



**Universitat de les
Illes Balears**

Facultat de Ciències

Memòria del Treball de Fi de Grau

Diseño e investigación de centros alcalinos en chabazitas

Clara Oliver Duran

Grau de Química

Any acadèmic 2013-14

DNI de l'alumne: 78219924Y

Treball tutelat per Montserrat Rodríguez Delgado
Departament de Química



S'autoritza la Universitat a incloure el meu treball en el Repositori Institucional per a la seva consulta en accés obert i difusió en línea, amb finalitats exclusivament acadèmiques i d'investigació

Paraules clau del treball:

Chabazita, complejos de adsorción, energía de interacción, interacción sólido-gas, termodinámica de adsorción, zeolitas

Resumen

Se prepararon dos zeolitas pertenecientes al tipo estructural CHA con distinta relación Si:Al: chabazita (Si:Al = 2.6:1) y SSZ-13 (Si:Al = 20:1). El método de síntesis utilizado así como el posterior intercambio iónico, permitió obtener las zeolitas alcalinas Na-CHA, Li-CHA y Na-SSZ-13, que fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X.

Mediante espectroscopía infrarroja, tanto a 77 K como a temperatura variable, se estudiaron los complejos de coordinación formados al adsorber monóxido de carbono sobre las tres zeolitas obtenidas. En la zeolita Na-CHA (Si:Al = 2.6:1) se observó la formación de dos tipos de especies adsorbidas: complejos con CO puente, $\text{Na}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{Na}^+$, formados en sitios catiónicos duales y caracterizados por una frecuencia de vibración $\nu_{\text{CO}} = 2155 \text{ cm}^{-1}$ y una entalpía de formación de $-31.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, y complejos en los que la molécula de CO adsorbida interacciona simultáneamente con más de dos cationes; estos últimos presentan una frecuencia de vibración característica del modo de tensión C–O de 2163 cm^{-1} .

El monóxido de carbono adsorbido en la zeolita Na-SSZ-13 (Si:Al = 20:1) forma mayoritariamente complejos del tipo monocarbonilo monodentado, $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$, en los que la molécula de CO interacciona con un único catión Na^+ . Este tipo de complejos dan una banda de absorción IR a 2175 cm^{-1} y su entalpía estándar de formación tiene el valor de $-25.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

En la zeolita Li-CHA, cuando la dosis de CO es pequeña, éste se adsorbe formando complejos monocarbonilo monodentados, $\text{Li}^+\cdots\text{CO}$, caracterizados por una banda de absorción en el espectro IR a 2184 cm^{-1} y una entalpía estándar de formación de $-47.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Al aumentar la dosis de CO (a 77 K) se observa un desplazamiento batocrómico gradual de la banda de tensión ν_{CO} , probablemente debido a la formación progresiva de especies dicarbonílicas $\text{Li}^+(\text{CO})_2$.

Abstract

Following appropriate synthesis methods and ion exchange procedures, the zeolites Li-CHA and Na-CHA, both of them having a Si:Al ratio of 2.6:1 were prepared, as well as a zeolite sample Na-SSZ-13 (Si:Al = 20:1) also belonging in the CHA structure group. They were all characterized by powder X-ray diffraction.

IR spectroscopy, both at 77 K and at a variable temperature, was used to investigate the adsorption complexes formed upon dosing the zeolite samples with CO. In Na-CHA, two types of such complexes were observed; bridged CO species, $\text{Na}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{Na}^+$, formed on dual cation sites and characterized by a C–O stretching IR absorption band at 2155 cm^{-1} and a standard enthalpy of formation, ΔH^0 , of $-31.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, and adsorption complexes where the CO molecule interacts simultaneously with more than two Na^+ ions, characterized by $\nu_{\text{CO}} = 2163 \text{ cm}^{-1}$.

When adsorbed in Na-SSZ-13, CO forms (mainly) $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$ monocarbonyls, which give the characteristic IR absorption band at 2175 cm^{-1} ; the corresponding standard adsorption enthalpy resulted to be $-25.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, as determined by variable temperature IR spectroscopy.

At a low dose, CO is adsorbed in Li-CHA (Si:Al = 2.6:1) forming only $\text{Li}^+\cdots\text{CO}$ complexes, which show their characteristic IR absorption band (C–O stretching mode) at 2184 cm^{-1} ; the corresponding value of ΔH^0 resulted to be $-47.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. However, for larger doses of CO this band shifts gradually to lower wavenumber values, suggesting a build-up of dicarbonyl species, $\text{Li}^+(\text{CO})_2$.

Índice

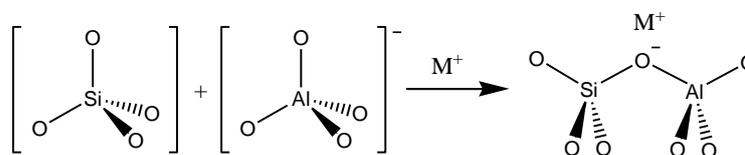
1. Introducción	5
1.1. Zeolitas: aspectos generales	5
1.2. Estructura de las zeolitas tipo CHA	6
1.3. Antecedentes	7
1.4. Objetivos	8
2. Materiales y métodos	9
2.1. Técnicas experimentales	9
2.1.1. Difracción de rayos X	9
2.1.2. Espectroscopía infrarroja de superficies	10
2.1.2.1. Aspectos generales	10
2.1.2.2. Espectroscopía infrarroja a temperatura variable	10
2.1.2.3. El CO como sonda molecular	13
2.2. Método experimental	14
2.2.1. Difracción de rayos X	14
2.2.2. Espectroscopía infrarroja a 77 K y a temperatura variable	15
3. Resultados y discusión	17
3.1. Preparación y caracterización cristalográfica	17
3.1.1. Síntesis	17
3.1.2. Intercambio iónico	18
3.1.3. Caracterización cristalográfica	18
3.2. Espectroscopía IR de CO adsorbido en las zeolitas Na-CHA y Na-SSZ-13	20
3.2.1. Resultados	20
3.2.2. Discusión	23
3.3. Espectroscopía IR de CO adsorbido en la zeolita Li-CHA	25
3.3.1. Resultados	25
3.3.2. Discusión	27
4. Conclusiones	29
5. Bibliografía	31

1. Introducción

1.1. Zeolitas: aspectos generales

Las zeolitas son sólidos inorgánicos cuya fórmula general es $M^{n+}_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^{x-} \cdot z(H_2O)$ donde el valor de y es siempre igual o mayor que x . Pertenecen al grupo de los aluminosilicatos tridimensionales en los cuales el esqueleto estructural está formado por unidades tetraédricas TO_4 que comparten todos sus vértices, donde T es un átomo de silicio o un átomo de aluminio (esquema 1.1). La relación Si/Al puede tomar valores desde 1, como es el caso de la sodalita, hasta infinito, como ocurre en la silicalita.

La sustitución de un átomo de silicio por un átomo de aluminio deja una carga negativa descompensada que se neutraliza localmente con un catión extrarreticular, que se sitúa en el interior de los canales o cavidades de la estructura¹. Generalmente estos cationes son monovalentes (metales alcalinos, H^+ , NH_4^+ ...) o divalentes (alcalinotérreos) y al no formar parte del esqueleto estructural, en condiciones adecuadas, son intercambiables². Esta característica permite que las zeolitas sean excelentes intercambiadores iónicos.



Esquema 1.1

La estructura de las zeolitas es independiente de los cationes extrarreticulares que presente, pero no así sus propiedades. Por ejemplo, los cationes extrarreticulares distintos del protón generan campos eléctricos fuertes y pueden aceptar densidad electrónica, actuando como centros ácidos de Lewis. Es posible modular dichos campos eléctricos internos seleccionando los cationes de intercambio y el tipo estructural de la zeolita^{3,4}, lo cual es de gran interés para la aplicación de las zeolitas en distintos campos, como la separación de gases. Por otra parte, los grupos Si(OH)Al presentes en las formas protónicas, proporcionan a las zeolitas acidez de Brønsted, lo que las convierte en ideales catalizadores ácidos industriales⁵.

Una característica de las zeolitas es que cristalizan dando lugar a poros ordenados, que tienen forma y tamaño regular⁶. Estos poros presentan un tamaño lo suficientemente grande como para que, además de los cationes extrarreticulares, puedan alojar moléculas de gas. Siendo así, modulando la relación Si/Al y los cationes necesarios para contrarrestar el exceso de carga negativa de la red, será posible preparar zeolitas que tengan aplicaciones como catalizadores morfoselectivos e intercambiadores iónicos, además de como tamices moleculares en la separación y purificación de gases⁷⁻⁹.

1.2. Estructura de las zeolitas tipo CHA

Las dos zeolitas estudiadas en este trabajo de fin de grado, chabazita y SSZ-13, pertenecen al tipo estructural CHA; únicamente difieren en la relación Si/Al de la red, baja para la chabazita y elevada en el caso de la SSZ-13. La estructura tipo CHA presenta un sistema de canales tridimensional y cristaliza en el sistema triclinico, perteneciendo al grupo espacial R-3m. Tiene dos tipos de subunidades estructurales, denominadas sbus (*secondary building units*), en las que se basa la construcción de la estructura, que son la sbus 4 (figura 1.1a) y la sbus 6 (figura 1.1b). Estas sbus se agrupan formando las unidades de construcción d6r y cha (figuras 1.1c,d).

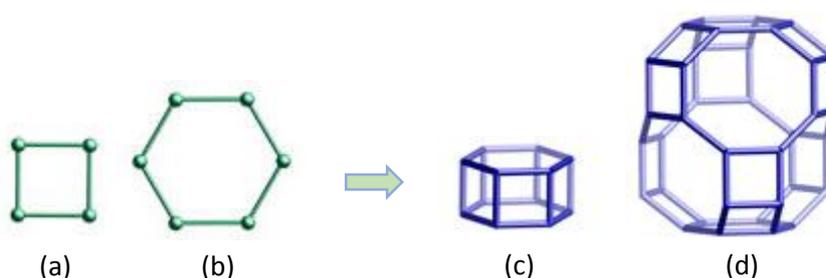


Figura 1.1. Estructura tipo CHA. Subunidades estructurales 4 (a) y 6 (b). Unidades de construcción d6r (c) y cha (d). Se han omitido los átomos de oxígeno.

Las unidades d6r se disponen en capas siguiendo la secuencia ABC-ABC. Por otra parte, la unidad de construcción cha comprende seis anillos de 8 miembros, con una sección transversal de $3.8 \times 3.8 \text{ \AA}$ cada uno (figura 1.2a), y una supercavidad central elipsoidal de $6.7 \times 10 \text{ \AA}$. Según cálculos teóricos referidos a la estructura ideal¹⁰, el diámetro máximo de una molécula que puede difundir a través de la estructura es de 3.72 \AA , mientras que el mayor diámetro de una molécula que puede alojarse en la estructura es de 7.37 \AA . Siendo así, las zeolitas pertenecientes al tipo estructural CHA se incluyen dentro del grupo de zeolitas que tienen poros pequeños.

A partir de las unidades de construcción se constituye la red tridimensional de canales propia del tipo CHA que se representa en la figura 1.2b. Los parámetros de red de la estructura cristalina son: $a=13.675 \text{ \AA}$, $b=13.675 \text{ \AA}$ y $c=14.767 \text{ \AA}$.

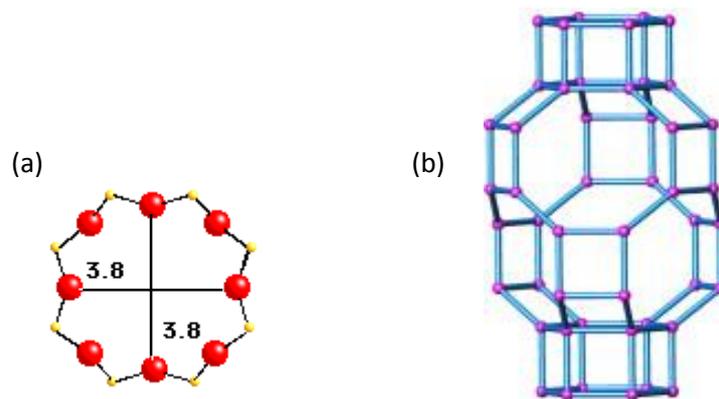


Figura 1.2. (a) Vista transversal de los canales de 8 miembros (perpendicular a la dirección [001]) en la estructura tipo CHA. (b) Representación de la red cristalina del tipo estructural CHA.

1.3. Antecedentes

El estudio de las interacciones sólido-gas en zeolitas y materiales porosos afines, constituye la base de buena parte de la aplicación de los mismos en distintas áreas de la industria, tanto en los procesos relativos a purificación y separación de gases como en procesos de catálisis.

En relación con la separación de gases, las zeolitas permiten la adsorción diferencial de los mismos gracias a la distinta intensidad de la interacción entre ellas y los gases en cuestión¹¹. Esta interacción tiene lugar, mayoritariamente, entre los cationes extrarreticulares y las moléculas de gas adsorbidas y, en menor medida, entre el gas y los átomos de oxígeno de la estructura zeolítica¹². Cabe destacar, que las moléculas de gas pueden interaccionar con un único catión extrarreticular (sitio monocatiónico) o con dos o más cationes simultáneamente (sitios catiónicos duales o múltiples)^{13,14}. Se conocen con cierto detalle los factores que determinan la intensidad y naturaleza de esta interacción: (i) naturaleza y carga del catión, (ii) entorno y tipo de coordinación con los átomos próximos del esqueleto reticular y (iii) relación Si:Al de la zeolita considerada. No obstante, la contribución relativa que tiene cada uno de estos factores en la energía de interacción sólido-gas, que varía según el material y el gas considerados, es todavía objeto de investigación. Estudios que ahondasen en la naturaleza e intensidad de la interacción sólido-gas establecida en casos específicos, permitirían una mejora sustancial en el desarrollo de las zeolitas, y de materiales porosos afines; optimizando su uso en las aplicaciones antes mencionadas.

En el caso de la chabazita, estudiada en este trabajo, cabe señalar que la adsorción de gases, tales como el CO₂, N₂ y CH₄, en la misma viene siendo estudiada durante los últimos años¹⁵⁻¹⁸, debido a sus prometedoras propiedades en los campos de purificación del gas natural y de la captura del CO₂ emitido en los gases de combustión de las centrales térmicas, que usan combustibles fósiles para la producción de energía eléctrica. Además, la chabazita representa un buen sistema modelo para la investigación de zeolitas de tamaño de poro pequeño.

Por otra parte, el monóxido de carbono es un gas contaminante concurrente en varios procesos industriales, debido a su presencia bien en materias primas o en gases residuales. Por esta razón, un mayor conocimiento de la interacción establecida entre este gas y las zeolitas podría ayudar al diseño de dispositivos de eliminación del CO más eficientes. Asimismo, el monóxido de carbono se usa habitualmente como molécula sonda en espectroscopía infrarroja para la caracterización de zeolitas^{14,19,20}, pero todavía no se conocen en detalle los mecanismos de adsorción en zeolitas con baja relación Si/Al, donde suelen existir interacciones múltiples entre la molécula adsorbida y los centros de adsorción.

Por lo que se refiere a los procesos catalíticos, se sabe que los principales centros activos de las zeolitas que pueden hacer posible la activación de moléculas sorbidas están formados por cationes extrarreticulares y por los átomos más próximos del esqueleto reticular que, en su conjunto, constituyen sitios catiónicos. Se sabe también que, en términos generales, la naturaleza química y carga del catión, su geometría de coordinación con los átomos reticulares vecinos (que a su vez depende de la topología) y la relación Si:Al de la zeolita considerada son factores determinantes de la activación de moléculas sorbidas²¹⁻²³; pero los detalles específicos de la interacción sólido-gas, que dependen específicamente de la molécula de que se trate, suelen ser más sutiles; y estos detalles pueden tener una importancia capital en los mecanismos de activación. Por ello, un estudio preciso de la naturaleza de los sitios catiónicos en las zeolitas permitiría alcanzar avances significativos en aplicaciones catalíticas.

1.4. Objetivos

Teniendo en cuenta lo descrito en la sección anterior, los objetivos del presente trabajo son los enumerados a continuación:

1. Sintetizar dos zeolitas tipo CHA con diferentes proporciones Si:Al, chabazita con una relación Si:Al = 2.6:1 y SSZ-13 con una relación 20:1.
2. Preparar, mediante intercambio iónico, zeolitas con distinto catión alcalino extrarreticular a partir de las muestras sintetizadas.
3. Caracterizar cristalográficamente las muestras obtenidas mediante difracción de rayos X.
4. Estudiar la naturaleza y disposición de las especies catiónicas presentes en las zeolitas preparadas. Con tal objetivo, se utilizará la espectroscopía infrarroja de una molécula sonda como es el monóxido de carbono (CO) tanto a la temperatura del nitrógeno líquido (≈ 77 K) como a temperatura variable. Mediante este estudio, se pretende determinar la variación de las magnitudes termodinámicas correspondientes: entalpía y entropía estándar de adsorción.
5. Comparar las interacciones con el CO de las distintas zeolitas, analizando la influencia tanto de la relación Si:Al como de la naturaleza del catión alcalino extrarreticular.

2. Materiales y métodos

2.1. Técnicas experimentales

Para alcanzar los objetivos anteriormente indicados se ha hecho uso de dos técnicas experimentales: la difracción de rayos X y la espectroscopía infrarroja de superficies, tanto a temperatura constante (77 K) como a temperatura variable. En este apartado se presentarán los conceptos generales de la difracción de rayos X y se explicará en detalle la espectroscopía IR de superficies, que constituye la parte fundamental de los estudios hechos.

2.1.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica habitual para la caracterización de materiales cristalinos ya que cada compuesto presenta un patrón de difracción de rayos X característico. En sólidos cristalinos, el fenómeno de difracción de rayos X se rige por la **ley de Bragg**²⁴:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (1)$$

donde n es un número entero que corresponde al orden de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es el espaciado interplanar de la familia de planos considerados, hkl son los índices de Miller de la línea de difracción y θ es el ángulo de incidencia de la radiación sobre la muestra.

El difractómetro registra la intensidad del haz difractado a distintos ángulos de difracción (2θ) los cuales son el doble del ángulo de incidencia de la radiación (θ) debido a que el detector rota dos veces más rápido que la propia muestra. Una vez obtenido el difractograma, en el que se representa la intensidad del haz difractado frente a 2θ , y conociendo la longitud de onda de la radiación utilizada (λ), es posible determinar el valor de los espaciados interplanares (d) y a partir de éstos determinar el tipo de simetría cristalina, así como los parámetros de red.

Además, en la caracterización de las zeolitas en particular esta técnica permite:

- i. Identificar la muestra obtenida mediante la comparación de su difractograma con los presentes en la bibliografía.
- ii. Determinar la pureza cristalina, proporcionando información acerca de si la muestra en estudio es monofásica o si coexisten más de una fase cristalina.
- iii. Determinar el contenido de aluminio en posiciones de la red, gracias al desplazamiento de los espaciados interplanares que refleja la variación del volumen de la celda unidad que se produce cuando parte del silicio es substituido por otro elemento²⁵.

2.1.2. Espectroscopía infrarroja de superficies

2.1.2.1. Aspectos generales

La espectroscopía infrarroja (IR) de superficies es de amplia aplicación en el estudio de la superficie, tanto externa como interna, de sólidos porosos como las zeolitas²⁶. Esta técnica se basa en la adsorción de sondas moleculares sobre la superficie de un sólido y en el estudio de las modificaciones que, como consecuencia de la interacción adsorbente-adsorbato, se producen en los espectros de absorción IR, tanto de la sonda molecular respecto de la molécula libre (en fase gaseosa), como de los centros activos del sólido. Como consecuencia de esta interacción, las modificaciones más relevantes que pueden darse en el espectro vibracional de la molécula adsorbida son:

- i. Variación en el número de modos activos debido a un cambio de la simetría.
- ii. Cambios en las bandas de absorción IR características (variaciones en el número de ondas, así como en la intensidad y en el ancho de banda).

Además, al interaccionar la sonda molecular con el sólido en estudio, se suelen modificar las vibraciones de la red y de los grupos hidroxilo (en caso de existir) de la superficie del sólido. El estudio derivado de los espectros IR permite obtener gran cantidad de información sobre la superficie de la zeolita objeto de estudio, véase:

- i. Naturaleza y posición de los cationes extrarreticulares.
- ii. Poder de polarización de los cationes extrarreticulares.
- iii. Acidez de Brønsted, debida principalmente a los grupos hidroxilo presentes en la superficie.
- iv. Acidez de Lewis, correspondiente a las especies extrarreticulares y a defectos estructurales.

2.1.2.2. Espectroscopía infrarroja a temperatura variable

La espectroscopía infrarroja de especies adsorbidas a temperatura variable, denominada VTIR (*Variable Temperature Infrared Spectroscopy*)²⁷, constituye un método adecuado para el estudio termodinámico de las interacciones débiles establecidas entre un sólido y una especie adsorbida²⁸. Permite obtener valores de las magnitudes termodinámicas de adsorción, ΔH^0 y ΔS^0 , con una elevada precisión. El único requisito indispensable para poder aplicar dicha técnica es, bien la aparición de una banda de absorción IR característica debida al adsorbato, o bien la modificación de una banda de absorción IR ya existente del centro activo de adsorción. Si esto es así, el método VTIR es capaz de: (i) discriminar entre distintos tipos de centros de adsorción de un mismo adsorbente y (ii) proporcionar valores termodinámicos específicos de cada especie adsorbida.

La base del método VTIR es la ecuación de **van't Hoff**:

$$\left[\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2)$$

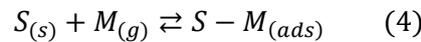
donde K_{eq} es la constante de equilibrio, en nuestro caso, del proceso de adsorción-desorción del gas por la zeolita, ΔH^0 es la entalpía estándar de adsorción, R es la constante de los gases ideales y T la temperatura. Si suponemos que ΔH^0 y ΔS^0 son independientes de la temperatura, la integración de la ecuación (2) da:

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3)$$

Como se observa en la expresión (3), la ecuación de van't Hoff integrada relaciona la constante de equilibrio con la entalpía y la entropía estándar de adsorción.

El pilar fundamental del método VTIR consiste en la determinación de la constante de equilibrio del proceso de adsorción a partir de la intensidad de una banda característica de absorción en el espectro IR y de la presión de equilibrio correspondiente. Cabe señalar que se asume que la intensidad de dicha banda de absorción es proporcional al grado de recubrimiento de la superficie por la especie adsorbida.

El proceso de adsorción sobre un único tipo de centro activo viene descrito por el equilibrio:



donde S representa a un centro de adsorción vacío y M es el adsorbato o molécula adsorbida. En un sistema ideal, la actividad de los centros ocupados viene dada por el recubrimiento, θ , y la actividad de los centros vacantes por el número total de centros activos menos los que estén ocupados, es decir, $(1-\theta)$, mientras que la actividad de las moléculas en fase gas se corresponde con el valor de la correspondiente presión de equilibrio, p . Si se asume que el proceso de adsorción se puede describir mediante el modelo de Langmuir, se obtiene la siguiente expresión:

$$\theta = \frac{N}{N_M} = \frac{K_{eq}p}{1 + K_{eq}p} \quad (5)$$

donde N es el número de moles de gas adsorbido a la presión p y N_M el número de moles de gas adsorbido cuando se alcanza la situación de recubrimiento completo, $\theta=1$.

Como ya se ha comentado, el método VTIR asume que la intensidad de la banda de absorción IR característica es proporcional a la cantidad adsorbida, es decir, asume la validez de la ley de Lambert-Beer, ecuación (6):

$$A = bN \quad (6)$$

donde b es una constante de proporcionalidad.

Siendo así, un recubrimiento completo corresponde a la intensidad máxima de la banda de absorción, A_M , de manera que combinando las expresiones (3), (5) y (6) se obtiene la siguiente expresión:

$$\theta = \frac{A}{A_M} = \frac{e^{\left[\frac{\Delta S^0}{R}\right]} e^{\left[-\frac{\Delta H^0}{RT}\right]} p}{1 + e^{\left[\frac{\Delta S^0}{R}\right]} e^{\left[-\frac{\Delta H^0}{RT}\right]} p} \quad (7)$$

La ecuación (7) describe la dependencia de la presión y la temperatura de la intensidad de la banda de absorción IR característica como una función de la entalpía, la entropía y la intensidad máxima. Según la situación que tenga lugar durante el proceso de adsorción, la expresión (7) se reducirá a las expresiones que se indican a continuación:

- i. Si las medidas experimentales abarcan un intervalo de recubrimiento suficientemente grande y se conocen tanto los valores de A_M como los de presión de equilibrio, se puede determinar el valor de recubrimiento θ . La expresión (7) queda de la siguiente forma:

$$\ln \frac{\theta}{(1 - \theta)p} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8)$$

Esta ecuación permite el cálculo de ambas magnitudes termodinámicas: ΔH^0 y ΔS^0 .

- ii. Si las medidas experimentales cubren un amplio intervalo de recubrimiento, se conocen los valores correspondientes de presión de equilibrio, pero se desconoce el valor exacto de la intensidad máxima, A_M , la expresión (7) se puede escribir de la siguiente forma:

$$\ln \frac{A}{(A_M - A)p} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (9)$$

Dicha expresión incluye A_M como un parámetro no lineal, así se puede determinar un valor aproximado de la intensidad máxima mediante un proceso iterativo. En el mismo, se va probando con valores ligeramente distintos de A_M hasta dar con el valor que propicie el mejor ajuste de la regresión lineal de la representación de los resultados experimentales usando la ecuación (9).

2.1.2.3. El CO como sonda molecular

La elección de una sonda molecular adecuada es un factor importante a considerar a la hora de llevar a cabo medidas de espectroscopía IR de superficie; dicha elección depende en gran medida del sistema en estudio. La molécula utilizada como sonda espectroscópica debe presentar unas características óptimas para cumplir con los requisitos que se indican:

1. Presentar una respuesta espectroscópica fácilmente detectable. Esta respuesta debe ser resultado de la interacción de la molécula sonda con la superficie del sólido y debería permitir discriminar entre centros activos de distinta naturaleza.
2. Debe asegurar una sensibilidad adecuada, lo que implica unos coeficientes de absorción molar de los modos de vibración característicos elevados. En el caso de estudios cuantitativos, estos coeficientes deben ser conocidos.
3. Ser sensible no únicamente al centro activo sino también a su entorno.
4. Permitir la medida con precisión de los desplazamientos de los máximos de absorción IR derivados de la interacción sólido-molécula sonda, lo que supone que estos desplazamientos sean mayores que la anchura intrínseca de la banda a considerar.
5. Mostrar una interacción con la superficie del material, a la temperatura y presión de trabajo, suficientemente débil para evitar alteraciones químicas del sólido en estudio.

Las sondas espectroscópicas de más amplio uso son el CO, CO₂, N₂, H₂ y piridina, entre otras. Éstas presentan bandas en el IR que se distinguen fácilmente de las del sólido que se pretende estudiar. Como es de esperar, ninguna de ellas satisface la totalidad de los requisitos presentados anteriormente, por esta razón, en numerosas ocasiones se hace uso de dos o más sondas moleculares para la completa caracterización de la superficie de un material. Cabe destacar, de entre las mencionadas, el monóxido de carbono, cuyas características lo convierten en una molécula sonda especialmente adecuada para el estudio de la superficie de muchos sólidos²⁹⁻³¹, entre los cuales se encuentran las zeolitas³²⁻³⁵.

Las características más importantes que hacen del CO una molécula sonda de uso habitual son las que se describen a continuación:

- i. Es una molécula de pequeño tamaño, con un diámetro de 0.376 nm, que facilita su acceso a los distintos centros activos del sólido.
- ii. Posee un momento dipolar permanente de 0.112 D que varía durante la vibración y hace activo el modo de tensión C–O en el IR ($\nu_{\text{CO}} = 2143 \text{ cm}^{-1}$).
- iii. Interacciona con los centros ácidos de Brønsted y de Lewis, lo que posibilita la caracterización y estudio de los mismos. Cabe señalar que si se quieren detectar centros ácidos de Brønsted mediante la adsorción de CO es necesario, normalmente, trabajar a temperaturas bajas (77 K)

para que la molécula de CO quede inmovilizada sobre los mismos. La interacción con los centros ácidos de Lewis generalmente es más fuerte que con los de Brønsted por lo que es posible detectarlos a temperatura ambiente.

La unión del monóxido de carbono a los centros ácidos de la superficie de sólidos activos se detecta por la aparición, en el espectro IR, de tantas bandas como familias de centros ácidos sean reconocidos por la molécula. El CO interactúa principalmente a través del átomo de carbono con los centros ácidos del sólido formando aductos del tipo $\text{OH}\cdots\text{CO}$ con centros ácidos de Brønsted y $\text{M}^{n+}\cdots\text{CO}$ con los centros ácidos de Lewis (formados por cationes con insaturación coordinativa)^{36,37}. Como consecuencia de esta interacción, se produce un aumento de la frecuencia de vibración C–O con respecto a la molécula libre; debido principalmente a la polarización inducida en la molécula de CO por dichos centros. Generalmente, la magnitud de este desplazamiento hipsocrómico es proporcional a la fortaleza del centro ácido: a mayor aumento de ν_{CO} , mayor fuerza ácida. El CO también puede interactuar a través del átomo de oxígeno^{38,39} con los centros ácidos del sólido, formando aductos del tipo $\text{OH}\cdots\text{OC}$ y $\text{M}^{n+}\cdots\text{OC}$ con centros ácidos de Brønsted y de Lewis, respectivamente. En este caso disminuye la frecuencia de vibración del CO respecto a la molécula libre.

2.2. Método experimental

2.2.1. Difracción de rayos X

En este trabajo se caracterizaron cristalográficamente las muestras obtenidas mediante difracción de rayos X en su modalidad de polvo cristalino⁴⁰, empleando un difractómetro de rayos X Siemens D5000. Todas las medidas realizadas se llevaron a cabo en atmósfera libre y a temperatura ambiente, en las condiciones que se resumen en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Condiciones experimentales utilizadas para obtener los difractogramas.

Radiación	CuK _α
Intervalo angular (2θ)	5-50°
Tamaño del paso	0.02°
Tiempo de residencia	1 s/paso
Voltaje	40 kV
Intensidad	30 mA

2.2.2. Espectroscopía infrarroja a 77 K y a temperatura variable

Los espectros presentados en este trabajo de fin de grado fueron obtenidos con un espectrómetro de transformada de Fourier Bruker IFS66, utilizando una resolución de 3 cm^{-1} . La transparencia de las zeolitas estudiadas permitió trabajar, en todos los registros espectrales, en el modo de transmisión. Se utilizó el CO (Air Products, 99.9 %) sin purificación posterior, como molécula sonda. Las muestras se prepararon en forma de pastillas autosoportadas.

En el caso de la espectroscopía IR a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) se hizo uso de una celda de cuarzo análoga a la descrita por Marchese y col.⁴¹, constituida por dos tubos concéntricos cuyo tubo central acaba en un portamuestras de cobre, que permite enfriar la muestra con nitrógeno líquido, y una zona de medida compuesta por unas ventanas de cloruro sódico. En el interior de la celda se procede a la activación térmica de la muestra, con la celda conectada a una línea de vacío (presión residual inferior a 10^{-4} Torr). Esta activación tiene el objetivo de eliminar el agua y los contaminantes atmosféricos que pudiesen estar retenidos en la superficie de la zeolita. El aumento de temperatura que conlleva dicha activación se lleva a cabo de forma gradual, durante unos 120 minutos, para evitar que la muestra pierda agua demasiado rápido y puedan surgir problemas de desaluminización o de ruptura de la pastilla. Una vez se tiene la muestra convenientemente activada, se conduce ésta hasta la zona de medida del espectrofotómetro y se procede a la adquisición de los espectros infrarrojos a 77 K, tanto antes de dosificar el CO, como después de la adsorción del gas y de las desorciones sucesivas.

Para la obtención de los espectros de adsorción de CO a temperatura variable se utilizó una celda con un diseño especial⁴², cuyo esquema se presenta en la figura 2.1. Esta celda permite el registro de espectros IR, tanto a 77 K como a temperatura variable, y la medida simultánea de la presión de equilibrio y la temperatura. Para ello, incorpora un termómetro de resistencia de platino (Tinsley) y un medidor de presión (MKS, Baratron) que proporcionan una precisión en las medidas de $\pm 2\text{ K}$ y $\pm 0.02\text{ Torr}$, respectivamente. Además, esta celda permite la activación térmica de la muestra, siguiendo el procedimiento anteriormente descrito para la celda de cuarzo, así como la dosificación controlada del gas utilizado como sonda molecular. Para refrigerar la muestra se utiliza nitrógeno líquido y, para mejorar el contacto térmico entre la pastilla y el entorno refrigerado, se introduce una pequeña cantidad de helio en el compartimento de la muestra antes de registrar los espectros a la temperatura del nitrógeno líquido. Después de dosificar el CO, la celda se cierra y se registran espectros IR tanto a 77 K como a temperatura progresivamente creciente, obtenida una vez evacuado el nitrógeno líquido de la celda. La corrección de presión debida al helio se determinó mediante un calibrado previo.

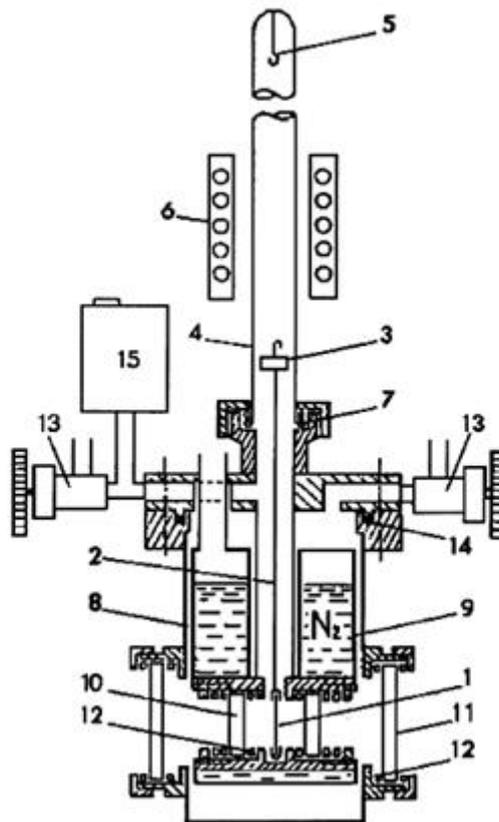


Figura 2.1. Esquema de la celda utilizada en la espectroscopía VTIR: 1. Pastilla autoportada de la muestra. 2. Portamuestras. 3. Pieza magnética de sujeción. 4. Tubo de cuarzo. 5. Gancho para sujetar la pastilla durante el proceso de activación térmica. 6. Horno. 7. Anillo de teflón. 8. Cuerpo de la celda. 9. Zona refrigerada con N₂ líquido. 10. Ventanas de BaF₂. 11. Ventanas de NaCl. 12. Obturador de indio. 13. Válvula. 14. Obturador de teflón. 15. Medidor de presión.

3. Resultados y discusión

3.1. Preparación y caracterización cristalográfica

3.1.1. Síntesis

Preparación de la zeolita K-CHA

La zeolita CHA se sintetizó según el método descrito por M. Bourgogne, J. L. Guth y R. Wey⁴³. La síntesis se realizó a partir de una zeolita Y comercial (Zeolyst CBV300) que estaba en forma amónica; por ello, en primer lugar, se calcinó (4 horas a 550 °C) para obtener la forma protónica, H-Y. El resto de reactivos utilizados fueron: KOH (Scharlau, > 85%) y agua miliQ. La composición nominal del gel de síntesis fue la siguiente: 0.17 Na₂O : 2.0 K₂O : Al₂O₃ : 5.18 SiO₂ : 224 H₂O. La síntesis se llevó a cabo en un vaso de teflón de 60 ml. Se pesaron 1.78 g de KOH y se disolvieron en 27.66 g de agua. Entonces se fueron añadiendo, poco a poco y con agitación, 3.23 g de la zeolita H-Y. Una vez los reactivos se hubieron mezclado adecuadamente se agitó la mezcla durante 30 segundos más. A continuación, se colocó el vaso en un autoclave que se introdujo en una estufa a 95 °C durante 96 horas. Pasado ese tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se procedió a la filtración del producto obtenido. Se lavó el sólido varias veces con agua, utilizando aproximadamente 500 ml de agua miliQ, hasta que las aguas de lavado presentaron pH ≈ 7, y se dejó secar en un desecador. La síntesis condujo a la obtención de la zeolita chabazita, en su forma potásica; la muestra así obtenida se denominará K-CHA.

Preparación de la zeolita Na-SSZ-13

Para la síntesis de la zeolita SSZ-13 se siguió el procedimiento descrito por S. I. Zones y R. A. Van Nordstrand^{44,45}. Los reactivos utilizados fueron: NaOH 1 M (Fluka, ≥ 97%), agua miliQ, Al(OH)₃ (Sigma-Aldrich, > 99%), sílice pirogénica (Aldrich, 99.8 %) e hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantanamio (RN-OH, Sachem, disolución al 25 % w/w). La composición nominal del gel de síntesis fue: 10 Na₂O : 2.5 Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 4400 H₂O : 20 RN-OH. La síntesis se llevó a cabo en un vaso de teflón de 120 ml. Se pesaron 14.00 g de disolución NaOH 1 M, 30.48 g de agua miliQ y 11.59 g de la disolución de RN-OH. A la mezcla se le añadieron 0.35 g de Al(OH)₃ y se mantuvo en agitación durante 5 minutos, hasta que la disolución dejó de presentar turbidez. Entonces, se añadieron, manteniendo la agitación, 4.20 g de sílice. Esta operación se realizó a lo largo de 45 minutos, añadiendo poca cantidad de sílice cada vez y dejando que se mezclara bien. Durante el proceso se observó como la mezcla adquiría la consistencia de un gel. Una vez se hubo añadido toda la sílice se continuó agitando durante 15 minutos más, hasta la obtención de un gel homogéneo. Después, se colocó el vaso de teflón

en un autoclave y se puso en una estufa a 160 °C durante 96 horas. Una vez transcurrido ese tiempo, se sacó de la estufa y se dejó enfriar a temperatura ambiente. A continuación, se procedió a la filtración del producto obtenido. Se lavó el sólido varias veces con agua, utilizando aproximadamente 1 L de agua miliQ, hasta que las aguas de lavado presentaron $\text{pH} \approx 7$, y se dejó secar el producto en un desecador. Finalmente, se calcinó el sólido resultante (8 horas a 550 °C) para eliminar el templante utilizado en la síntesis. La síntesis y posterior calcinación del sólido condujo a la obtención de la zeolita SSZ-13, en su forma sódica; la muestra así obtenida se denominará Na-SSZ-13.

3.1.2. Intercambio iónico

A partir de la forma potásica de la zeolita chabazita, K-CHA, se prepararon las formas lítica, Li-CHA, y sódica, Na-CHA, de la misma. Para ello, se llevó a cabo un intercambio iónico de la zeolita con una disolución 1 M de LiNO_3 o de NaNO_3 , respectivamente, para desplazar cuantitativamente el catión potasio por el correspondiente metal alcalino. El procedimiento consistió en pasar 250 ml de la disolución del nitrato del metal alcalino a través de una placa filtrante que contenía la muestra. La zeolita cambiada se lavó tres veces con agua miliQ y se dejó secar en un desecador.

3.1.3. Caracterización cristalográfica

Se utilizó la difracción de rayos X en la modalidad de polvo cristalino como método para caracterizar cristalográficamente las muestras obtenidas. Se utilizó un difractómetro Siemens D5000 y se trabajó en las condiciones experimentales resumidas en la tabla 2.1. En la figura 3.1 se presentan los difractogramas correspondientes a la zeolita chabazita ($\text{Si}:\text{Al} = 2.6:1$) en sus formas lítica, sódica y potásica. Estos difractogramas prueban que la cristalinidad de las muestras es elevada, ya que los picos son estrechos e intensos. Además, no aparecen picos asignables a otros tipos estructurales distintos a la estructura tipo CHA^{46} por lo que se descarta la coexistencia de distintas fases cristalinas. El pequeño desplazamiento de los máximos de difracción que se aprecia en las formas sódica y lítica, con respecto al difractograma de la muestra K-CHA, es consecuencia del intercambio iónico realizado.

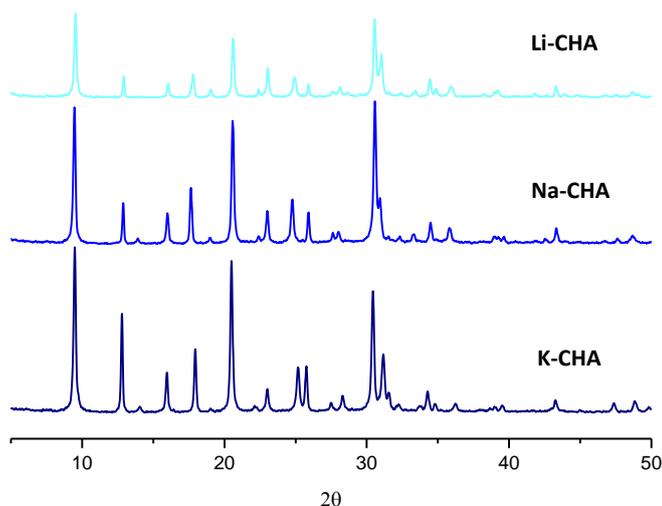


Figura 3.1. Difractogramas de rayos X de las zeolitas K-CHA, Na-CHA y Li-CHA.

En la figura 3.2 se muestran los difractogramas de la muestra Na-SSZ-13 (Si:Al = 20:1), antes y después de llevar a cabo la calcinación. De nuevo, los difractogramas obtenidos son indicativos de una alta cristalinidad, ya que presentan picos estrechos e intensos. Además, por comparación con la bibliografía⁴⁶, se pudieron identificar los picos correspondientes a la estructura tipo CHA, y no se detectó la presencia de ninguna otra fase cristalina. El nulo desplazamiento de los máximos de difracción muestra que la calcinación no afectó a la estructura.

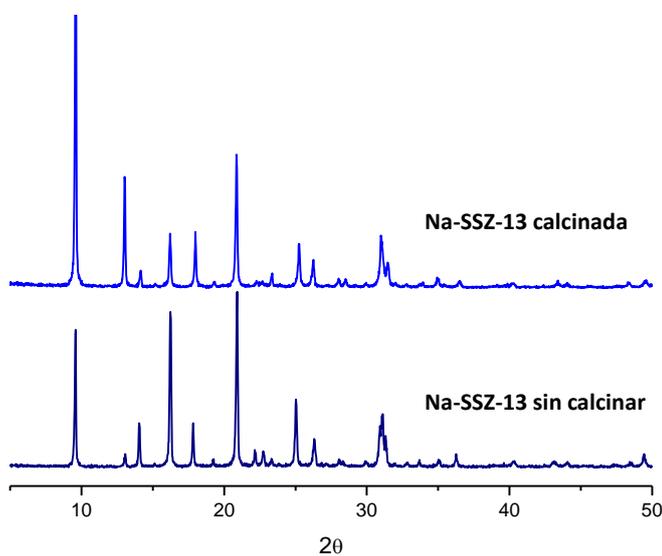


Figura 3.2. Difractogramas de rayos X de la zeolita Na-SSZ-13, antes y después de calcinar.

3.2. Espectroscopía IR de CO adsorbido en las zeolitas Na-CHA y Na-SSZ-13

3.2.1. Resultados

Para la caracterización de las muestras mediante espectroscopía infrarroja, se prepararon pastillas autoportadas. Para la obtención de los espectros infrarrojos se utilizó un espectrómetro de transformada de Fourier Bruker IFS66 en el modo de transmisión siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.2.2.

Adsorción de CO a 77 K en las zeolitas Na-CHA y Na-SSZ-13

En la figura 3.3 se presentan los espectros IR, en la zona de tensión C–O, correspondientes a CO adsorbido a 77 K en las zeolitas Na-CHA (Si:Al = 2.6:1) y Na-SSZ-13 (Si:Al = 20:1), figura 3.3a y 3.3b, respectivamente. A cada espectro se le ha restado el correspondiente de la zeolita sin CO adsorbido. Los espectros se registraron después de activar las muestras a 650 K durante 3 horas; la activación térmica tiene como objetivo eliminar el agua y otros contaminantes atmosféricos que puedan estar retenidos en la superficie de la muestra.

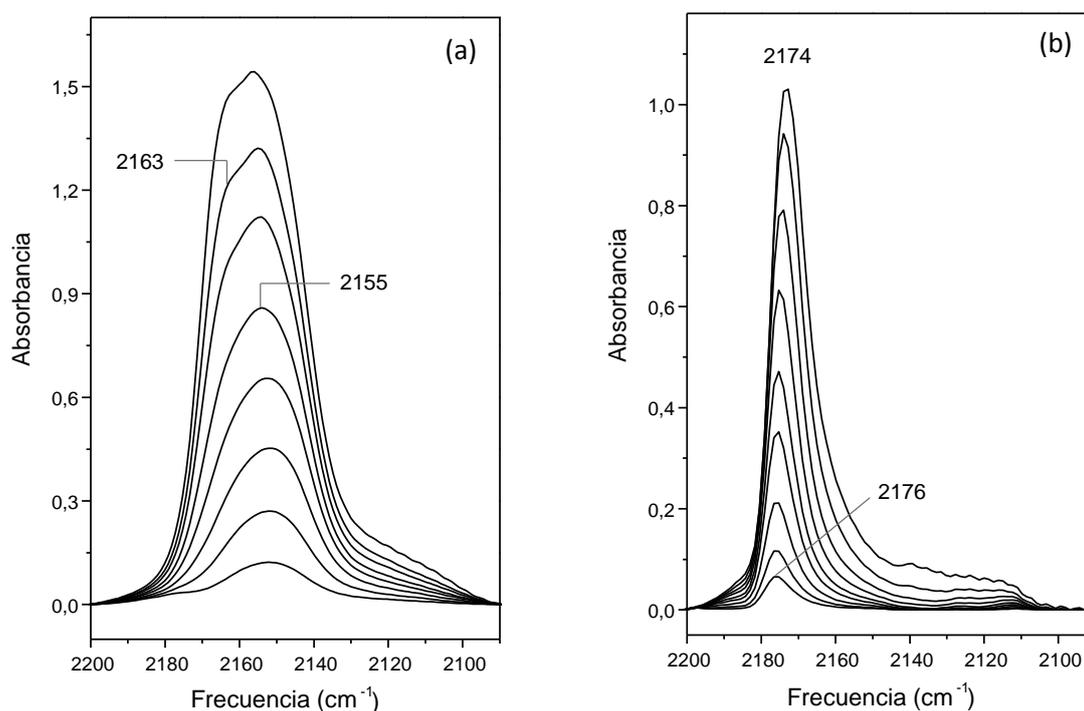


Figura 3.3. Espectros IR de CO adsorbido a 77 K sobre muestras de (a) Na-CHA y (b) Na-SSZ-13. Dosis crecientes de CO, desde 0.2 hasta 5 Torr.

Los espectros IR a 77 K correspondientes a la adsorción de CO en Na-CHA (figura 3.3a) muestran, a una presión de equilibrio pequeña, una única banda principal centrada a 2155 cm^{-1} . Al aumentar la presión de equilibrio del CO esta banda aumenta de intensidad y, además, aparece un hombro a unos 2163 cm^{-1} . Por otra parte, los espectros correspondientes al sistema CO/Na-SSZ-13 (figura 3.3b) muestran, a bajas presiones de equilibrio de CO, una banda centrada a 2176 cm^{-1} que, a presiones de equilibrio más elevadas, se desplaza ligeramente hacia frecuencias menores, hasta los 2174 cm^{-1} .

Adsorción de CO a temperatura variable en las zeolitas Na-CHA y Na-SSZ-13

La figura 3.4 presenta los espectros IR, en la zona de tensión C–O, que corresponden a la adsorción de CO a temperatura variable sobre las muestras Na-CHA (Si:Al = 2.6:1) y Na-SSZ-13 (Si:Al = 20:1). En ambos sistemas, CO/Na-CHA y CO/Na-SSZ-13, los espectros corresponden a una pequeña dosis de CO, constante a lo largo de la serie. El aumento de la temperatura provoca una disminución gradual de la intensidad, debida a la desorción creciente del gas.

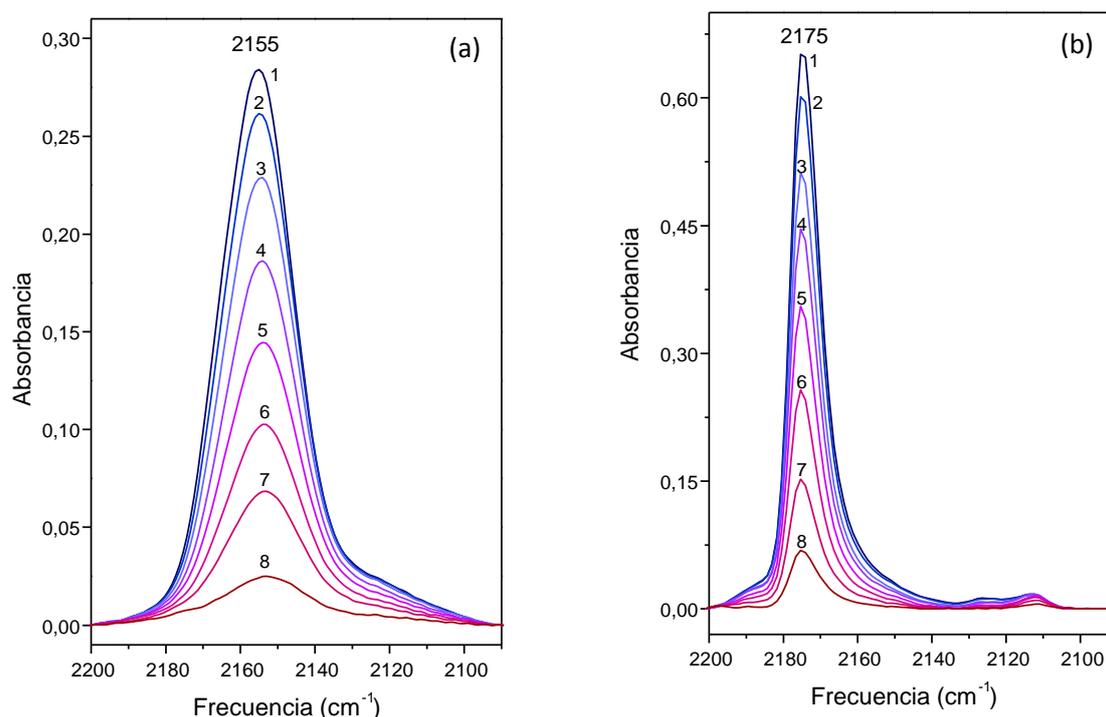


Figura 3.4. Espectros IR de CO adsorbido a temperatura variable sobre la muestra (a) Na-CHA y (b) Na-SSZ-13. Los valores de temperatura (K) y presión (Torr, entre paréntesis) correspondientes a cada espectro son los siguientes: (a) CO/Na-CHA: 1, 195 (3.27); 2, 201 (3.64); 3, 208 (4.13); 4, 216 (4.77); 5, 224 (5.33); 6, 233 (5.90); 7, 242 (6.36); 8, 263 (6.98); (b) CO/Na-SSZ-13: 1, 172 (5.35); 2, 178 (5.82); 3, 186 (6.52); 4, 192 (7.05); 5, 199 (7.72); 6, 208 (8.49); 7, 220 (9.33); 8, 236 (10.05).

Los espectros IR de CO adsorbido sobre la muestra Na-CHA (figura 3.4a) presentan una única banda de absorción con un máximo a 2155 cm^{-1} . Por otra parte, la figura 3.4b presenta los espectros de CO adsorbido sobre la muestra Na-SSZ-13 en los que se observa una banda centrada a 2175 cm^{-1} que disminuye en intensidad al aumentar la temperatura.

Los valores de temperatura, presión de equilibrio de CO e intensidad integrada de las bandas de absorción IR de los espectros están relacionados mediante la ecuación (9) mostrada en la sección 2.1.2.2. La representación de la parte izquierda de la citada ecuación frente al inverso de la temperatura, permite el cálculo de las correspondientes magnitudes termodinámicas: entalpía y entropía estándar de adsorción. A partir de los espectros a temperatura variable de los sistemas CO/Na-CHA (figura 3.4a) y CO/Na-SSZ-13 (figura 3.4b) se obtuvieron las representaciones lineales presentadas en la figura 3.5. En el sistema CO/Na-CHA, para las especies que dan lugar a la banda de absorción a 2155 cm^{-1} se obtuvieron unos valores de entalpía y entropía estándar de adsorción de -31.8 kJ mol^{-1} y $-158\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$, respectivamente. En el sistema CO/Na-SSZ-13, los valores de entalpía y de entropía estándar de adsorción de las especies que dan lugar a las bandas a 2175 cm^{-1} resultaron ser -25.8 kJ mol^{-1} y $-147\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$, respectivamente. Los límites de error estimados, teniendo en cuenta, los márgenes de error debidos tanto a las medidas experimentales, de temperatura y presión de equilibrio, como a la resolución e integración de las bandas; son de $\pm 2\text{ kJ mol}^{-1}$ para la entalpía y $\pm 10\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ para la entropía.

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.1.2.2, se seleccionaron los valores de A_M , para los que sólo se conocía un valor experimental aproximado, como aquellos valores que propiciaban el mejor ajuste lineal de la ecuación (9) para el conjunto de datos experimentales considerados. Siendo así, se pudo deducir que los espectros presentados en la figura 3.4 corresponden a un recubrimiento superficial de $0 < \theta < 0.85$, en el sistema CO/Na-CHA, y $0 < \theta < 0.89$, en el sistema CO/Na-SSZ-13.

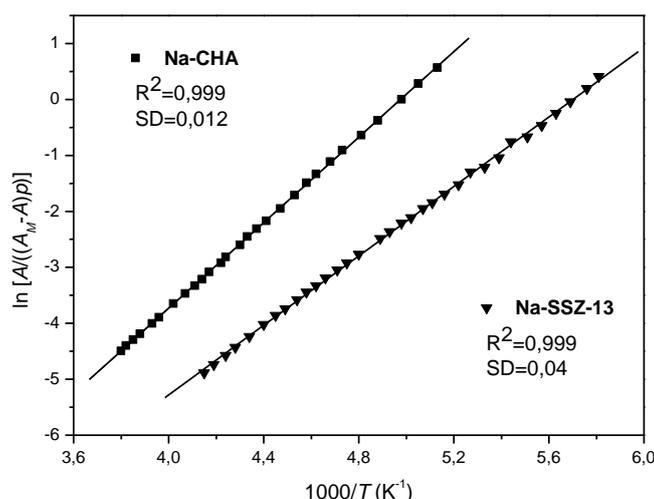


Figura 3.5. Representación de la parte izquierda de la ecuación (9) frente al recíproco de la temperatura para las bandas de absorción IR correspondientes a los sistemas CO/Na-CHA y CO/Na-SSZ-13.

3.2.2. Discusión

Estudio de la adsorción de CO a 77 K en las zeolitas Na-CHA y Na-SSZ-13

Los espectros IR de CO adsorbido en Na-CHA (figura 3.3a), a 77 K y a dosis pequeñas de monóxido de carbono, presentan una única banda de absorción IR a 2155 cm^{-1} . Al aumentar la presión de equilibrio del gas, esta banda aumenta en intensidad y, además, aparece un hombro centrado a 2163 cm^{-1} .

De acuerdo con la bibliografía^{13,14,47,48} de CO adsorbido en zeolitas en forma sódica, el origen de algunas bandas de tensión C–O es como sigue:

- i. Bandas a alta frecuencia, en el intervalo $2180\text{--}2170\text{ cm}^{-1}$; como, por ejemplo, en las zeolitas Na-ZSM-5⁴⁸ y Na-FER⁴⁷. Estas bandas se deben a complejos de adsorción de CO formados por moléculas que interactúan a través del átomo de carbono con cationes Na^+ aislados, $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$ (complejo monocarbonilo monodentado).
- ii. Bandas a baja frecuencia, en el intervalo $2120\text{--}2110\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas se deben a complejos de adsorción de CO formados por moléculas que interactúan a través del átomo de oxígeno con cationes Na^+ aislados, $\text{Na}^+\cdots\text{OC}$ (complejo isocarbonilo monodentado).
- iii. Bandas a frecuencia intermedia ($2170\text{--}2120\text{ cm}^{-1}$). En las zeolitas Na-ZSM-5⁴⁷ y Na-FER⁴⁷ las bandas que aparecen a 2155 y 2158 cm^{-1} , respectivamente, se han asignado al modo de tensión C–O de la molécula de CO que forma complejos puente en sitios catiónicos duales, $\text{Na}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{Na}^+$, constituidos por dos cationes Na^+ situados entre ellos a una distancia inferior a 7 \AA . Por otro lado, en la zeolita Na-A¹³ se observaron bandas de absorción IR a 2164 , 2145 y 2129 cm^{-1} . La elevada densidad catiónica que presenta esta zeolita (relación Si:Al = 1:1) hace que cada uno de los cationes Na^+ siempre tenga otros cationes a una distancia inferior a los 7 \AA . Así, estas bandas se han asignado a diferentes complejos de adsorción del CO en sitios catiónicos múltiples¹³, en la mayoría de estos casos la molécula interactúa con un ion Na^+ por el lado del átomo de carbono y con dos por el lado del oxígeno.

De acuerdo con estas consideraciones, en la zeolita Na-CHA con bajo contenido de silicio (Si:Al = 2.6:1), la banda de absorción IR de CO adsorbido (a 77 K) centrada a 2155 cm^{-1} se debe asignar a complejos de adsorción $\text{Na}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{Na}^+$ formados en sitios catiónicos duales; mientras que el hombro situado a 2163 cm^{-1} se puede asignar a complejos de adsorción de CO en sitios catiónicos múltiples que presenten una interacción preferente a través del átomo de carbono del CO con cationes Na^+ . Puesto que la frecuencia de la banda es menor de la que cabría esperar en el caso de una interacción del CO con cationes Na^+ sólo a través del átomo de carbono, debe de haber una interacción secundaria más débil del CO a través del átomo de oxígeno con otros cationes Na^+ , que cancelaría parcialmente la polarización

electrostática inducida en la molécula de CO por el catión (o cationes) Na^+ situado del lado del átomo de carbono. Como consecuencia de esta interacción secundaria se puede explicar el desplazamiento hipsocrómico observado (respecto del CO libre).

La considerable anchura que presenta la banda de absorción principal a 2155 cm^{-1} se puede explicar por la contribución de diversos complejos de adsorción de CO formados con parejas de cationes Na^+ situados en puntos simétricamente no equivalentes dentro del conjunto de canales y cavidades presentes en la zeolita. En otras palabras, el conjunto de sitios catiónicos duales es heterogéneo.

Los espectros IR de CO adsorbido a 77 K en la muestra Na-SSZ-13 (figura 3.3b) son marcadamente diferentes de los correspondientes al CO adsorbido en la muestra Na-CHA (figura 3.3a), ya que se observa una banda de absorción IR principal a 2176 cm^{-1} , una frecuencia característica de complejos de adsorción donde el CO interacciona con un catión Na^+ aislado a través del átomo de carbono. Cabe señalar que, a diferencia de la muestra de Na-CHA, que tiene una relación Si:Al de 2.6:1, la Na-SSZ-13 es una zeolita con un alto contenido de silicio (Si:Al = 20:1), por lo que (estadísticamente) es improbable la existencia de parejas de cationes Na^+ capaces de formar sitios catiónicos duales. Esto explica que sólo se formen complejos de adsorción del tipo $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$. El desplazamiento de la banda correspondiente desde 2176 cm^{-1} hasta los 2174 cm^{-1} , al aumentar la presión de equilibrio de CO, se puede asignar a la formación de especies dicarbonílicas $\text{Na}^+(\text{CO})_2$.

Estudio de la adsorción de CO a temperatura variable en las zeolitas Na-CHA y Na-SSZ-13

La serie de espectros IR a temperatura variable de monóxido de carbono adsorbido sobre Na-CHA (figura 3.4a) muestra una única banda de absorción a 2155 cm^{-1} que, de acuerdo con la asignación anterior, corresponde al modo de tensión C–O de moléculas de CO que interaccionan simultáneamente con dos cationes Na^+ formando complejos de adsorción del tipo $\text{Na}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{Na}^+$ en los correspondientes sitios catiónicos duales. Por contra, los espectros IR a temperatura variable de CO adsorbido en Na-SSZ-13 (figura 3.4b) muestran la banda de absorción IR característica a 2175 cm^{-1} , que se ha asignado, de acuerdo con la información existente en la bibliografía, a complejos de adsorción del tipo monocarbonilo monodentado: $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$. La menor concentración de cationes Na^+ en la zeolita Na-SSZ-13, comparada con la existente en la Na-CHA, hace que en la primera no haya sitios catiónicos duales; mientras que tales sitios catiónicos sean predominantes en la segunda. De las correspondientes series de espectros IR a temperatura variable (figuras 3.4a y 3.4b), y mediante las representaciones lineales de van't Hoff mostradas en la figura 3.5, se dedujo que la formación de los complejos de adsorción $\text{Na}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{Na}^+$ en la zeolita Na-CHA conlleva valores de entalpía y entropía estándar de adsorción de $\Delta H^0 = -31.8 (\pm 2)\text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S^0 = -158 (\pm 10)\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$, respectivamente. En el caso del complejo $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$ formado al adsorber CO en Na-SSZ-13, los correspondientes valores son: $\Delta H^0 = -25.8 (\pm 2)$

kJ mol^{-1} y $\Delta S^0 = -147 (\pm 10) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. La comparación de estos valores entre sí pone de manifiesto dos hechos fundamentales:

1. Los complejos de adsorción formados en sitios catiónicos duales (sistema CO/Na-CHA) son más estables que los formados sobre cationes Na^+ aislados (sistema CO/Na-SSZ-13), puesto que los primeros muestran un mayor valor (absoluto) de ΔH^0 .
2. En términos absolutos, se observa que a mayor valor de ΔH^0 corresponde también un mayor valor de ΔS^0 . Este hecho encuentra explicación en el mayor grado de libertad (tanto de rotación como de traslación) que tiene el CO en el complejo $\text{Na}^+ \cdots \text{CO}$, comparado con el que tiene en el $\text{Na}^+ \cdots \text{CO} \cdots \text{Na}^+$. Dicho en términos más generales, cuanto más ligada se encuentre la molécula de CO al centro adsorbente menor es su libertad de movimiento, y mayor es (en valor absoluto) la entalpía de formación del complejo.

Finalmente, cabe señalar que, aunque la energía de interacción en el complejo CO puente es unos 6 kJ mol^{-1} mayor que la correspondiente al monocarbonilo monodentado, la frecuencia de tensión C–O es más pequeña (20 cm^{-1} menor) en el primer caso. Es decir, la interacción simultánea del CO con dos cationes Na^+ en el sitio dual estabiliza el complejo de adsorción, pero supone una menor polarización de la molécula adsorbida, y por tanto una menor frecuencia de tensión C–O.

3.3. Espectroscopía IR de CO adsorbido en la zeolita Li-CHA

3.3.1. Resultados

En la figura 3.6a se presentan los espectros IR, en la zona de tensión C–O, correspondientes a la adsorción de CO a 77 K en la zeolita Li-CHA (Si:Al = 2.6:1). A cada espectro se le ha restado el correspondiente a la zeolita sin CO adsorbido. Los espectros se registraron después de activar la muestra a 650 K durante 3 horas. Los espectros obtenidos presentan, a las presiones de equilibrio de CO más bajas, una única banda principal a 2185 cm^{-1} que, a medida que aumenta la presión de equilibrio de CO, se desplaza gradualmente hacia frecuencias menores alcanzando los 2177 cm^{-1} .

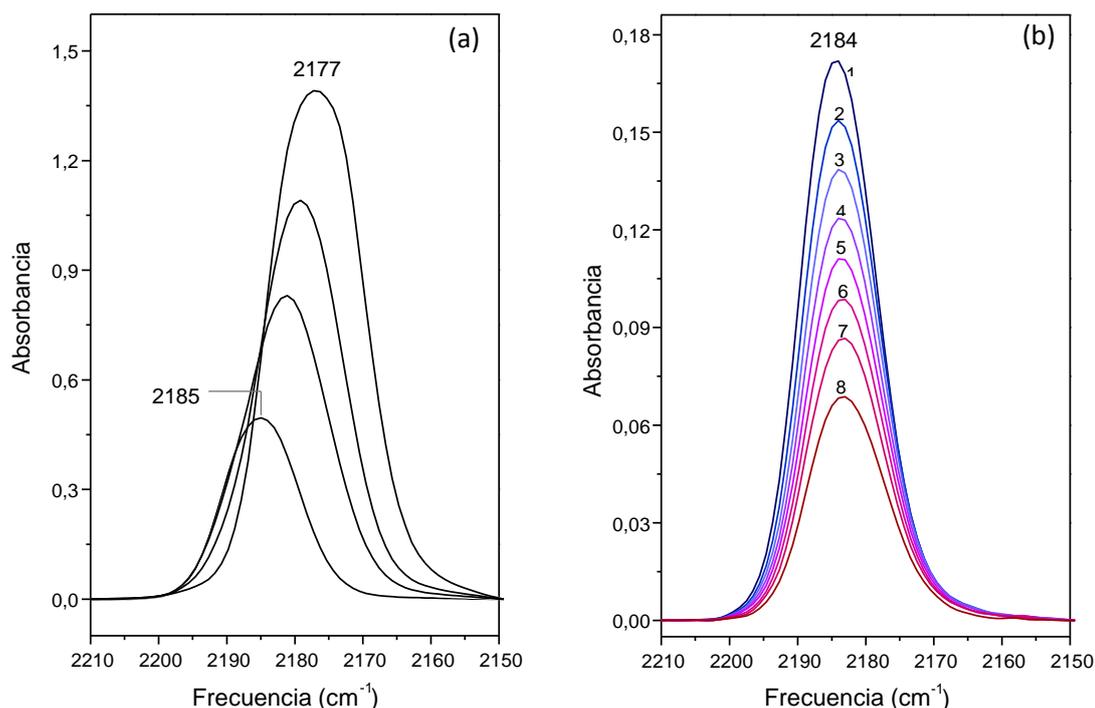


Figura 3.6. (a) Espectros IR de CO adsorbido a 77 K sobre la muestra Li-CHA. Dosis crecientes de CO desde 0.7 hasta 5 Torr. (b) Espectros IR de CO adsorbido a temperatura variable sobre la muestra Li-CHA. Los valores de temperatura (K) y presión (Torr, entre paréntesis) correspondientes a cada espectro son los siguientes: 1, 231 (1.72); 2, 243 (2.10); 3, 249 (2.30); 4, 254 (2.49); 5, 258 (2.63); 6, 262 (2.77); 7, 266 (2.91); 8, 272 (3.11).

La figura 3.6b presenta los espectros IR, en la zona de tensión C–O, de monóxido de carbono adsorbido a temperatura variable en la muestra Li-CHA. Los espectros presentan una única banda de absorción IR, con el máximo a 2184 cm^{-1} . Como era de esperar, operando con una dosis fija de CO y con la celda cerrada, la intensidad disminuye al aumentar la temperatura. A partir de la intensidad integrada de cada una de las bandas de absorción IR (figura 3.6b), y de la correspondiente temperatura y presión de equilibrio de CO, se determinaron los valores de entalpía y de entropía estándar de adsorción representando la parte izquierda de la ecuación (9) descrita en la sección 2.1.2.2 frente al inverso de la temperatura. De esta representación lineal mostrada en la figura 3.7 se dedujeron los correspondientes valores de entalpía y entropía estándar de adsorción del CO en la zeolita Li-CHA, que resultaron ser de $-47.6 (\pm 2)\text{ kJ mol}^{-1}$ y $-189 (\pm 10)\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$, respectivamente. Cabe señalar que el valor de A_M (del que sólo se conocía un valor experimental aproximado) se seleccionó como aquel que dio el mejor ajuste lineal de la ecuación (9) para el conjunto de datos experimentales considerados. Siendo así, se pudo deducir que los espectros presentados en la figura 3.6b corresponden a un recubrimiento superficial de $0 < \theta < 0.93$.

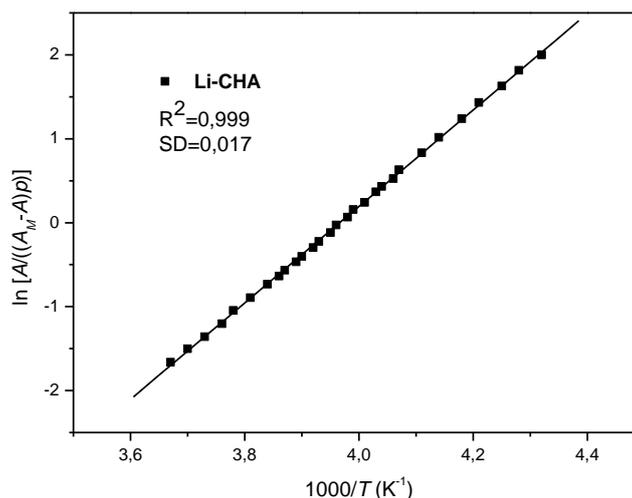


Figura 3.7. Representación de la parte izquierda de la ecuación (9) frente al recíproco de la temperatura para las bandas de absorción IR correspondientes al sistema CO/Li-CHA.

3.3.2. Discusión

Estudio de la adsorción de CO a 77 K en la zeolita Li-CHA

Los espectros IR (figura 3.6a) muestran que el monóxido de carbono adsorbido sobre la zeolita Li-CHA (Si:Al = 2.6:1), a 77 K y a una presión de equilibrio pequeña, presentan una banda de absorción IR a 2185 cm^{-1} . Al aumentar la presión de equilibrio de CO esta banda aumenta en intensidad y se desplaza a frecuencias menores, de manera que a la presión de equilibrio más alta la frecuencia es de 2177 cm^{-1} .

De acuerdo con la bibliografía⁴⁹, el CO adsorbido en la zeolita Li-ZSM-5 muestra bandas de absorción IR centradas a 2193 y 2187 cm^{-1} que se asignaron a complejos de adsorción monocarbonilo monodentados formados por moléculas de CO que interaccionan a través del átomo de carbono con cationes Li^+ aislados, situados en dos sitios distintos de la zeolita. Generalmente, al aumentar el número de coordinación del catión con los átomos de oxígeno de la red disminuye la fortaleza de su interacción con la molécula de CO adsorbida, y esto se refleja en una menor frecuencia del modo de tensión C–O. En particular, en el sistema CO/Li-ZSM-5 los valores descritos en la bibliografía muestran que los complejos formados en el sitio de menor coordinación del catión con la red presentan una frecuencia 6 cm^{-1} mayor que los formados en el sitio de mayor coordinación, y son unos 26 kJ mol^{-1} más estables ($\Delta H^0 = -44$ y -18 kJ mol^{-1} , respectivamente).

Siguiendo estas consideraciones, la banda de absorción IR centrada a 2185 cm^{-1} a baja presión de equilibrio del CO adsorbido a 77 K en Li-CHA se asigna al modo de tensión C–O de moléculas de monóxido de carbono adsorbidas sobre iones Li^+ aislados, que forman complejos monocarbonilo monodentados, $\text{Li}^+ \cdots \text{CO}$. Al aumentar la presión de equilibrio de CO esta banda se desplaza gradualmente hasta los 2177 cm^{-1} . De acuerdo con la bibliografía⁴⁹, este desplazamiento batocrómico se

puede deber a la formación progresiva de especies dicarbonílicas, $\text{Li}^+(\text{CO})_2$, en los mismos sitios catiónicos aislados en los que se forman solamente especies monocarbonílicas a baja presión de CO.

Estudio de la adsorción de CO a temperatura variable en la zeolita Li-CHA

Los espectros IR a temperatura variable (figura 3.6b) muestran una única banda de absorción centrada a 2184 cm^{-1} , permaneciendo la frecuencia de la misma constante a lo largo de la serie a temperatura variable. De acuerdo con la asignación anterior, esta banda corresponde al modo de tensión C–O del monóxido de carbono que interacciona con cationes Li^+ aislados a través del átomo de carbono (monocarbonilo monodentado). La entalpía de adsorción de estas especies monocarbonílicas resultó ser $-47.6 (\pm 2)\text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor está en buen acuerdo con el descrito en la literatura en el caso del CO adsorbido en Li-ZSM-5 indicado anteriormente ($\Delta H^0 = -44\text{ kJ mol}^{-1}$), correspondiente a las especies que dan lugar a la banda de absorción centrada a 2193 cm^{-1} .

Con el fin de analizar la influencia de la naturaleza del catión alcalino extrarreticular en la formación de complejos de adsorción, a continuación se compara la interacción con el CO de las zeolitas Na-CHA y Li-CHA, ambas con una relación Si:Al de 2.6:1. Lo más notable es que el catión Na^+ favorece la formación de sitios catiónicos duales, mientras que el catión Li^+ favorece la formación de sitios aislados. La explicación está en que el catión Na^+ es considerablemente mayor que el Li^+ (radios iónicos 1.02 y 0.74 \AA , respectivamente) y, por tanto, a igual relación Si:Al, la probabilidad de encontrar parejas de cationes situados a la distancia intercatiónica óptima para constituir sitios duales es mayor en el caso del Na^+ . Esta interpretación viene apoyada por el hecho de que en la zeolita Na-SSZ-13, con relación Si:Al de 20:1, los sitios aislados pasan a ser mayoritarios. Los valores obtenidos de ΔH^0 son -31.8 kJ mol^{-1} en el caso del complejo formado en el sitio catiónico dual $\text{Na}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{Na}^+$ (CO/Na-CHA) y -47.6 y -25.8 kJ mol^{-1} en el caso de los complejos $\text{Li}^+\cdots\text{CO}$ (CO/Li-CHA) y $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$ (CO/Na-SSZ-13) que contienen un sólo catión, respectivamente; resultados que reflejan el considerable mayor poder de polarización del ion Li^+ comparado con el Na^+ .

4. Conclusiones

Se han estudiado los espectros IR de CO adsorbido en las zeolitas Na-CHA, Na-SSZ-13 y Li-CHA mediante espectroscopía IR, tanto a temperatura baja (77 K) como a temperatura variable. Del análisis de los resultados obtenidos y de su discusión en el contexto de estudios previos sobre adsorción de CO en otras zeolitas alcalinas, se pueden extraer las siguientes conclusiones principales:

1. El monóxido de carbono adsorbido en la zeolita **Na-CHA** (Si:Al = 2.6:1) forma dos tipos de complejos principales: (i) complejos en **sitios catiónicos duales** (*complejos con CO puente*), en los que el CO se coordina simultáneamente con dos cationes Na^+ , separados entre sí por una distancia inferior a los 7 Å, interaccionando a través del átomo de carbono con uno de los cationes y a través del oxígeno con el otro. Estos complejos de adsorción, $\text{Na}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{Na}^+$, se caracterizan por una banda de absorción IR a 2155 cm^{-1} y una entalpía de formación de $-31.8 (\pm 2)\text{ kJ mol}^{-1}$. (ii) Complejos formados en **sitios catiónicos múltiples**, donde el CO interacciona simultáneamente con más de dos cationes Na^+ , preferentemente a través del átomo de carbono pero también a través del oxígeno; estos complejos muestran su banda de absorción IR característica alrededor de los 2163 cm^{-1} .
2. En la zeolita **Na-SSZ-13** (Si:Al = 20:1) se forman complejos del tipo **monocarbonilo monodentado**, en los cuales el CO interacciona (a través de su átomo de carbono) con un catión Na^+ aislado. La formación de este tipo de complejos se refleja en la aparición en el espectro IR de una banda de absorción a 2175 cm^{-1} ; la correspondiente entalpía de formación resultó ser de $-25.8 (\pm 2)\text{ kJ mol}^{-1}$, determinada mediante espectroscopía IR a temperatura variable.
3. El estudio de la adsorción de CO en las zeolitas **Na-CHA** y **Na-SSZ-13**, ambas pertenecientes al mismo tipo estructural CHA, que tienen el mismo catión alcalino extrarreticular pero distinta relación Si:Al, demostró que las zeolitas con alto contenido en aluminio (relación Si:Al baja), como la chabazita, presentan un número elevado de sitios catiónicos duales en detrimento de los sitios aislados. Por otra parte, en las zeolitas con bajo contenido en aluminio (relación Si:Al alta), como la SSZ-13, los sitios catiónicos aislados son los mayoritarios mientras que los duales, si están presentes, lo hacen en menor medida. No obstante, antes de extrapolar estos resultados a otros sistemas, se debe considerar en detalle tanto el tipo estructural de la zeolita como el radio del catión extrarreticular, ya que ambos factores son fundamentales en la formación de sitios catiónicos duales.

4. Cuando el CO se adsorbe en la zeolita **Li-CHA** (Si:Al = 2.6:1) forma complejos en los que las moléculas de CO interaccionan, a través del átomo de carbono, con cationes Li^+ aislados (complejos **monocarbonilo monodentados**). Estos complejos de adsorción vienen caracterizados en el espectro IR por una banda a 2184 cm^{-1} y su entalpía estándar de formación es $-47.6 (\pm 2)\text{ kJ mol}^{-1}$. Además, cuando la presión de equilibrio de CO es suficientemente alta, se pueden formar dicarbonilos del tipo $\text{Li}^+(\text{CO})_2$.
5. La entalpía de formación de **complejos monocarbonílicos** ($\text{Li}^+\cdots\text{CO}$) en **Li-CHA** es de unos 22 kJ mol^{-1} mayor que la de formación de especies $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$ en **Na-SSZ-13**; reflejando así la influencia capital del mayor poder polarizante del catión Li^+ (comparado con el Na^+).

5. Bibliografía

- ¹ D. W. BRECK, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, 1974.
- ² G. T. KERR, *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, 2271.
- ³ H. BÖSE, H. FÖRSTER, *J. Mol. Struct.*, 1990, **218**, 393.
- ⁴ C. LAMBERTI, S. BORDIGA, F. GEOBALDO, A. ZECCHINA, C. OTERO AREÁN, *J. Phys. Chem.*, 1995, **103**, 3158.
- ⁵ J. F. HAW, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 5431.
- ⁶ T. B. REED, D. W. BRECK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5972.
- ⁷ Z. M. WANG, T. ARAI, M. KUMAGAI, *Energy Fuels*, 1998, **12**, 1055.
- ⁸ J. YANG, Q. ZHAO, H. XU, L. LI, J. DONG, J. LI, *J. Chem. Eng. Data*, 2012, **57**, 3701.
- ⁹ D. SAHA, Z. BAO, F. JIA, S. DENG, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**, 1820.
- ¹⁰ <http://www.iza-structure.org/databases/>
- ¹¹ J. SHANG, G. LI, R. SINGH, P. XIAO, D. DANACI, J. Z. LIU, P. A. WEBLEY, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 084705.
- ¹² M. R. HUDSON, W. L. QUEEN, J. A. MASON, D. W. FICKEL, R. F. LOBO, C. M. BROWN, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 1970.
- ¹³ C. OTERO AREÁN, M. RODRÍGUEZ DELGADO, C. LÓPEZ BAUCÀ, L. VRBKA, P. NACHTIGALL, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 4657.
- ¹⁴ P. NACHTIGALL, M. RODRÍGUEZ DELGADO, D. NACHTIGALLOVA, C. OTERO AREÁN, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 1552.
- ¹⁵ F. N. RIDHA, Y. YANG, P. A. WEBLEY, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2009, **117**, 497.
- ¹⁶ J. SHANG, G. LI, R. SINGH, P. XIAO, J. Z. LIU, P. A. WEBLEY, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 22025.
- ¹⁷ T. J. GREY, K. P. TRAVIS, J. D. GALE, B. K. PETERSON, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, **48**, 203.
- ¹⁸ J. ZHANG, R. SINGH, P. A. WEBLEY, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, **111**, 478.
- ¹⁹ T. MONTANARI, P. KOZYRA, I. SALLA, J. DATKA, P. SALAGRE, G. BUSCA, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 995.
- ²⁰ D. NACHTIGALLOVA, O. BLUDSKY, C. OTERO AREÁN, R. BULÁNEK, P. NACHTIGALL, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 4849.
- ²¹ A. ITADANI, H. TORIGOE, T. YUMURA, T. OHKUBO, H. KOBAYASHI, Y. KURODA, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 10680.
- ²² S. MORPURGO, G. MORETTI, M. BOSSA, *J. Mol. Catal. A*, 2012, **358**, 134.
- ²³ S. MORPURGO, G. MORETTI, M. BOSSA, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 417.
- ²⁴ W. H. BRAGG, *Nature*, 1915, **95**, 561.
- ²⁵ R. M. SZOSTAK, *Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, 1974.
- ²⁶ J. A. LERCHER, C. GRÜNDLING, G. EDER-MIRTH, *Catal. Today*, 1996, **27**, 253.
- ²⁷ E. GARRONE, C. OTERO AREÁN, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 846.
- ²⁸ C. OTERO AREÁN, D. NACHTIGALLOVA, P. NACHTIGALL, E. GARRONE, M. RODRÍGUEZ DELGADO, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 1421.
- ²⁹ F. WAKABAYASHI, J. N. KONDO, K. DOMEN, C. HIROSE, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 10573.
- ³⁰ E. ESCALONA PLATERO, M. PEÑARROYA MENTRUIT, C. OTERO AREÁN, A. ZECCHINA, *J. Catal.*, 1996, **162**, 268.
- ³¹ N. DRENCHEV, E. IVANOVA, M. MIHAYLOV, K. HADJIIVANOV, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 6423.
- ³² A. ZECCHINA, C. OTERO AREÁN, *Chem. Soc. Rev.*, 1996, **25**, 187.

- ³³ S. BORDIGA, E. ESCALONA PLATERO, C. OTERO AREÁN, C. LAMBERTI, A. ZECCHINA, *J. Catal.*, 1992, **137**, 170.
- ³⁴ S. BORDIGA, E. GARRONE, C. OTERO AREÁN, C. LAMBERTI, A. ZECCHINA, V. B. KAZANSKY, L. M. KUSTOV, *J. Chem. Soc.*, 1994, **90**, 1047.
- ³⁵ O. V. MANOILOVA, M. PEÑARROYA MENTRUIT, G. TURNES PALOMINO, A. A. TSYGANENKO, C. OTERO AREÁN, *Vib. Spectrosc.*, 2001, **26**, 107.
- ³⁶ E. ESCALONA PLATERO, D. SCARANO, G. SPOTO, A. ZECCHINA, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1985, **80**, 183.
- ³⁷ D. A. DIXON, J. L. GOLE, A. KOMORNICKI, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 1378.
- ³⁸ C. OTERO AREÁN, A. A. TSYGANENKO, E. ESCALONA PLATERO, E. GARRONE, A. ZECCHINA, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 3161.
- ³⁹ A. A. TSYGANENKO, E. ESCALONA PLATERO, C. OTERO AREÁN, E. GARRONE, A. ZECCHINA, *Catal. Lett.*, 1999, **61**, 187.
- ⁴⁰ H. P. KLUG, L. E. ALEXANDER, *X Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, 1974.
- ⁴¹ L. MARCHESE, S. BORDIGA, S. COLUCCIA, G. MARTRA, A. ZECCHINA, *J. Chem. Soc.*, 1993, **89**, 3483.
- ⁴² C. OTERO AREÁN, O. V. MANOILOVA, A. A. TSYGANENKO, G. TURNES PALOMINO, M. PEÑARROYA MENTRUIT, F. GEOBALDO, E. GARRONE, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, **7**, 1739.
- ⁴³ M. BOURGOGNE, J. L. GUTH, R. WEY, US Patent, 4 503 024, 1985.
- ⁴⁴ S. I. ZONES, R. A. VAN NORDSTRAND, US Patent, 4 544 538, 1985.
- ⁴⁵ S. I. ZONES, R. A. VAN NORDSTRAND, *Zeolites*, 1988, **8**, 166.
- ⁴⁶ M. M. J. TREACY, J. B. HIGGINS, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, 2001.
- ⁴⁷ P. NACHTIGALL, M. RODRÍGUEZ DELGADO, K. FROLICH, R. BULANEK, G. TURNES PALOMINO, C. LÓPEZ BAUÇÀ, C. OTERO AREÁN, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2007, **106**, 162.
- ⁴⁸ C. OTERO AREÁN, M. RODRÍGUEZ DELGADO, K. FROLICH, R. BULANEK, A. PULIDO, G. FIOLE BIBILONI, P. NACHTIGALL, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 4658.
- ⁴⁹ B. BONELLI, E. GARRONE, B. FUBINI, B. ONIDA, M. RODRÍGUEZ DELGADO, C. OTERO AREÁN, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 2900.