,95 | W-M | 22,52 | 3,94 | M |
| 23,59 | 3,77 | W | 23,35 | 3,8 | W-M |
| 24,98 | 3,57 | W-M | 25,06 | 3,55 | W-M |
| 25,98 | 3,43 | S | 25,99 | 3,42 | S-VS |
| 26,56 | 3,36 | M | 26,55 | 3,35 | M |
| 29,15 | 3,06 | W | 29,13 | 3,06 | W |
| 31,58 | 2,83 | W | 31,63 | 2,82 | W |
| 32,34 | 2,76 | W | 32,67 | 2,74 | W |

VS: 60 - 100; S: 40 - 60; M: 20 - 40; W: 0 - 20

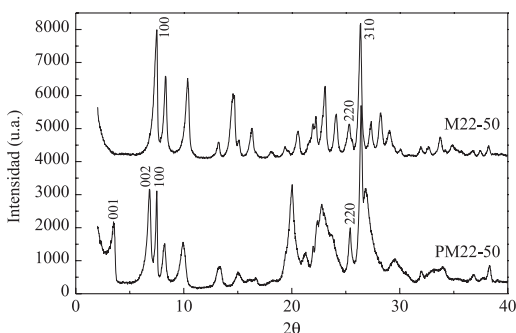


Figura 1. Difractogramas de rayos-X de las muestras PM22-50 y M22-50

variación notable en el parámetro *c* que pasa de ser 26,8Å a 25,19Å, manteniendo *a* constante¹⁵. Este cambio de casi 2Å no puede atribuirse a la relajación de la estructura de una zeolita tridimensional que se produce cuando se eliminan las moléculas de orgánico, por lo que se confirma que la zeolita MCM-22 antes de calcar tiene una estructura laminar.

La Figura 2 ilustra una serie de difractogramas realizados en la cámara de temperatura sobre la PM22-15 a diferentes temperaturas. Los difractogramas fueron tomados a partir de 2θ = 5,0°, por lo que sólo se observa la banda (002) de la fase laminar. La desaparición de esta banda indica la condensación de las láminas, formando así la M22-15. Se observa que su desaparición es gradual a partir de 150 °C. A 200 °C se observa aún esta banda y a partir de esta temperatura ya no es tan evidente su presencia.

La condensación de las láminas está representada esquemáticamente en la Figura 3. El precursor está constituido por láminas de ~25 Å de espesor, que incluyen una red de poros de ~5 Å de diámetro, separadas entre sí por moléculas de “template”. La superficie externa de estas láminas está formada por grupos silanoles. Durante la

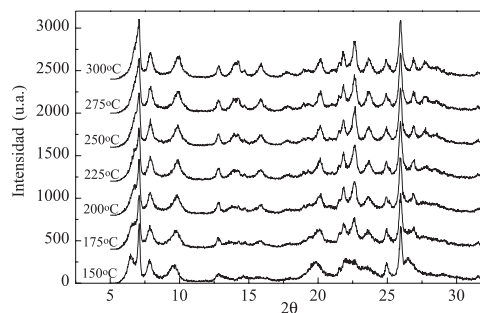


Figura 2. Difractograma de rayos-X de la muestra PM22-15 a diferentes temperaturas

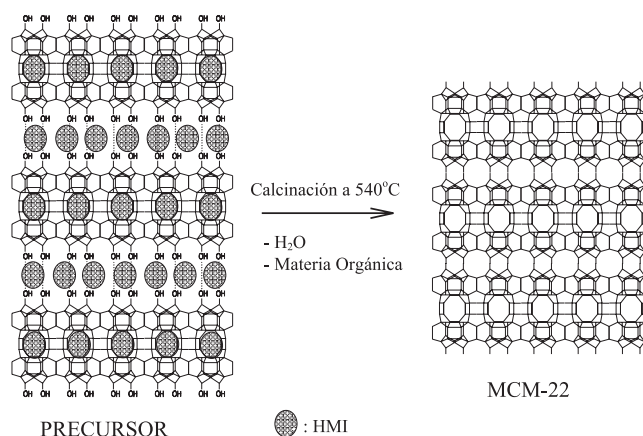


Figura 3. Esquema de condensación de las láminas del precursor formando así la MCM-22

calcinación esta materia orgánica es eliminada y tiene lugar una condensación de silanoles entre las láminas, con eliminación de agua, formando así una estructura tridimensional con dos sistemas de poros independientes: uno definido por canales de diez miembros sinusoidales y otro formado por supercavidades con diámetro interno de 7 Å.

La Figura 4 ilustra los difractogramas de los precursores con diferente relación Si/Al: PM22-15, -25, -50 y -100. Se observa que las intensidades de las bandas asignadas como (001) y (002) aumentan para materiales con mayor relación Si/Al, debido a que su cristalinidad aumenta con el aumento de la relación Si/Al.

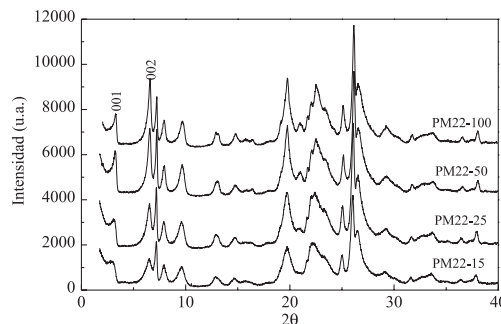


Figura 4. Difractogramas de rayos-X de las muestras PM22-15, -25, -50 y -100

Las curvas del análisis termogravimétrico y termogravimétrico obtenidas para la muestra PM22-15 están representadas en la Figura

5a. Se observa una pérdida inicial de 2,34% en peso hasta ~200 °C que se asocia a la pérdida de agua de hidratación. Entre 200 y 480 °C se observa una pérdida de 8,62% asociada a la pérdida de materia orgánica y agua procedente de la condensación de silanoles. Entre esas temperaturas se observan dos picos endotérmicos (362 °C y 417 °C) y un hombro entre 200 y 340 °C, indicando diferentes formas de asociación de la materia orgánica con el material. A partir de 480 hasta 740 °C se observa una pérdida de 7,37% y un pico endotérmico a 570 °C asociado a materia orgánica residual.

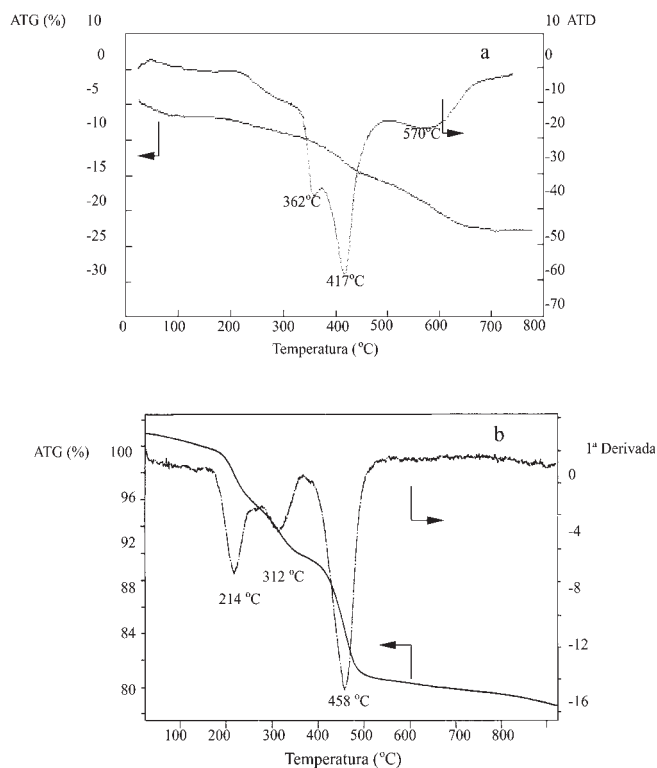


Figura 5. (a) Curvas de la análisis termogravimétrico (ATG) y termogravimétrico (ATD) para la muestra PM22-15. (b) Curvas de la análisis termogravimétrico y termogravimétrico para la muestra PM22-15

La materia orgánica (o template) utilizada para preparar el material PM22-15 fue la Hexametilimina (HMI). La HMI puede estar localizada en los canales sinusoidales (intralaminar) o en la región interlaminar¹⁵ y puede estar en la forma protonada o neutra.

Para obtener una mayor información sobre el proceso y asignar las pérdidas de peso, en las distintas temperaturas, a materia orgánica situada en los canales inter- o intralaminar del precursor, se realizó un análisis termogravimétrico y termogravimétrico seguido de un análisis por espectrometría de masas para la PM22-15 y la PM22-15 intercambiada con Na⁺ (que se supone que puede intercambiar completamente la materia orgánica protonada localizada en la región interlaminar). Se utilizó un ESA PERKIN-ELMER 7 Series Thermal Analysis Systems. La Figura 5b corresponde al espectro termogravimétrico para la muestra PM22-15 donde se observan principalmente tres picos endotérmicos: ~214, 312 y 458 °C. Hasta ~190 °C se observa una pérdida inicial de 1,186% asociada al agua; al primer pico (~214 °C) se asocia una pérdida de 4,561%; al segundo, 3,41%; y al último, 11,04%.

Comparando las Figura 5a y Figura 5b se observan diferencias que son supuestamente debidas a los diferentes equipos y condiciones utilizados. El análisis termogravimétrico de la Figura 5a se obtuvo en flujo de aire mientras que el de la Figura 5b se realizó en flujo de He.

La conexión en línea del aparato termogravimétrico con un espectrómetro de masas permite convertir los resultados del análisis termogravimétrico en tiempos de desorción en lugar de temperatura, como se ilustra en la Figura 6, obteniéndose el espectro de masas para cada pico de desorción.

En la Figura 6 se observan 4 picos que se denominaron I, II, III y IV. Los respectivos espectros de masas se encuentran representados en la Figura 7.

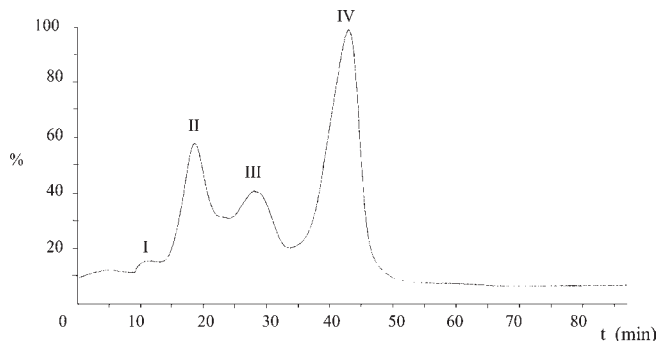


Figura 6. Curvas de análisis termogravimétrico relativa a tiempos de desorción

Se identifica el pico número I como H₂O (masa 18), lo que confirma que la primera pérdida de peso ~1,2% que ocurre hasta ~190°C es de H₂O de hidratación. Los picos denominados como II y III presentan un espectro de masas similar al correspondiente a la HMI (masas 30, 43, 56, 70 y 99), confirmando que la segunda y tercera pérdidas de peso deben ser asignadas a la eliminación de la HMI (con agua) aunque no se puede diferenciar si están en forma protonada o neutra. La Figura 8 representa una propuesta de fragmentación para la HMI donde se explican las bandas que aparecen en el espectro de masas. El último pico IV, presenta un particular espectro de masas de difícil interpretación, aunque probablemente sea debido a que la HMI interacciona entre sí y se descompone térmicamente dando lugar a una mezcla de compuestos.

Los picos II y III son asignados a la HMI interlaminar, pues se desorben a temperaturas relativamente bajas. Además, al mismo tiempo tiene lugar una pérdida de agua correspondiente a la condensación de silanoles que están en la región interlaminar. El pico IV por estar en una región de temperaturas altas (400 - 500 °C) es asignado a la HMI intralaminar, donde la molécula estaría atrapada en el canal y sólo podría ser desorbida por descomposición. Por ese motivo no se observa un espectro de masas claro como en los casos anteriores.

En la muestra PM22-15 intercambiada con Na⁺ se observa una disminución de intensidad en el pico número II de 4,56% frente a 1,883% (Figura 9), siendo el resto de los picos muy similares a la muestra original. Según esos resultados y considerando las temperaturas a las que se producen las pérdidas de peso, se propone que el pico II corresponda a la HMI protonada que está muy accesible en la región interlaminar, donde gran parte de la misma es susceptible de ser intercambiada por Na⁺. El pico III se asignaría a la HMI neutra situada en la región interlaminar. Por otro lado, teniendo en cuenta que entre 200 y 300 °C se produce el colapso de las láminas con formación de las supercavidades, la curva obtenida podría explicarse suponiendo un colapso parcial en este rango de temperaturas: el pico II correspondería a HMI interlaminar en el precursor mientras que el pico III se asignaría a HMI en el interior de las supercavidades formadas al colapsar la estructura. En una segunda hipótesis podemos considerar que el precursor está formado inicialmente por una mezcla de compuesto laminar y MCM-22 ya colapsada¹⁶ y la asignación de los picos sería la misma.

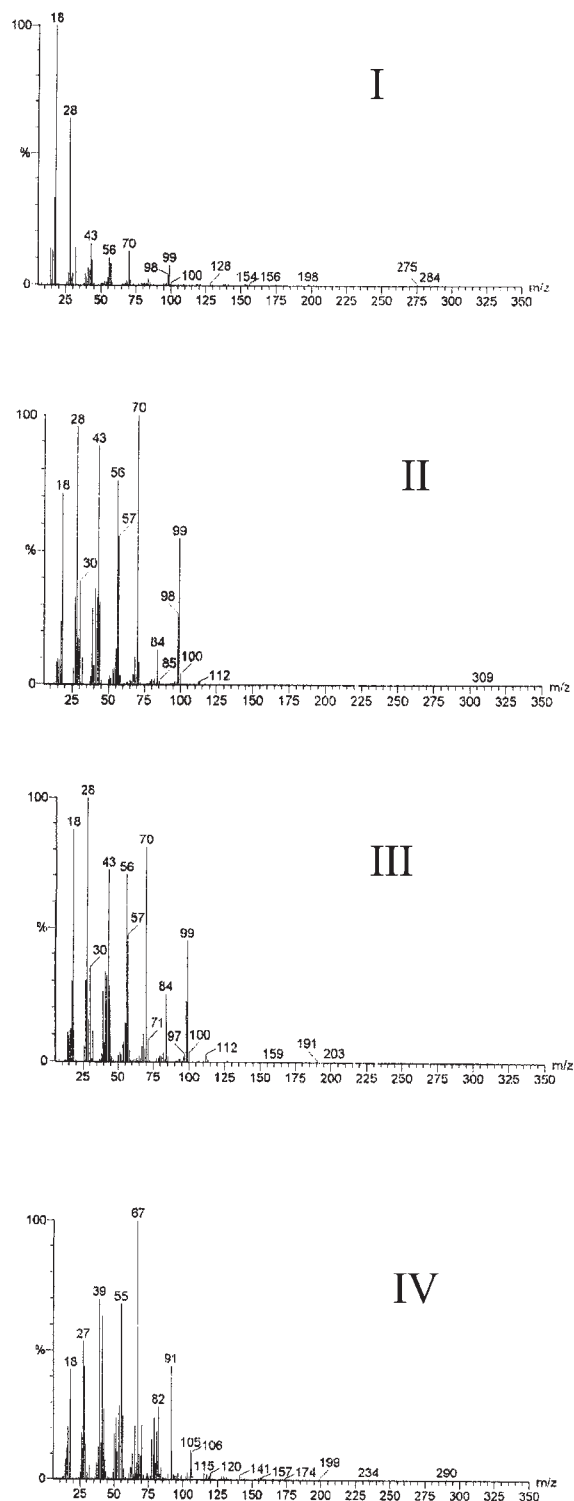


Figura 7. Espectros de masas obtenidos para los picos asignados en la Figura 6

Finalmente, el cuarto pico estaría compuesto por ambas HMI, protonada y no protonada, atrapadas dentro del canal de 10MR, las cuales sólo consiguen difundir al exterior previa fragmentación.

MCM-22

Los precursores laminares preparados tal y como se ha descrito y caracterizados anteriormente fueron calcinados a 580 °C formando

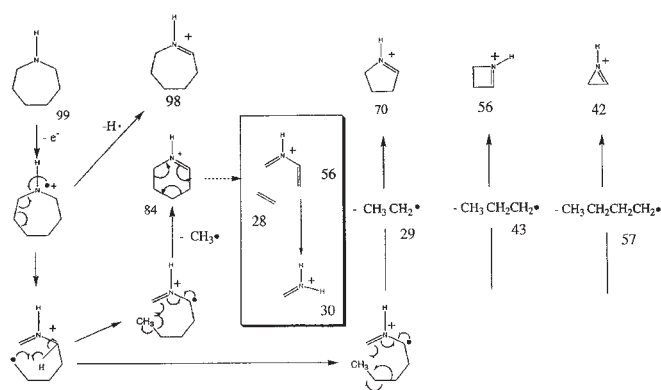


Figura 8. Esquema de fragmentación propuesta para la HMI

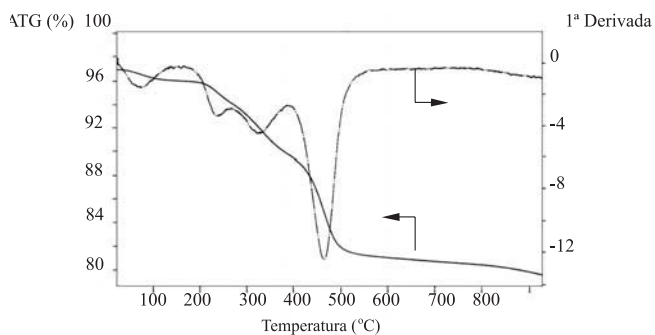


Figura 9. Curvas del análisis termogravimétrico y termo-diferencial para la muestra PM22-15 intercambiada con Na⁺

así el material MCM-22.

Los materiales preparados con diferentes relaciones Si/Al: 15, 25, 50, 100 y ∞; fueron respectivamente denominados: M22-15, M22-25, M22-50, M22-100 y M22-∞.

Los análisis químicos de las muestras M22 dieron los mismos resultados presentados para los precursores PM22 respectivos.

En la Figura 10 se presentan los difractogramas de las muestras M22-15 y M22-50, observándose que con el aumento de la relación Si/Al aumenta la definición de las bandas, indicando el aumento de la cristalinidad.

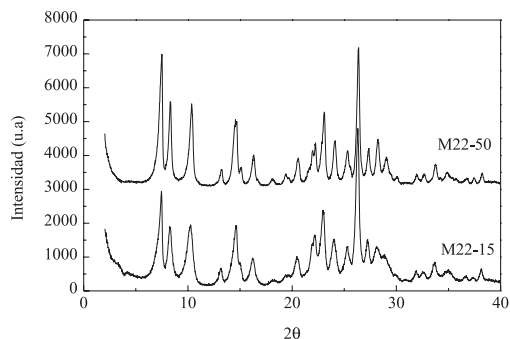


Figura 10. Difractogramas de rayos-X de las muestras M22-15 y M22-50

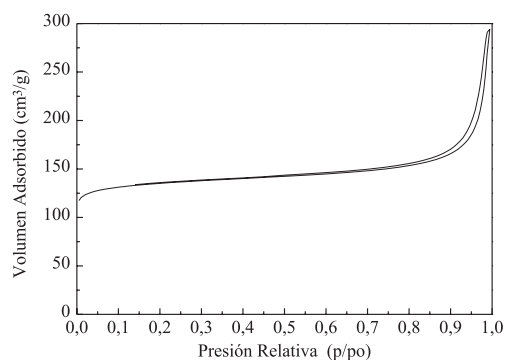
Una comparación entre la posición e intensidad de los picos de difracción correspondientes a la MCM-22 según la patente¹ y la obtenida en este trabajo se muestra en la Tabla 4. Se observa que el material sintetizado corresponde con el de la patente.

La isoterma de adsorción de N₂ para la muestra M22-50 es representada en la Figura 11. Se observa que para p/po bajos tiene lugar una gran adsorción de N₂, comportamiento típico de materiales

Tabla 4. Comparación de bandas de difracción de rayos-X entre la MCM-22 (Si/Al=15) (Patente) y M22-15

| MCM-22 | | | M22-15 | | |
|------------|-------|------------------|------------|--------|------------------|
| 2 θ | d (Å) | I/I ₀ | 2 θ | d (Å) | I/I ₀ |
| 2,80 | 31,55 | M | - | - | - |
| 4,02 | 21,98 | W | - | - | - |
| 7,10 | 12,45 | VS | 7,14 | 12,37 | VS |
| 7,95 | 11,12 | S | 7,93 | 11,14 | S |
| 10,00 | 8,85 | S | 10,025 | 8,81 | S |
| 12,90 | 6,86 | W | 12,860 | 6,878 | W |
| 14,34 | 6,18 | S | 14,36 | 6,16 | S |
| 14,72 | 6,02 | W | 14,735 | 6,007 | W |
| 15,90 | 5,57 | W-M | 15,96 | 5,54 | W-M |
| 17,81 | 4,98 | W | 17,77 | 4,98 | W |
| 19,08 | 4,65 | W | 19,01 | 4,66 | W |
| 20,20 | 4,40 | W-M | 20,29 | 4,37 | W-M |
| 20,91 | 4,25 | W | - | - | - |
| 21,59 | 4,12 | W-M | 21,575 | 4,11 | W-M |
| 21,92 | 4,06 | W | 21,88 | 4,058 | W |
| 22,67 | 3,92 | M | 22,76 | 3,90 | M |
| 23,70 | 3,75 | W | 23,745 | 3,74 | W |
| 25,01 | 3,56 | W | 24,97 | 3,56 | W |
| 26,00 | 3,43 | VS | 26,060 | 3,41 | VS |
| 26,96 | 3,31 | W | 26,98 | 3,30 | W |
| 27,75 | 3,21 | W | 27,88 | 3,19 | W |
| 28,52 | 3,13 | W | 28,705 | 3,10 | W |
| 29,01 | 3,08 | W | - | - | - |
| 29,71 | 3,01 | W | 29,69 | 3,006 | W |
| 31,61 | 2,830 | W | 31,56 | 2,83 | W |
| 32,21 | 2,779 | W | 32,33 | 2,767 | W |
| 33,35 | 2,687 | W | 33,485 | 2,674 | W |
| 34,61 | 2,592 | W | 34,485 | 2,5987 | W |

VS: 60 - 100; S: 40 - 60; M: 20 - 40; W: 0 - 20

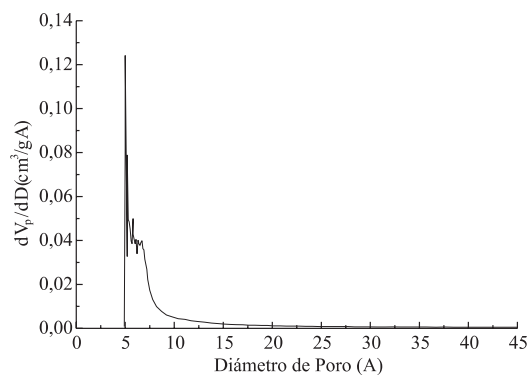
**Figura 11.** Isoterma de adsorción de N₂ para la muestra M22-50

microporosos. Para p/po más elevados ya se observa una pequeña histéresis indicando que el material también contiene mesoporos.

A partir de la isoterma, se calculan la superficie específica y el volumen de poro. La Tabla 5 muestra estos resultados para las diferentes muestras. La superficie específica BET (S_{BET}) es el área "total" del material calculada por el método BET, mientras que el área representativa de los microporos (S_{micro}) se calcula por el método *t*-plot. La diferencia entre ambas áreas corresponde a la contribución de la superficie "externa" (S_{ext}) que incluirá meso y macroporos. El volumen total (V_{total}) es el volumen adsorbido hasta p/po~0,99, mientras que el volumen de microporo (V_{micro}) se calcula por el método *t*-plot. El volumen representativo de los mesoporos (entre 17 y 300 Å) se calcula por el método BJH.

Se observa una superficie específica BET promedio de unos 450 m²/g, de los cuales un mínimo de 310 m²/g corresponden a la microporosidad. Se observa que con el aumento de la relación Si/Al tiene lugar un aumento de la microporosidad y disminución de la S_{ext} , debido al aumento de la cristalinidad y del tamaño de los cristales. El material M22-∞ fue sintetizado por otro método razón por lo cual su cristalinidad es menor.

En la Figura 12 se representa la distribución de tamaño de poro según la ecuación de Havarth-Kawazoe, obtenida a partir del análisis de adsorción de argón. Se observa una distribución de tamaño de poro centrada entre 5 - 7 Å. El poro de ~5 Å es atribuido al sistema de canales sinusoidales de 10MR y a las supercavidades con entrada de 10MR.

**Figura 12.** Distribución de tamaño de poro según la ecuación de Havarth-Kawazoe para el material M22

En las fotografías de microscopía electrónica de las muestras M22-15 y M22-50 (Figura 13) se puede observar que la morfología de los cristales es semejante a monedas, lo que indicaría un cierto hábito laminar: ejes **a** y **b** mucho mayores que **c**. El tamaño promedio de los cristales para la muestra M22-15 puede ser estimado alrededor de 0,3 - 0,5 μm de diámetro, siendo el grosor de estas láminas mucho menor variando entre 0,03 - 0,05 μm. La muestra M22-50 presenta cristales mayores alrededor de 0,8 - 1 μm, de acuerdo con la mayor

Tabla 5. Superficie específica y volumen de poro calculados para las muestras con diferentes relaciones Si/Al

| Muestra | S_{BET} (m ² /g) | S_{micro} (m ² /g) | S_{ext} (m ² /g) | V_{total} (cm ³ /g) | V_{micro} (cm ³ /g) | V_{BJH} (cm ³ /g) |
|---------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|---|---|---------------------------------------|
| M22-15 | 453 | 312 | 141 | 0,589905 | 0,155190 | 0,311989 |
| M22-25 | 448 | 339 | 109 | 0,528903 | 0,169119 | 0,208137 |
| M22-50 | 452 | 355 | 97 | 0,523984 | 0,177122 | 0,169253 |
| M22-100 | 455 | 378 | 77 | 0,551616 | 0,189095 | 0,110720 |
| M22-∞ | 303 | 195 | 108 | 0,628357 | 0,097196 | 0,302362 |

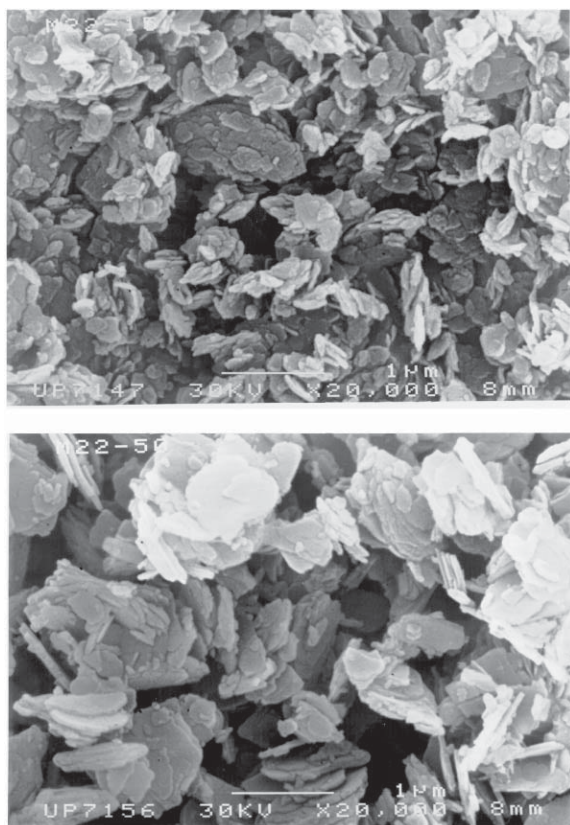


Figura 13. Fotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las muestras M22-15 (arriba) y M22-50 (abajo)

cristalinidad que presenta este material al comparar con la M22-15.

La acidez de los materiales fue evaluada por dos técnicas: espectroscopia infrarroja de muestras con piridina adsorbida y desorción de amoníaco a temperatura programada.

El espectro de infrarrojo en la zona de hidroxilos obtenido para las muestras M22-15 y M22-50 está representado en la Figura 14. Se observa que con la adsorción de piridina tiene lugar la desaparición de la banda a $\sim 3620\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a los grupos OH asociados a aluminio intrarreticular, indicando que todos los centros ácidos de la zeolita son accesibles. Sin embargo, las bandas asociadas a grupos silanoles (3747 cm^{-1}) varían poco de intensidad y ponen de manifiesto que se trata de centros con un carácter ácido muy débil.

En las dos muestras aparece una banda a $\sim 3747\text{ cm}^{-1}$ de silanoles externos y un hombro y/o banda a 3700 y 3500 cm^{-1} que corresponde a silanoles internos, siendo estas últimas más patentes al aumentar la relación Si/Al. Este tipo de bandas asociadas a silanoles internos pueden verse afectadas por la localización de éstos en la estructura. Así, teniendo en cuenta que en esta zeolita existen supercavidades delimitadas por anillos de 12 MR y canales de 10 MR, y considerando que este tipo de bandas aparecen en la zeolita Y a $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ y en la ZSM-5 centradas en $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ ¹⁶⁻¹⁸, la banda que aparece a mayor frecuencia de vibración podría corresponder a los silanoles en defectos producidos en las supercavidades, mientras que los que aparecen a $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ se asignarían a defectos en los canales de 10 MR similares a los de ZSM-5. Al disminuir el contenido en aluminio de las muestras la cantidad de silanoles externos decrece, aumentando la de silanoles internos.

La Figura 15 presenta el espectro infrarrojo en la zona de 1750 a 1350 cm^{-1} para la muestra M22-15 después de la adsorción de piridina y sucesivos calentamientos a 250 , 350 y $400\text{ }^\circ\text{C}$. Se observa acidez Lewis (1622 y 1454 cm^{-1}) y acidez Brönsted (1548 y 1639 cm^{-1}).

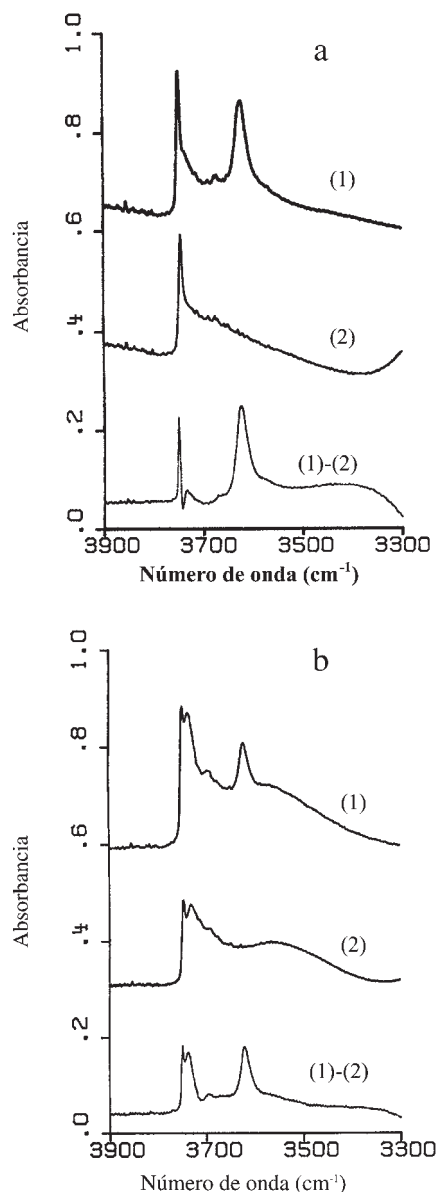


Figura 14. Espectro de infrarrojo obtenido en la zona de hidroxilos para las muestras M22-15 (a) y M22-50 (b), donde: (1) espectro registrado después de tratar la muestra a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y a vacío y (2) después de adsorber piridina y desorberla a $250\text{ }^\circ\text{C}$

La Tabla 6 presenta las cantidades de piridina adsorbida en los centros Lewis y Brönsted a diferentes temperaturas para las muestras M22-15 y M22-50. Se observa claramente que la muestra M22-15 posee más acidez Brönsted y Lewis, lo que era de esperar por su mayor cantidad de aluminio.

Por otro lado, la cantidad de amoníaco adsorbido está relacionada con el número de centros ácidos del material (Lewis y Brönsted). El amoníaco posee un diámetro cinético (Lennard - Jones) de $\sim 2,6\text{ \AA}$, por eso no tiene dificultad en difundir a través los poros formados por los anillos de 10 miembros.

Las curvas de desorción temoprogramada de NH_3 para las muestras M22-15 y M22-50 están representadas en la Figura 16. La cantidad de aluminio en el material está directamente relacionada con la acidez, y por lo tanto con la cantidad de NH_3 desorbida. La relación entre las cantidades desorbidas es $29,85/10,55 = 2,83$, indicando que la muestra M22-15 posee 2,83 veces más centros ácidos totales que la M22-50.

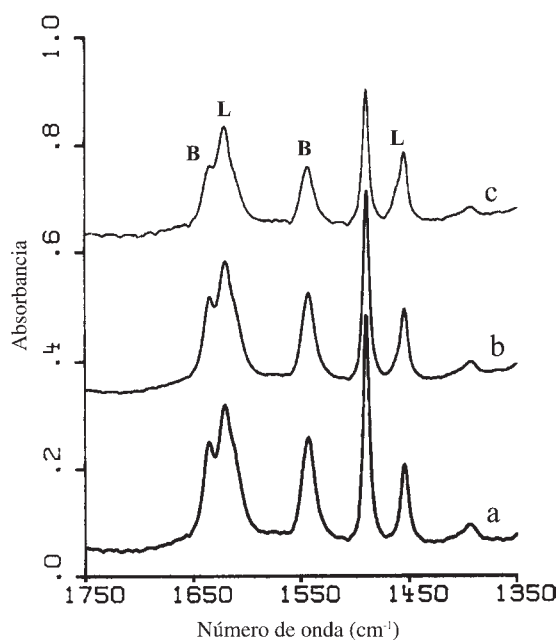


Figura 15. Espectro de infrarrojo de la muestra M22-15 después de adsorber piridina y desorberla a (a) 250 °C, (b) 350 °C y (c) 400 °C

Tabla 6. Cantidades de piridina adsorbida (mmol/g muestra) en los centros ácidos Lewis y Brønsted a diferentes temperaturas para las muestras M22-15 y M22-50

| | 250 °C | | 350 °C | | 400 °C | |
|--------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|
| | Lewis | Brønsted | Lewis | Brønsted | Lewis | Brønsted |
| M22-15 | 22,6 | 55,6 | 20,2 | 48,3 | 20,2 | 32,6 |
| M22-50 | 15,6 | 25,4 | 15,0 | 15,7 | 9,2 | 7,5 |

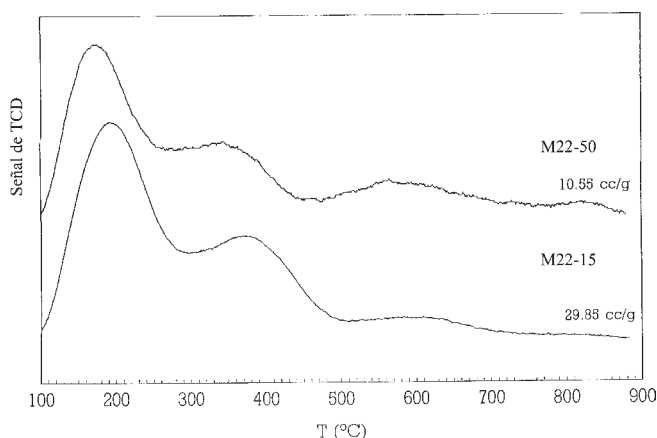


Figura 16. Curvas de desorción de amoníaco a temperatura programada para las muestras M22-15 y M22-50

CONCLUSIÓN

El precursor laminar de la MCM-22 es identificado por su difractograma de rayos X característico, donde se observan las bandas asignadas como 001 y 002 correspondientes a un compuesto laminar. Además, sus bandas de difracción son en general más anchas que las del material calcinado (MCM-22). El precursor posee aproximadamente 20% de materia orgánica (HMI) que está distribuida entre la región interlaminar y los canales de 10MR sinusoidales. Se puede decir que la HMI que está en los canales de 10MR está atrapada y sólo puede ser eliminada por descomposición de la misma por tratamientos a temperaturas elevadas. La HMI interlaminar puede ser intercambiada al menos parcialmente por otras moléculas y/o cationes.

El material M22 se obtiene por la calcinación de su precursor PM22 y es identificado por su difractograma de rayos X característico. Se observa un aumento de la cristalinidad con el aumento de la relación Si/Al, en consecuencia, también aumenta el tamaño de los cristales. El material posee un área promedio de 450 m²/g, de los cuales un mínimo de 310 m²/g son debidos a microporosidad, con tamaños de poros entre 5-7 Å. Los materiales presentan acidez Brønsted y Lewis, siendo mayor la cantidad de centros ácidos para las muestras con menor relación Si/Al.

REFERENCIAS

- Rubin, M. K.; Chu, P.; *US pat.* 4954325 1990.
- Leonowicz, M. E.; Lawton, J. A.; Lawton, S. L.; Rubin, M. K.; *Science* **1994**, 264, 1910.
- Milini, R.; Perego, G.; Parker Jr., W. O.; Bellusi, G.; Carluccio, L.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1995**, 4, 221.
- Kresge, C. T.; Roth, W. L.; Simons, K. G.; Vartuli, J. C.; *Word pat.* WO92/11934 1992.
- Pergher, S. B. C.; *Tese de Doutorado*, Universidad Politécnica de Valencia, España, 1997.
- Corma, A.; Fornés, V.; Guil, J. M.; Martínez-Triguero, J.; Pergher, S. B. C.; Maessen, Th. L. M.; Buglass, J. G.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 38, 301.
- Corma, A.; Fornés, V.; Martínez-Triguero, J.; Pergher, S. B. C.; *J. Catal.* **1999**, 186, 57.
- Corma, A.; Fornés, V.; Pergher, S. B. C.; Maessen, Th. L. M.; Buglass, J. G.; *Nature* **1998**, 396, 353.
- Pergher, S. B. C.; Corma, A.; Fornés, V.; *XVIII Simpósio Iberoamericano de Catálisis*, Porlamar - Isla Margarita, Venezuela, 2002.
- Corma, A.; Corell, C.; Pérez-Pariente, J.; *Zeolites* **1995**, 15, 2.
- Corma, A.; Corell, C.; Fornés, V.; Kolodziejewski, W.; Pérez-Pariente, J.; *Zeolites* **1995**, 15, 576.
- Cambor, M. A.; Corell, C.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Nicolopoulos, S.; González-Calbet, J. M.; Vallet-Regí, M.; *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2415.
- Cambor, M. A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Corell, C.; Corma, A.; *Pat. Española* P9501553 1995.
- Gallego, M. R. Em *La Difracción de los Rayos X*; Alhambra: Madrid, 1982.
- Lawton, S. L.; Fung, A. S.; Kennedy, G. J.; Alemany, L. B.; Chang, C. D.; Hatzikos, G. H.; Lissy, D. N.; Rubin, M. K.; Timken, H. K. C.; Steuermagel, S.; Woessner, D. E.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3788.
- Lohse, U.; Löffler, E.; Hunger, M.; Stöcker, J.; Patzelová, V.; *Zeolites* **1987**, 7, 11.
- Jacobs, P. A.; Uytterhoeven, J. B.; *J. Catal.* **1972**, 22, 193.
- Woolery, G. L.; Alemany, L. B.; Dessau, R. M.; Chester, A. W.; *Zeolites* **1986**, 6, 14.