



# CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



EXCELENCIA  
SEVERO  
OCHOA



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

**TRABAJO FINAL DE MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-5  
PREPARADAS EN MEDIO FLUORURO EMPLEANDO DISTINTOS  
AGENTES ORGÁNICOS DIRECTORES DE ESTRUCTURA**

PRESENTADO POR:

**JORGE FRANCO SUS**

DIRIGIDO POR:

**DRA. SUSANA VALENCIA VALENCIA**

TUTOR EXPERIMENTAL:

**JOAQUÍN MARTÍNEZ ORTIGOSA**

SEPTIEMBRE 2018



# INDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>3</b>
1.1 Zeolitas: Definición Y Clasificación .....	3
1.2 Propiedades Y Aplicaciones De Zeolitas .....	6
1.2.1 Propiedades.....	6
1.2.2 Aplicaciones.....	6
1.3 Síntesis Hidrotermal De Zeolitas .....	9
1.3.1 Etapas De La Cristalización De Zeolitas .....	9
1.3.2 Variables De Síntesis .....	11
1.3.3 Agentes Directores De Estructura .....	12
1.3.4 Síntesis En Medio Fluoruro .....	13
1.4 Zeolita ZSM-5 .....	14
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
<b>3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>17</b>
3.1 Síntesis Hidrotermal De Zeolitas .....	17
3.1.1 Reactivos Empleados.....	17
3.1.2 Síntesis De Agentes Directores De Estructura.....	17
3.1.3 Diseño De Experimentos .....	21
3.1.4 Condiciones De Síntesis De Zeolitas.....	22
3.1.5 Calcinación de Zeolitas .....	23
3.2 Técnicas De Caracterización.....	25
3.2.1 Difracción de rayos X en polvo .....	25
3.2.2 Análisis Elemental .....	26
3.2.3 Análisis Químico (ICP).....	26
3.2.4 Resonancia Magnética Nuclear .....	26
3.2.5 Adsorción De N <sub>2</sub> .....	27
3.2.6 Microscopia Electrónica De Barrido De Emisión De Campo (FESEM) .....	28
3.2.7 Análisis Termogravimétrico.....	28
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>29</b>
4.1 Selección De Los Agentes Directores De Estructura .....	29
4.2 Síntesis Y Caracterización De Zeolita ZSM-5 Pura Sílice .....	29
4.2.1 TBA y TBP como agentes directores.....	29
4.2.2 TBMA y TBMP Como Agentes Directores.....	36
4.3 Síntesis Y Caracterización De Zeolita Zsm-5 Con Aluminio .....	43
4.3.1 TBA y TBP Como Agentes Directores De Estructura .....	43

4.3.2 TBMA y TBMP Como Agentes Directores.....	44
4.3.3 TPA y TPP Como Agentes Directores.....	52
4.3.4 TEA y TEP Como Agentes Directores.....	59
4.4. Caracterización De Las Zeolitas ZSM-5 Calcinadas.....	65
4.4.1 Zeolitas Pura Sílice.....	65
4.4.2 Zeolitas Con Aluminio.....	66
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>70</b>
<b>6. AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>71</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>72</b>

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Zeolitas: Definición Y Clasificación

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de elevada microporosidad, incluidos en el grupo de los tectosilicatos. Poseen una red tridimensional compuesta por tetraedros  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  que se encuentran compartiendo los vértices (átomos de oxígeno), de forma que cada oxígeno forma parte de dos unidades tetraédricas. Conceptualmente, las zeolitas pueden considerarse estructuras pura sílice donde una cierta proporción de los átomos de silicio ha sido sustituida isomórficamente por átomos de aluminio. A pesar de que el aluminio es el elemento que habitualmente sustituye al silicio en las zeolitas naturales, el término zeolita también comprende estructuras donde otros heteroátomos ocupan parcialmente las posiciones tetraédricas. Los heteroátomos que pueden sustituir isomórficamente al  $\text{Si}^{4+}$  cumplen dos condiciones: su carga está comprendida entre 2+ y 5+ y respetan la 1ª regla de Pauling ( $0.225 \leq R_T/R_{\text{O}_2} \leq 0.414$ ). Entre los elementos que habitualmente ocupan posiciones de red se encuentran P (V), Ti(IV), Ge(IV), B(III), Be(II) o Zn(II) [1]. La incorporación de estos elementos se puede conseguir durante la síntesis o en tratamientos posteriores.

En la actualidad, es posible reproducir estructuras zeolíticas en ausencia de silicio. Estos materiales se denominan zeotipos [2], y entre ellos se encuentran los aluminofosfatos o los germanatos.

Debido a la existencia de zeotipos, hoy en día el término zeolita no se relaciona con la composición del material. Cualquier estructura tridimensional formada por tetraedros  $\text{TO}_4$  compartiendo vértices, que posea cristalinidad y un sistema de canales y/o cavidades que le confieran microporosidad, puede denominarse zeolita.

Tomando como punto de partida una zeolita pura sílice, la carga positiva de cada  $\text{Si}^{4+}$  se encuentra compensada por la carga de 4/2 aniones  $\text{O}^{2-}$ . En el caso de que las posiciones tetraédricas se encuentren ocupadas por cationes de valencia inferior a 4+, se generan cargas negativas en la red de tetraedros. También generan cargas negativas en la estructura los agentes movilizantes ocluidos en su interior y defectos cristalinos. Para alcanzar la electroneutralidad, el sólido debe alojar cationes en su interior. Dichos cationes pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos, y se disponen en el sistema de canales y cavidades del material microporoso. Debido a la afinidad de las zeolitas por el agua, en la porosidad de las zeolitas se encuentran a su vez moléculas de agua.

La fórmula empírica de una zeolita se puede expresar de la siguiente forma:



Donde;

-M es un catión de carga  $n+$  que compensa la carga negativa generada por elementos de valencia inferior a 4+, que sustituyen isomórficamente al silicio.

-T(II), T(III) y T(IV) son los cationes que ocupan el centro de las unidades tetraédricas.

Es importante resaltar que en las zeolitas aplica en la gran mayoría de los casos la regla de Lowenstein. Se trata de una observación empírica que establece que no es posible encontrar dos cationes  $Al^{3+}$  adyacentes, es decir, compartiendo un átomo de oxígeno (Al-O-Al). El fundamento de la regla de Lowenstein es termodinámico y se basa en que dos tetraedros cargados negativamente tan próximos, eleva de tal manera la energía del sólido que es imposible su formación. La regla de Lowenstein limita directamente la composición de las zeolitas, siendo imposible sintetizar hidrotermalmente zeolitas con relación Si/Al inferior a 1 en el sólido.

Existen materiales zeolíticos presentes en la naturaleza como minerales, mientras que otras zeolitas (bien sea por su estructura y/o composición) sólo pueden obtenerse en el laboratorio.

El primer informe científico acerca de zeolitas data del año 1765 y se debe a Cronstedt [3], quien descubrió el mineral Stilbita. Cronstedt observó que la Stilbita desprendía agua violentamente al ser calentada, por lo que denominó al material “piedra que hierve”. Ese fue el origen de la palabra griega Zeolita (Zeo=hervir, y lithos=piedra) que posteriormente pasaría a incluir un número casi interminable de sólidos cristalinos. Hubo que esperar casi un siglo hasta que se intentó la síntesis de zeolitas en el laboratorio (1862, St. Claire Deville). No obstante, los primeros avances significativos en el ámbito de la síntesis fueron llevados a cabo por Milton y Breck, en la empresa *Union Carbide*, a mediados del siglo XX. Fue en esa época cuando las zeolitas empezaron a considerarse como materiales con un gran potencial a escala industrial, por lo que las zeolitas pasaron a tener, hasta hoy en día, un protagonismo considerable dentro de la Química.

Los tetraedros formados por cuatro átomos de oxígeno y un elemento central, constituyen las unidades de construcción primarias de las zeolitas. La topología indica que el número de estructuras zeolíticas hipotéticas, resultado de disponer los tetraedros en el espacio en diferentes configuraciones, es casi ilimitado. A día de hoy la IZA (International Zeolite Association) ha reconocido 239 tipos de redes cristalinas microporosas constituidas por tetraedros conectados entre sí, y cada año el número de estructuras reportadas aumenta. A cada estructura la IZA le asigna un código de tres letras (por ejemplo, MFI para ZSM-5) con el objetivo de identificar inequívocamente cada estructura.

Para simplificar la descripción de las estructuras zeolíticas, frecuentemente se recurre a las unidades de construcción secundarias (secondary building units, SBUs). Las SBUs son agrupaciones pequeñas de tetraedros conectados entre sí, que frecuentemente aparecen en las estructuras zeolíticas. Existe un número exacto de SBUs, que permite reconstruir todas las estructuras conocidas, bien por repetición de una única SBU o por combinación de varias de ellas. Algunas unidades de construcción secundarias se muestran en la Figura 1.

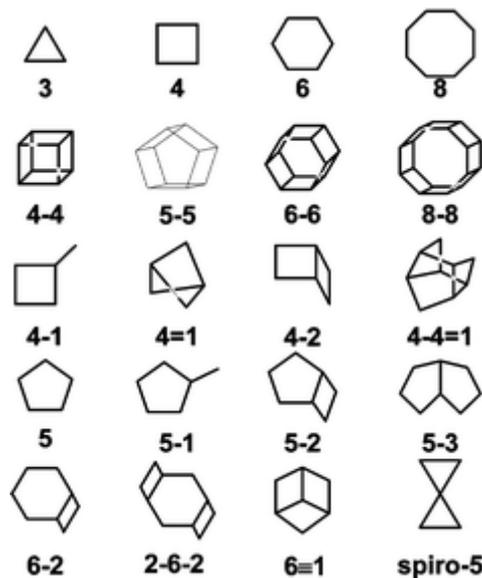


Figura 1. SBU's habituales en zeolitas

Dentro de las unidades de construcción secundarias encontramos anillos con distinto número de vértices (tetraedros o *member rings*), anillos dobles o poliedros. El siguiente nivel de complejidad en la descripción de estructuras zeolíticas viene dado por las unidades compuestas (Composite Building Units). Así, por ejemplo, la caja sodalita es una unidad compuesta de gran importancia ya que aparece en la estructura de las zeolitas LTA, FAU y SOD.

La clasificación de la IZA es inequívoca, pero el código asignado a cada estructura no aporta información directa sobre la misma. Es frecuente clasificar las estructuras zeolíticas en función de parámetros estructurales, tales como la apertura de poro o la conectividad de los canales.

El tamaño de apertura de poro controla el acceso de las moléculas a los canales de la zeolita. En función del número de tetraedros que delimitan los poros (*member rings*, MR), las zeolitas se clasifican según la siguiente tabla [4].

Denominación	Número de MR	Diámetro de poro*
Zeolitas de poro pequeño	8	4 Å
Zeolitas de poro mediano	10	5,5 Å
Zeolitas de poro grande	12	7,5 Å
Zeolitas de poro extra grande	12+	7,5+ Å

\*Diámetro de poro uniforme, suponiendo planaridad total del anillo y ausencia de elipticidad.

Atendiendo a la dimensionalidad de los canales presentes en la estructura, las zeolitas se pueden clasificar en:

- Zeolitas 1D; canales unidimensionales. Los canales no se encuentran conectados entre ellos.

- Zeolitas 2D; canales dispuestos en dos dimensiones. Los canales pueden estar conectados entre sí o ser independientes.

- Zeolitas 3D; canales dirigidos en 3 dimensiones del espacio. Cualquier lugar dentro del sistema poroso es accesible desde cualquier punto del cristal.

## 1.2 Propiedades Y Aplicaciones De Zeolitas

### 1.2.1 Propiedades

Las zeolitas son sólidos microporosos con propiedades únicas que dotan a estos materiales de gran utilidad en la industria química. El éxito industrial de las zeolitas está ligado a sus características, las cuales se numeran a continuación.

1. Poseen sistemas regulares de canales y cavidades de dimensiones moleculares. Debido a que el diámetro cinético de las moléculas determina que éstas puedan acceder o abandonar el sólido, las zeolitas actúan como tamices moleculares, discriminando entre moléculas con una precisión menor a 1 Å.

2. La elevada porosidad de las estructuras confiere a las zeolitas altos valores de área específica y volumen de microporo.

3. Presentan gran estabilidad térmica e hidrotérmica, que permiten a las zeolitas soportar condiciones de operación severas. La estabilidad está relacionada con su naturaleza cristalina, y en general las zeolitas con un alto contenido en silicio son más estables.

4. Numerosas propiedades de las zeolitas pueden modularse (durante la síntesis o con tratamientos posteriores) con el propósito de diseñarlas para un proceso específico. Entre las características que pueden controlarse se encuentran: el número de centros ácidos/redox [5], la fortaleza de los centros activos, la hidrofobicidad de la superficie, las propiedades texturales, la composición del sólido y el tamaño de cristal.

### 1.2.2 Aplicaciones

Las zeolitas gozan de un gran protagonismo en la industria, especialmente dentro de la petroquímica y refino de petróleo. Entre las aplicaciones de las zeolitas que se llevan a cabo a gran escala y están altamente optimizadas, destacan las siguientes.

#### **1. Zeolitas como adsorbentes en procesos de separación de gases**

Una de las operaciones más comunes en las industrias (alimentaria, médica, petroquímica, energética etc. es la separación de gases que forman parte de una misma corriente. Una zeolita adecuada es capaz de disminuir hasta ppb los niveles de componentes presentes en cantidades iniciales desde tantos por ciento hasta trazas.

El gran potencial de las zeolitas para actuar como adsorbentes selectivos se debe a sus estructuras cristalinas microporosas y a la posibilidad de adaptar la polaridad de la superficie a una separación específica, mediante cambios en la composición.

La separación de gases por adsorción en zeolitas puede deberse a factores termodinámicos o cinéticos. La separación termodinámica es posible cuando los compuestos a separar presentan isotermas de adsorción sobre la superficie de la zeolita muy diferentes, bien sea por factores energéticos de la adsorción o por diferencias en la superficie accesible para cada compuesto, si el tamaño de poro del material es tal que actúa como tamiz molecular. Constituyen separaciones termodinámicas la separación de hidrocarburos lineales de otros ramificados (ej. Butano de isobutano, en zeolita ITQ-29) o la separación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mediante zeolita Y de baja relación Si/Al.

Se habla de separación cinética cuando existen diferencias considerables entre las constantes de difusión de las moléculas dentro del sistema de canales y cavidades de la zeolita. De esta forma es posible separar moléculas que difunden rápido a través de los poros, de otras que difunden más lentamente. Es el caso de la separación propano/propeno, para los que la zeolita ITQ-32 permite la separación difusional.

## **2. Zeolitas como intercambiadores catiónicos**

El intercambio iónico consiste en la transferencia bidireccional de iones entre dos fases, sin modificar la carga eléctrica inicial de las fases. La extensión en que ocurre el intercambio de iones depende de numerosos factores: carga y tamaño de los iones intercambiados, interacción de los iones con las fases, temperatura o concentración de las especies cargadas.

En las zeolitas, como consecuencia de la sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por otros cationes de valencia inferior, se genera un exceso de carga negativa en la red tridimensional, que debe ser compensado por cationes extra-red. Los cationes de compensación de carga son lábiles, hecho que dota a las zeolitas de propiedades de intercambio catiónico. Cada estructura zeolítica es singular, y la extensión y selectividad con que ocurre el intercambio catiónico depende de la misma. Existen zeolitas que permiten un intercambio completo de cationes (Zeolita A o Chabazita) mientras que en otras el intercambio es limitado. Es el caso de la Zeolita L, donde los cationes extra-red alojados en los canales son susceptibles de ser intercambiados mientras que los presentes en las cavidades son inamovibles. Para zeolitas flexibles, el intercambio catiónico puede tener efectos estructurales. El caso más llamativo corresponde al intercambio de la Natrolita con iones  $\text{Cs}^+$ , que produce una expansión volumétrica de hasta un 18% en el material.

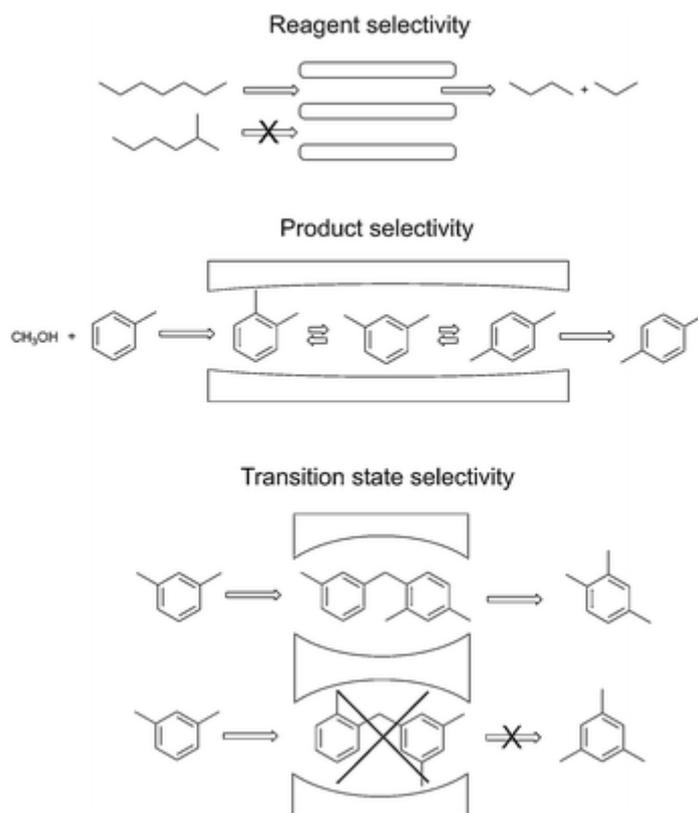
Las propiedades como intercambiadores catiónicos de las zeolitas se explotan principalmente en el tratamiento de aguas. El objetivo puede ser eliminar especies tales como  $\text{NH}_4^+$  o cationes de metales pesados de aguas residuales, o simplemente ablandar el agua. Este es el caso de las zeolitas como aditivos en detergentes [6], donde se busca reemplazar los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  del agua para mejorar la acción de los tensoactivos.

## **3. Zeolitas en catálisis heterogénea**

El consumo mundial de zeolitas en catálisis está próximo a las 250 toneladas al año. Las zeolitas se emplean como catalizadores en numerosas operaciones de refinación, entre las que destacan reacciones de hidrocrackeo, alquilación, isomerización y el crackeo catalítico en lecho fluidizado (FCC). Dentro de FCC, la zeolita Y está tan extendida que representa el catalizador zeolítico con mayor consumo a nivel global. Numerosos procesos petroquímicos también se basan en el empleo de zeolitas como catalizadores. Entre ellos, tienen gran relevancia la producción de fenol

por hidroxilación, la obtención de etilbenceno por alquilación o la epoxidación del propileno. Las zeolitas también catalizan reacciones propias de la química fina, representando esta aplicación una línea de investigación de gran interés.

El éxito de las zeolitas en catálisis se debe a sus propiedades. Por una parte, se pueden conseguir zeolitas con propiedades redox (V(IV) o Ti(IV) en posiciones tetraédricas), acidez Bronsted (protones como cationes de compensación de carga) o acidez Lewis (relacionada con aluminio octaédrico extra-red). Además, la fortaleza de los centros catalíticos puede modularse fácilmente, lo cual permite alcanzar elevada selectividad al producto buscado, evitando reacciones indeseadas. Por su estructura porosa regular, las zeolitas también poseen lo que se conoce como selectividad de forma [7], que puede consistir en restringir la entrada de reactivos al interior de la zeolita, impedir la formación de ciertos estados de transición o imposibilitar la salida de productos. La selectividad de forma se debe exclusivamente a factores geométricos, y sus subtipos aparecen en la siguiente imagen.



**Figura 2. Subtipos de selectividad de forma**

## 1.3 Síntesis Hidrotermal De Zeolitas

Las zeolitas se obtienen en el laboratorio mediante síntesis hidrotermal, en la mayoría de los casos. El pionero en documentar experimentos de este tipo fue Barrer [8], en la década de 1940.

Generalmente, las zeolitas se sintetizan en medio acuoso bajo condiciones hidrotermales (temperaturas entre 100 y 200°C) y en el interior de sistemas herméticos, por lo que la presión alcanzada es autógena. El sólido cristaliza a partir de un gel de síntesis preparado previamente en el laboratorio, el cual contiene las siguientes especies químicas en cantidades variables:

- Precursores de la red zeolítica. Son las especies que aportan silicio, aluminio u otros heteroátomos que quieran incorporarse a la red, además de oxígeno. Es frecuente el empleo de óxidos (ej.  $\text{SiO}_2$ ), hidróxidos (ej.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) o alcóxidos (ej. Tetraetil ortosilicato) como precursores.
- Agua. Proporciona el medio de reacción.
- Agentes directores de estructura. En la síntesis de zeolitas de alta relación Si/Al, frecuentemente se emplean cationes amonio cuaternario, aunque existen otras alternativas, como aminas, iones fosfonio o especies fosfaceno. Tienen las funciones de estabilizar y dirigir la formación de la estructura microporosa, además de compensar la carga negativa que introducen en el sólido el agente movilizante ocluido y las sustituciones isomórficas del  $\text{Si}^{4+}$ . En el caso de las zeolitas de baja relación Si/Al, este papel lo realizan cationes alcalinos o alcalinotérreos.
- Agente movilizante. Es la especie que favorece la disolución de los precursores, generando aniones silicato y aluminosilicato. También cataliza la formación y ruptura de enlaces. Es muy frecuente el uso de  $\text{OH}^-$  como agente movilizante, siendo la síntesis de zeolitas en medio alcalino (pH 8-12). También es posible el empleo de  $\text{F}^-$  en medio de reacción neutro.

Existe un número elevadísimo de variables que influyen en mayor o menor medida en la síntesis [9]. Una de las más importantes es el tiempo de cristalización. A pesar de los esfuerzos por racionalizar el proceso de formación de las zeolitas durante la síntesis, la relación entre la estructura formada y las variables de síntesis no se conoce perfectamente. Esto es debido a la complejidad de los mecanismos que tienen lugar y a la naturaleza metaestable de las zeolitas.

### 1.3.1 Etapas De La Cristalización De Zeolitas

La cristalización de zeolitas es un proceso complejo que puede dividirse en cuatro etapas: periodo de inducción, nucleación, crecimiento cristalino y terminación. Aunque la nucleación y el crecimiento cristalino no son dos etapas bien diferenciadas temporalmente, sino que se solapan, la nucleación tiene lugar antes que el crecimiento cristalino. A continuación, se explica con más detalle cada una de las etapas que constituyen la cristalización de zeolitas.

#### **Periodo de inducción**

En esta etapa se produce la disolución (en mayor o menor grado) de las especies precursoras de silicio y aluminio (u otros metales). En la fase acuosa del gel se producen equilibrios de

polimerización-despolimerización que dan lugar a la formación de oligómeros silicato y aluminosilicato en disolución.

### **Periodo de nucleación**

Durante la nucleación, la polimerización de los oligómeros en disolución produce cristales de dimensiones nanométricas, de tamaño suficiente como para ser estables en el medio y no redisolverse por la acción del agente movilizante. El agente director de estructura favorece la formación de núcleos de ciertas fases sobre otras, ya que la forma del ADE condiciona la geometría de su esfera de solvatación, constituida inicialmente por moléculas de agua, que son reemplazadas posteriormente por especies de silicio y aluminio disueltas. De esta forma las especies precursoras adoptan en disolución configuraciones próximas a las observadas en algunas estructuras zeolíticas, favoreciéndose la formación de estas últimas. Se distinguen dos tipos de nucleación:

- **Nucleación primaria.** Compuesta por dos variantes, la homogénea y la heterogénea. La nucleación homogénea se produce a partir únicamente de la disolución sobresaturada. Se considera nucleación heterogénea cuando la formación de núcleos se ve asistida por la presencia de superficies sólidas (paredes del recipiente, partículas de polvo etc.), que disminuyen la energía de activación de la nucleación [10].

- **Nucleación secundaria.** Constituye la formación de núcleos de una fase cristalina sobre la superficie de cristales de la misma fase, presentes en el medio. Los cristales que inducen la nucleación secundaria han podido formarse previamente por nucleación primaria o haber sido añadidos externamente (cristales de siembra).

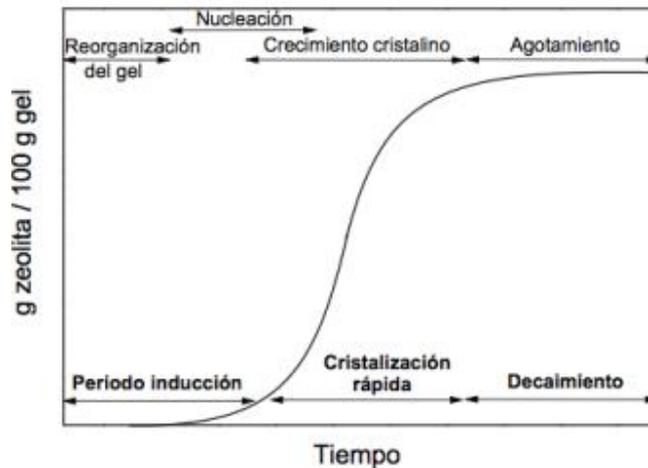
### **Crecimiento cristalino**

Consiste en la incorporación de las especies precursoras a los núcleos estables formados durante la nucleación. Es una etapa rápida donde los cristales crecen hasta un tamaño varios órdenes de magnitud superior al del núcleo inicial. Históricamente se han propuesto distintos modelos de crecimiento cristalino. Algunos se basaban en la incorporación al núcleo de especies precursoras de silicio y aluminio disueltas [11], desde la fase líquida del gel. Otros modelos sugerían que el cristal crece por reordenamiento del sólido amorfo presente en el gel [12]. En la actualidad se acepta un modelo mixto en el cual las especies precursoras pueden añadirse de forma ordenada a los núcleos, bien desde la fase líquida del gel o por migración desde el sólido amorfo.

### **Terminación**

Se caracteriza por una disminución drástica en la velocidad de cristalización. Esta etapa se alcanza cuando se agotan los reactivos que intervienen en la cristalización.

La siguiente figura muestra la curva de cristalización en zeolitas.



**Figura 3. Curva de cristalización de zeolitas.**

### 1.3.2 Variables De Síntesis

Entre las numerosas variables de la síntesis hidrotérmal, las que más impacto tienen sobre la zeolita obtenida son las siguientes.

#### **Los reactivos precursores empleados y la composición molar del gel de síntesis**

La elección de unos reactivos u otros puede provocar cambios en la estructura y composición de la zeolita final. Simplemente cambiar la fuente de sílice (sílice amorfa en lugar de tetraetil ortosilicato, por ejemplo) puede tener consecuencias en el producto obtenido. Si se añaden al gel cationes que pueden sustituir isomórficamente al  $\text{Si}^{4+}$  y presentan efecto director, puede cambiar la estructura de la zeolita. Es el caso del  $\text{Ge}^{4+}$ , que dirige la cristalización hacia estructuras con cajas D4R [13]. Las proporciones entre los reactivos también influyen en la zeolita sintetizada. Por ejemplo, bajas relaciones Si/Al en el gel de síntesis favorecen la cristalización de estructuras menos densas.

#### **El agente director de estructura empleado**

El ADE tiene una gran influencia en la estructura de la zeolita sintetizada. Existen ADEs con efecto principalmente estabilizante, que permiten la cristalización de numerosas estructuras. Otros, sin embargo, dirigen la síntesis hacia unas pocas fases zeolíticas. También hay ADEs con efecto plantilla, que permiten la obtención de una estructura concreta.

#### **El agente mineralizante presente en el gel de síntesis**

El agente movilizante empleado puede tener efecto director de estructura, influir en el grado de cristalinidad de la zeolita, o afectar a la estabilidad del agente director de estructura orgánico.

#### **La temperatura y tiempo de cristalización**

Desde el punto de vista termodinámico, las zeolitas son metaestables. Debido a la porosidad de estos materiales, su energía es más elevada que la de otras fases más densas de la sílice, como el cuarzo. La formación de las fases más estables se favorece a temperaturas altas y tiempos de reacción largos, por lo que el control de estas dos variables es fundamental para obtener la zeolita buscada.

## El uso de cristales siembra

La adición al gel de cristales con la estructura de la zeolita que se quiere sintetizar, permite la nucleación secundaria desde los primeros instantes de la síntesis. De esta manera es muy difícil que cristalicen otras estructuras.

### 1.3.3 Agentes Directores De Estructura

Los agentes directores de estructura que promueven la síntesis de zeolitas en la naturaleza, son inorgánicos (cationes alcalinos y alcalinotérreos). En las primeras síntesis de zeolitas en el laboratorio también se usaron cationes alcalinos como ADEs, en medio básico. Las zeolitas que cristalizaban eran muy ricas en aluminio (Si/Al cercano a 1), debido a la gran cantidad de cationes alcalinos que se alojaban en posiciones extra-red. Fue Barrer quien introdujo en 1961 el uso de agentes directores de estructura orgánicos, en concreto cationes tetraalquilamonio. Esta clase de cationes permitió obtener desde entonces nuevas estructuras (Beta y ZSM-5) y alcanzar relaciones Si/Al elevadas. Al ser los ADEs orgánicos más voluminosos que los cationes alcalinos/alcalinotérreos, se introducen menos cargas positivas en las porosidades de la zeolita, que para alcanzar electroneutralidad requieren menos incorporación de cationes di o trivalentes en la red de tetraedros.

Hoy en día los agentes directores de estructura orgánicos más usados siguen siendo los cationes amonio cuaternario, pero especies fosforadas, tales como fosfacenos o cationes alquilfosfonio, están ofreciendo buenos resultados en síntesis. Empleando cationes  $PR_4^+$  se han sintetizado recientemente varias estructuras.

Los cationes tetraalquilfosfonio son químicamente similares a los cationes tetraalquilamonio, dado que ambos elementos centrales (P y N) pertenecen al grupo 15 de la tabla periódica. Al igual que el nitrógeno, el fósforo admite una amplia gama de sustituyentes alquílicos. Un punto a favor de los cationes tetraalquilfosfonio es que éstos no sufren la degradación de Hoffmann, reacción catalizada por bases fuertes y que sí se produce sobre los cationes tetraalquilamonio. La mayor estabilidad de los cationes tetraalquilfosfonio hace que sean más adecuados que los cationes tetraalquilamonio cuando las condiciones de cristalización sean severas (altos pHs y/o temperaturas). No obstante, la eliminación de los ADEs fosforados alojados en el sistema poroso de las zeolitas, es más complicada que en el caso de ADEs nitrogenados. Mediante calcinación en atmósfera oxidante, los cationes tetraalquilamonio son cuantitativamente eliminados en forma de  $CO_2$ ,  $NO_x$  y  $H_2O$ , mientras que los cationes tetraalquilfosfonio descomponen parcialmente en óxidos de fósforo y otras especies, que permanecen en los poros de la zeolita. La calcinación en presencia de hidrógeno permite liberar completamente los poros cuando se emplean cationes tetraalquilfosfonio en la síntesis.

El agente director de estructura orgánico estabiliza las estructuras por llenado de los poros, pero también influye en el grado de sustitución isomórfica del  $Si^{4+}$  así como en las características estructurales (diámetro de poro, dimensionalidad de los canales, presencia de cavidades etc.) de la zeolita obtenida. Entre las propiedades de la molécula que determinan su efecto, las más importantes son: el tamaño y carga, la morfología, la rigidez de la molécula y su carácter hidrófobo. La hidrofobicidad del ADE orgánico se mide con la relación C/N o C/P. Dicho parámetro debe estar en un rango determinado para que el ADE sea soluble en el disolvente

pero no interaccione en exceso con el mismo, lo cual dificultaría la incorporación del ADE a la zeolita.

En función de su especificidad por las distintas estructuras zeolíticas, el efecto del ADE orgánico puede ser:

- **Estabilización por llenado de poros.** Realmente ocurre con todos los ADEs, pero es el único papel de aquellos poco específicos que dan lugar a muchas estructuras diferentes. La estabilización se produce por interacciones Van Der Waals y electrostáticas entre el ADE y la red. Para minimizar la energía del sólido los cationes orgánicos se dispondrán en los poros, próximos a cargas negativas de la red. Ejemplos de esta clase de ADE son el catión tetraetilamonio y diversos diamonios flexibles, como el hexametonio.
- **Efecto director de estructura.** Por sus características, son más específicos y dirigen la cristalización hacia un número reducido de estructuras. Se ha descrito que los requisitos para que una molécula tenga buen efecto director de estructura son que posea una relación C/N comprendida entre 11 y 15, que sea rígida y relativamente voluminosa.
- **Efecto *template* (plantilla).** Existe una correlación muy fuerte entre la forma y tamaño del ADE y una estructura zeolítica concreta, de forma que sólo puede cristalizar esa fase. En general el efecto plantilla aumenta con el tamaño y rigidez de la molécula. Constituye un ADE con efecto plantilla el catión triamonio cuaternario empleado en la síntesis de ZSM-18 [14].

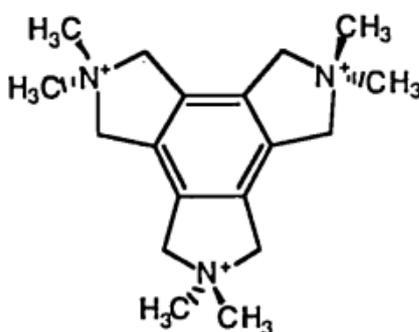


Figura 4. Catión plantilla de ZSM-18

#### 1.3.4 Síntesis En Medio Fluoruro

El uso de anión fluoruro como agente movilizante se debe a Flanigen y Patton [15], quienes en 1978 realizaron los primeros experimentos de este tipo. Desde entonces, una variedad de estructuras zeolíticas se han preparado con éxito. Generalmente, el anión  $F^-$  se añade al gel de síntesis en forma de HF o  $NH_4F$ . El ión fluoruro solubiliza el sólido amorfo del gel mediante la formación de complejos silicato/aluminosilicato fluorados, a partir de los cuales cristaliza la zeolita.

El papel que desempeñaba tradicionalmente el ión  $OH^-$  en la síntesis de zeolitas lo ejerce igualmente el ión  $F^-$ , pero existen ciertas diferencias entre ambos agentes movilizantes [16]:

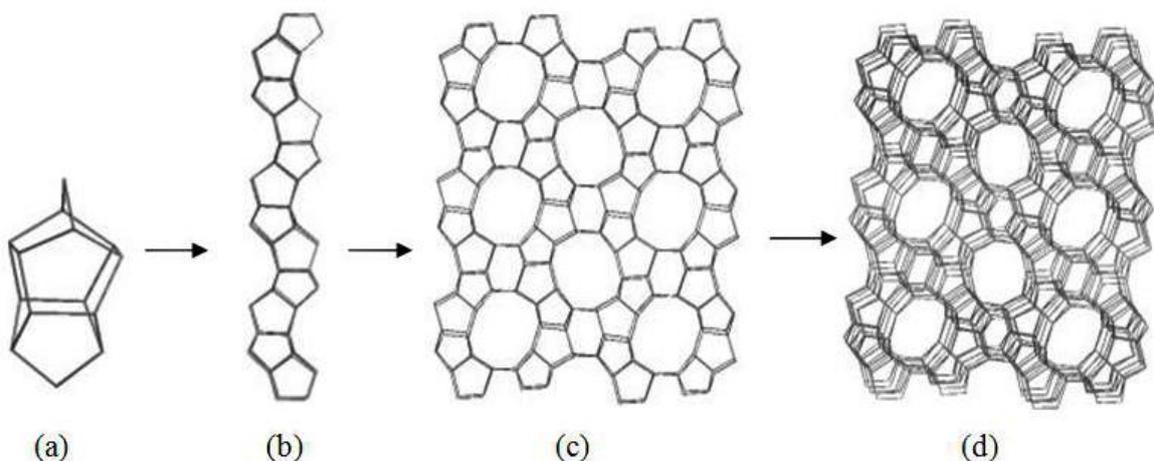
1. Al permitir el ión  $F^-$  la síntesis en medio neutro o ligeramente ácido, la estabilidad de los ADEs orgánicos es mayor respecto a medios alcalinos. También es posible sintetizar materiales que no cristalizan a pH básico. Igualmente, se facilita la incorporación a la red de elementos ligeramente solubles en medio alcalino ( $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  etc.).
2. Las zeolitas preparadas en medio fluoruro presentan mayor hidrofobicidad y tamaños de cristal superiores a las obtenidas en condiciones alcalinas.
3. Empleando  $F^-$  como agente movilizante se sintetizan zeolitas con mayor grado de cristalinidad que en presencia de  $OH^-$ . El menor número de defectos cristalinos aporta a las zeolitas mayor estabilidad térmica, centros ácidos Bronsted más fuertes y carácter hidrófobo.

Una característica relevante del anión  $F^-$  es que presenta efecto director de estructura hacia la formación de pequeñas cajas (como son las cajas *double four ring, D4R*), donde permanece oculto en el sólido final. De esta forma el fluoruro promueve la cristalización de determinadas estructuras, como son ITQ-7, ITQ-12 o ITQ-17.

#### 1.4 Zeolita ZSM-5

La primera síntesis de zeolitas con estructura ZSM-5 data del año 1969 y se debe a Argauer y Landolt [3], dos químicos de la compañía *Mobil Oil Company*. Posteriormente la estructura fue patentada por la empresa en 1975 y rápidamente comenzó a adquirir relevancia por su potencial en numerosas aplicaciones, hasta el punto de que hoy en día probablemente se trate del catalizador zeolítico implementado en el mayor número de procesos.

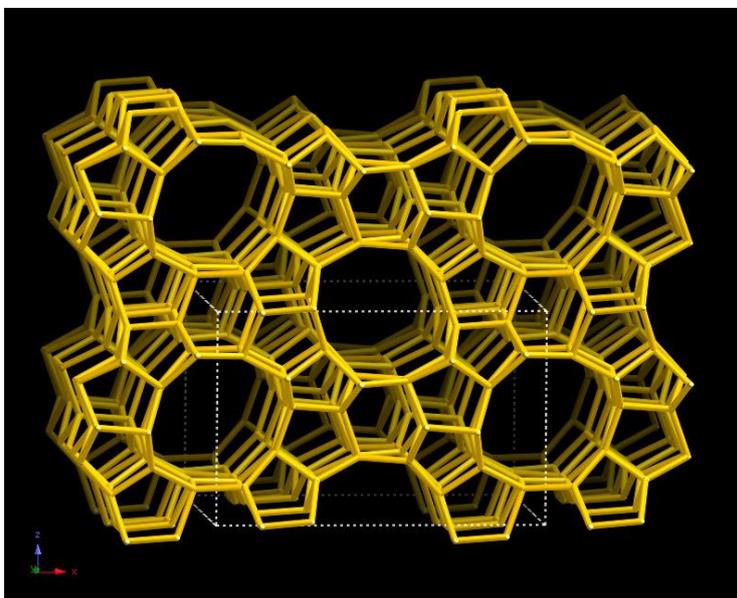
Cuando la estructura ZSM-5 fue reconocida por la Asociación Internacional de Zeolitas, se rebautizó como MFI. La red tridimensional de tetraedros  $TO_4$  propia de MFI se puede construir tomando como punto de partida la unidad *pentasil*, tal como se esquematiza en la Figura 5.



**Figura 5. Formación de la estructura MFI a partir de la unidad pentasil.**

Conectando las unidades pentasil en una única dimensión se obtienen cadenas, las cuales generan una lámina si se unen en un plano a través de oxígenos puente. Disponiendo láminas

unas sobre otras, de forma que exista un centro de inversión entre cada lámina y su vecina, se obtiene la estructura tridimensional conocida bajo el código MFI. El resultado es una estructura cristalina perteneciente al sistema Ortorrómbico, con una densidad de red de  $18,4 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$ . El sistema de canales está formado por canales rectos que intersectan con otros sinusoidales [17]. La estructura MFI se clasifica dentro de las zeolitas de poro mediano, ya que todos los canales existentes están delimitados por anillos de diez tetraedros.



**Figura 6. Estructura MFI desde perspectiva [010].**

En forma de aluminosilicato, la fórmula empírica de una zeolita ZSM-5 se representa de la forma:



ZSM-5 es empleada en procesos de separación de gases y líquidos, y como catalizador en numerosas reacciones que requieren acidez. Entre ellas se encuentran reacciones propias de la química fina o de la petroquímica, como alquilaciones e isomerizaciones. Una reacción de extrema importancia industrial catalizada por ZSM-5 es la isomerización de orto y meta-xileno en para-xileno.

Respecto a la síntesis de zeolitas ZSM-5, anteriormente predominaba la síntesis en medio básico empleando tetrapropilamonio (TPA) como agente director de estructura. En la actualidad también es posible la síntesis en medio fluoruro, asistida por ADEs distintos al TPA, como son TEA, TBA o sales de diamonio cuaternario [18].

## 2. OBJETIVOS

Este proyecto tiene por objeto la preparación de zeolita ZSM-5 en composición puramente silíceas y con distintos contenidos en Al empleando aniones fluoruro como agente movilizador y diferentes cationes orgánicos como agentes directores de estructura (ADE). Recientemente, se ha descrito que el tamaño y forma del ADE afecta al orden estructural de la ZSM-5 puramente silíceas y probablemente también a la concentración de defectos. Los cationes orgánicos seleccionados para las síntesis son una serie de cationes amonio cuaternario e iones fosfonio.

En concreto, los objetivos abarcan los siguientes apartados:

- Síntesis de zeolita ZSM-5 en medio fluoruro, de composición puramente silíceas, empleando como ADEs: tetrabutilamonio (TBA), tetrabutilfosfonio (TBP), tributimetilamonio (TBMA), tributimetilfosfonio (TBMP) y mezclas de los amonio y fosfonio similares.
- Síntesis de zeolita ZSM-5 en medio fluoruro, con distintas relaciones Si/Al, empleando los ADEs: tetraetilamonio (TEA), tetraetilfosfonio (TEP), tetrapropilamonio (TPA), tetrapropilfosfonio (TPP), tetrabutilamonio (TBA), tetrabutilfosfonio (TBP), tributimetilamonio (TBMA), tributimetilfosfonio (TBMP) y mezclas de los amonio y fosfonio similares. En concreto, se pretende obtener materiales con relaciones molares Si/Al comprendidas entre 15 y 100.
- Caracterización de los materiales obtenidos mediante distintas técnicas, tales como difracción de rayos X en polvo, análisis elemental y termogravimétrico, microscopía electrónica y resonancia magnética nuclear de sólidos, entre otras. Especialmente relevante será el estudio por RMN de  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ , que dará información acerca del orden estructural de los materiales preparados y la incorporación del Al.
- Calcinación de una serie de zeolitas sintetizadas con el fin de eliminar el orgánico ocluido y permitir la determinación de las propiedades texturales.

Para llevar a cabo este trabajo, en primer lugar hay que disponer de las moléculas orgánicas mencionadas anteriormente. En algunos casos se encuentran disponibles comercialmente, pero en otros será necesario prepararlas previamente. Por tanto, otro objetivo a destacar es el siguiente.

- Síntesis del yoduro de tributimetilamonio ( $\text{TBMA}^+\text{I}^-$ ) y yoduro de tributimetilfosfonio ( $\text{TBMP}^+\text{I}^-$ ) y su posterior caracterización por resonancia magnética nuclear de líquidos, para confirmar su correcta preparación.

## 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 Síntesis Hidrotermal De Zeolitas

#### 3.1.1 Reactivos Empleados

Los reactivos utilizados para la síntesis y caracterización de las zeolitas sintetizadas en este trabajo, se detallan a continuación:

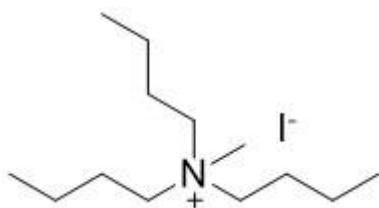
- Tetraetil ortosilicato (Merck)
- Hidróxido de Aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ , Probus)
- $\text{H}_2\text{O}$  MilliQ (Millipore).
- Disolución de ácido fluorhídrico (HF 48%, Alfa Aesar)
- Disoluciones comerciales de ADEs en forma hidróxido (35-40%, Sigma Aldrich)
- Resina de intercambio aniónico Amberlite IRN-78 (Supelco)
- Tributilamina (TBA, Sigma Aldrich)
- Tributilfosfina (TBP 97%, Sigma Aldrich)
- Yoduro de metilo (MeI 99%, Acros Organics)
- Acetonitrilo (ACN, Scharlau)
- Eter Dietílico (Scharlau)

#### 3.1.2 Síntesis De Agentes Directores De Estructura

En el presente trabajo se ha utilizado una serie de agentes directores de estructura orgánicos, basados en sales de amonio o fosfonio cuaternario con  $\text{OH}^-$  como contra-anión, para sintetizar zeolitas ZSM-5. La mayoría de los ADEs empleados son comerciales, excepto dos de ellos, que fueron sintetizados en el laboratorio. Los ADEs utilizados en la síntesis de las zeolitas que requirieron su síntesis previa fueron el tributimetilamonio y tributimetilfosfonio (TMBA y TBMP).

##### 3.1.2.1 Síntesis Del Yoduro De Tributimetilamonio ( $\text{TBMA}^+\text{I}^-$ )

A continuación, se presenta la molécula sintetizada:



Fórmula Molecular:  $C_{13}H_{30}N_1I_1$

Fórmula Lineal:  $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_3N(I)CH_3$

Masa molecular: 327.29 g/mol

La reacción llevada a cabo para sintetizar el compuesto orgánico yoduro de tributilmetilamonio, es una sustitución nucleofílica bimolecular ( $S_N2$ ) entre la tributilamina y el yoduro de metilo, como se muestra en la Figura 1.

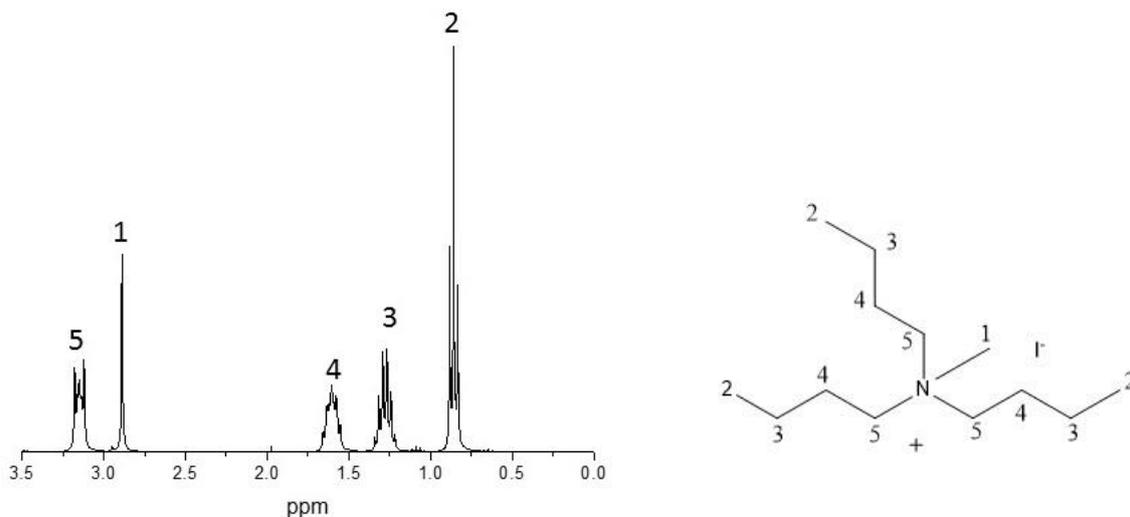


**Figura 1. Producción del yoduro de tributilmetilamonio.**

Se hicieron reaccionar 20g de tributilamina (107.9 mmol) con el yoduro de metilo, en exceso (226.7 mmol; 32.17g), para asegurar la metilación completa de la amina. Como disolvente en la reacción se utilizó acetonitrilo anhidro debido a su carácter inerte.

El sistema de reacción constó de un matraz de fondo redondo de tres bocas con reflujo y purga de nitrógeno, ya que la reacción requiere atmósfera inerte. Tras añadir los 20g de tributilamina y 70ml de acetonitrilo al matraz, el sistema se enfrió a  $0^\circ C$  utilizando un baño de hielo, y una vez estabilizada la temperatura, se adicionó lentamente el yoduro de metilo mediante un embudo de adición compensada. Terminada la adición, la reacción se mantuvo 48h a temperatura ambiente con agitación magnética. A continuación, la mezcla de reacción se rotavaporó con el fin de eliminar el disolvente.

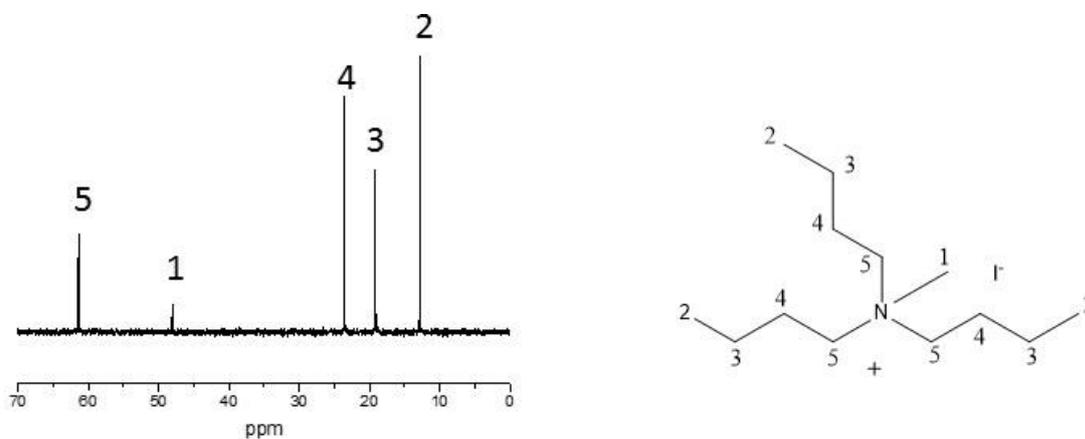
El sólido anaranjado contenido en el matraz se volvió a disolver en la cantidad mínima de acetonitrilo, y se mezcló con un gran volumen de éter dietílico para eliminar las posibles impurezas existentes, dado que el producto deseado no es soluble en el éter. De este modo se obtuvieron 32.673g de yoduro de tributilmetilamonio, con un rendimiento del 92%. Para confirmar que la síntesis del yoduro de tributilmetilamonio había transcurrido correctamente y que se obtuvo el producto deseado, una pequeña fracción del sólido obtenido se disolvió en  $D_2O$  y se caracterizó por resonancia magnética nuclear. Se midieron los núcleos  $^1H$  y  $^{13}C$ . En la Figura 2 se muestra el espectro obtenido de  $^1H$ -RMN y la asignación pertinente de las señales.



**Figura 2. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN del producto obtenido, identificado como TBMA.**

El espectro consta de cinco señales, cuyas multiplicidades dependen de la proximidad entre los protones presentes en la molécula. La señal que aparece a mayor campo, es decir a 0.8 ppm, es un triplete por lo que se corresponde con los protones situados en los carbonos terminales de los grupos butilo, identificados como 2. A continuación, en 1.3 ppm aparece una señal en forma de sextete, es decir, se trata de protones acoplados con cinco protones más. Por este motivo esa señal se asigna a los protones presentes en el carbono número 3. La siguiente señal, a 1.6 ppm y en forma de quintuplete, corresponde a los protones situados en el carbono cuatro, dado que están rodeados de cuatro protones en los carbonos adyacentes. A continuación, se observa una señal en forma de singlete en 2.8 ppm aproximadamente, correspondiente a los protones del metilo dado que no tienen más protones cerca que acoplen. Por último, la señal situada en 5 ppm se corresponde con los protones del carbono cinco, dado que la señal es un triplete y el acoplamiento se produce con los dos protones adyacentes. Además, es una señal que aparece a valores de campo bajo, debido al efecto desapantallante de un átomo electronegativo, como es el nitrógeno. En consecuencia, los protones de los carbonos enlazados directamente al nitrógeno aparecen a frecuencias más altas.

La siguiente figura muestra el espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN del producto sintetizado, con las señales asignadas a los distintos átomos de carbono del yoduro de tributimetilamonio.



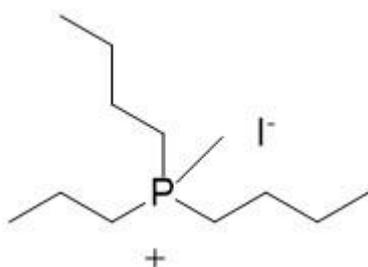
**Figura 3. Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN obtenido del producto, identificado como TBMA.**

En el espectro solo se identifican cinco señales, cuatro de ellas debidas a los carbonos del grupo butilo y una quinta señal correspondiente al metilo directamente enlazado al nitrógeno. Las asignaciones de  $^{13}\text{C}$  se muestran en la figura. Al igual que en el espectro  $^1\text{H}$ -RMN, los carbonos más próximos al átomo de nitrógeno aparecen a mayores desplazamientos.

Por tanto, ante los resultados expuestos de resonancia magnética nuclear, se concluyó que la síntesis del catión orgánico había transcurrido como se esperaba y el compuesto se encontraba sin impurezas.

### 3.1.2.2 Síntesis Del Yoduro De Tributimetilfosfonio ( $\text{TBMP}^+\text{I}^-$ )

Características de la molécula sintetizada:



Fórmula Molecular:  $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{N}_1\text{I}_1$

Fórmula Lineal:  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{I})\text{CH}_3$

Masa Molecular: 344.361 g/mol

Del mismo modo que en el caso del yoduro de tributimetilamonio, la reacción que tiene lugar es una sustitución nucleofílica bimolecular. La reacción transcurre de igual modo que en el caso explicado anteriormente, pero en esta reacción el producto de partida es la tributilfosfina.



**Figura 4. Producción del yoduro de tributimetilfosfonio.**

El procedimiento de síntesis del yoduro de tributimetilfosfonio fue muy parecido al ya explicado para el yoduro de tributimetilamonio.

Se hicieron reaccionar 12.02g de tributilfosfina (59.3 mmol). Del mismo modo que en la reacción anterior, el agente metilante (124.6 mmol; 17.68g) se puso en exceso con el objetivo de garantizar la reacción completa del compuesto fosforado. Como disolvente para llevar a cabo la reacción se utilizó acetonitrilo anhidro.

La reacción tuvo lugar en un matraz de fondo redondo de tres bocas, que en todo momento se mantuvo en atmósfera inerte mediante un flujo de  $\text{N}_2$ . Después de añadir al matraz la tributilfosfina y 50ml de acetonitrilo, la mezcla se enfrió en baño de hielo. Posteriormente el yoduro de metilo se adicionó gota a gota al matraz con un embudo de adición compensada. Tras la adición completa del yoduro de metilo, la reacción tuvo lugar a temperatura ambiente y agitación magnética durante 72h. Posteriormente, el acetonitrilo se eliminó de la mezcla de reacción con el uso de un rotavapor. El sólido resultante se disolvió en el volumen mínimo de

acetonitrilo, y después se adicionó éter dietílico, de esta forma consiguió separarse el producto deseado (yoduro de tributilmetilfosfonio) de las impurezas presentes. Se obtuvieron 10.13g del producto final, con un rendimiento del 51%. Una pequeña porción del yoduro de tributilmetilfosfonio se disolvió en D<sub>2</sub>O y se caracterizó por RMN. Los espectros registrados de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C rindieron las señales esperadas para el yoduro de tributilmetilfosfonio, por lo que el compuesto orgánico se sintetizó y purificó adecuadamente.

### 3.1.2.3 Obtención De Los ADEs En Forma Hidróxido Mediante Intercambio Aniónico

En las síntesis descritas de los agentes directores de estructura TBMA<sup>+</sup>I<sup>-</sup> y TBMP<sup>+</sup>I<sup>-</sup>, el yoduro actúa como contra-ión del catión orgánico. Para sustituir dicho anión por el anión hidróxido se utilizó resina de intercambio aniónico (Amberlite IRN-78, Supelco) con una capacidad de intercambio de OH<sup>-</sup> de 1.22mol/L de resina. Conociendo la capacidad de intercambio de la resina, es posible calcular la cantidad estequiométrica de resina para intercambiar el anión yoduro. No obstante, para garantizar el intercambio completo, la resina se puso en exceso respecto de los compuestos orgánicos. Para realizar el intercambio aniónico, inicialmente se disolvió el compuesto orgánico en el mínimo volumen de agua MilliQ. Por otro lado, la resina fue lavada con abundante agua desionizada con el objetivo de purificarla. A continuación, en un vaso de precipitados se adicionaron tanto el compuesto orgánico como la resina de intercambio, y la mezcla resultante se mantuvo bajo agitación durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, la suspensión se filtró para separar la resina del compuesto orgánico intercambiado, en forma OH<sup>-</sup>, disuelto en agua. Finalmente, se tomaron 3 alícuotas de la disolución obtenida para valorarlas con HCl 0.1N y de esta forma obtener la concentración de ADE<sup>+</sup> OH<sup>-</sup> en dicha disolución.

En el caso del hidróxido de tributilmetilamonio, la concentración de la disolución conteniendo el compuesto orgánico resultó ser de 14.15% en peso. El hidróxido de tributilmetilfosfonio se obtuvo más diluido, 9.25% en peso.

### 3.1.3 Diseño De Experimentos

Las síntesis fueron diseñadas para la obtención de zeolita ZSM-5 en composición puramente silíceo y también en forma de aluminosilicato. En el caso de las síntesis de zeolita MFI pura sílice, las relaciones molares del gel precursor fueron:

1 SiO<sub>2</sub>: 0.4 ADEOH: 10 H<sub>2</sub>O: 0.4HF

Respecto a las síntesis con aluminio, las relaciones molares elegidas para el gel, fueron:

1 SiO<sub>2</sub>: X Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.4 ADEOH: 10 H<sub>2</sub>O: 0.4 HF

La cantidad de óxido de aluminio fue una variable en las síntesis (0.005<X<0.0125), con el fin de obtener la zeolita ZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al.

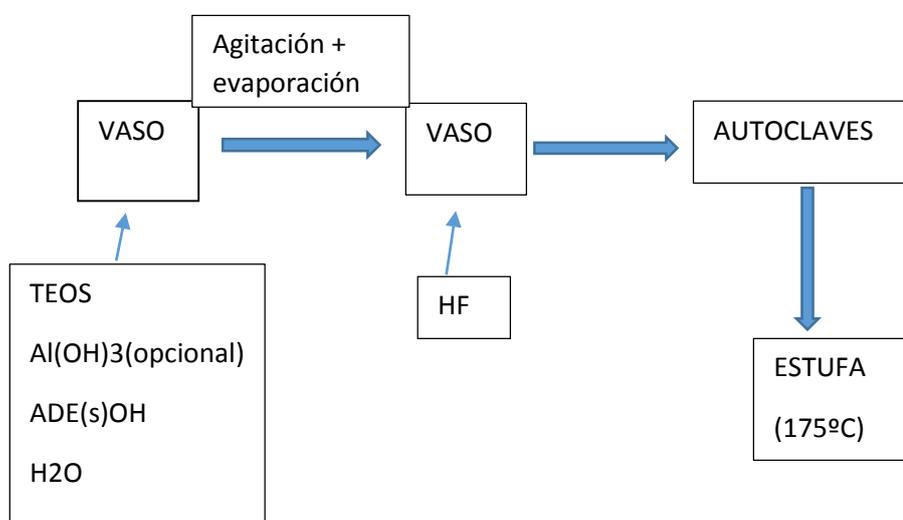
Las síntesis realizadas en este estudio, en función de la relación Si/Al en el gel de síntesis y el agente director de estructura empleado, se muestran en la tabla 1. En todas las síntesis las cantidades de reactivos se calcularon en base a la masa empleada de tetraetil ortosilicato, que para todos los casos se estableció en 8g.

**Tabla 1. Síntesis propuestas en función del ADE y la relación Si/Al de partida.**

ADE utilizado	Relación Si/Al en gel de síntesis
TEA	40, 100
TEP	40, 100
TPA	40, 100
TPP	40, 100
TBA	40, Infinito
TBP	40, Infinito
TBA + TBP (50% mol)	40, Infinito
TBMA	40, 100, Infinito
TBMP	40, 100, Infinito

### 3.1.4 Condiciones De Síntesis De Zeolitas

El protocolo seguido para la preparación de los geles de síntesis y la cristalización de las zeolitas se resume en el siguiente esquema.



En un vaso de precipitados se añadieron las cantidades pertinentes de tetraetil ortosilicato (TEOS),  $\text{Al(OH)}_3$  y ADE, y esta mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis completa del TEOS y evaporación del etanol producido en la hidrólisis y el exceso de agua del gel de síntesis. A continuación, se adicionó la cantidad necesaria de ácido fluorhídrico y se mantuvo la agitación del gel durante unos minutos, tras lo que se procedió a repartir el gel de síntesis entre dos teflones, que se introdujeron en autoclaves de acero inoxidable y permanecieron bajo agitación en estufa a  $175^\circ\text{C}$ . Para cada síntesis, uno de los autoclaves permaneció en la estufa durante 7 días, mientras que el otro se mantuvo 14 días. Las relaciones molares del gel de síntesis, así como las condiciones de temperatura y agitación, se establecieron para favorecer la formación

de zeolitas con estructura de tipo MFI frente a otras estructuras, y la utilización de dos autoclaves permitió estudiar la influencia del tiempo de síntesis en los productos obtenidos.

Transcurrido el tiempo de síntesis, los autoclaves se enfriaron en un baño de agua con hielo. Posteriormente, el contenido de los teflones se filtró y lavó con agua desionizada hirviendo y se secó en una estufa a 100°C. Todos los sólidos obtenidos se caracterizaron inicialmente por difracción de rayos X. Los difractogramas obtenidos indicaron si el producto obtenido era zeolita ZSM-5 u otra fase. Por otro lado, los sólidos que resultaron ser zeolita ZSM-5 se sometieron a caracterización mediante el empleo de diversas técnicas, con el fin de conocer la composición, morfología, propiedades texturales y orden local a nivel atómico, tanto del SDA presente en la estructura como de la red zeolítica. La caracterización incluyó análisis químico por ICP, análisis elemental, resonancia magnética nuclear de sólidos, microscopía electrónica de barrido (FE-SEM) y medidas de isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>.

### 3.1.5 Calcinación de Zeolitas

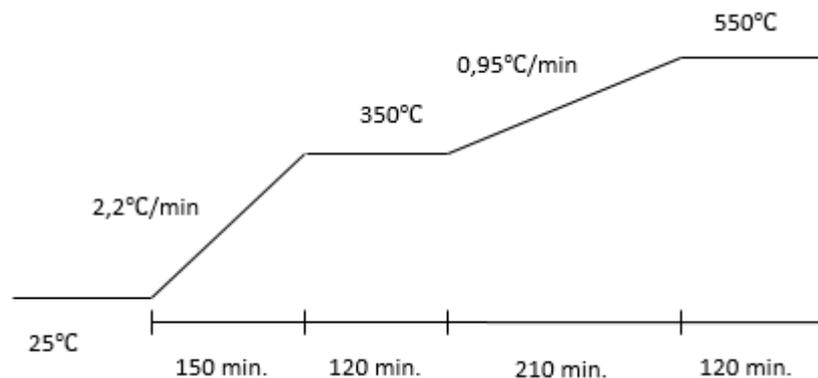
Para conocer las propiedades texturales de las zeolitas mediante adsorción de N<sub>2</sub>, es necesario eliminar las moléculas de ADE que se encuentran en los canales de las mismas. Para ello se sometieron los materiales obtenidos a una calcinación en mufla en aire.

Las zeolitas sintetizadas que fueron sometidas a este tratamiento aparecen en la tabla 2, bajo el código Z-X(Y). La letra "Z" hace referencia a ZSM-5, "X" es la relación Si/Al en la zeolita obtenida, mientras que "Y" es el agente director de estructura empleado en la síntesis. En los casos donde en "Y" aparezca la letra X en la sigla del agente director de estructura, significa que se ha empleado una mezcla equimolar de ADEs con fósforo y nitrógeno. Por ejemplo, Z-Inf(TBX) designa a la zeolita pura sílice obtenida a partir de TBA + TBP. De aquí en adelante, todas las zeolitas se nombrarán según este código.

**Tabla 2. Zeolitas sintetizadas elegidas para el tratamiento de calcinación en mufla.**

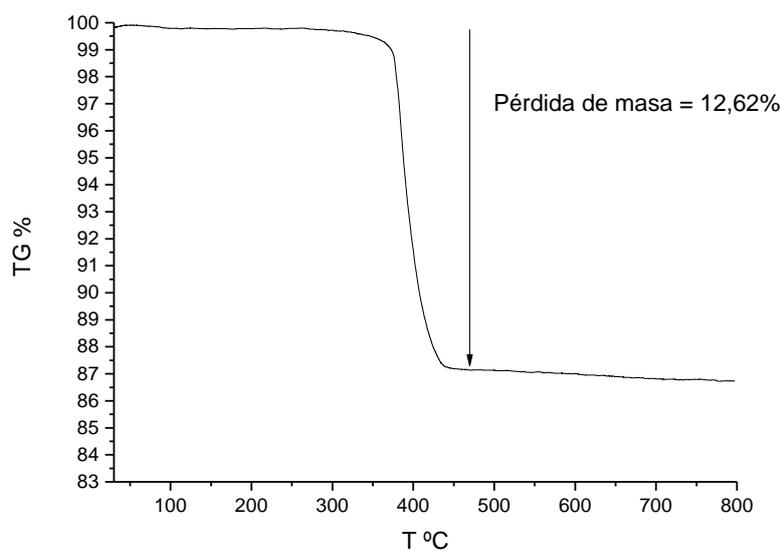
<b>Zeolitas sometidas a calcinación en mufla</b>
<b>Z-Inf(TBA)</b>
<b>Z-Inf(TBP)</b>
<b>Z-Inf(TBX)</b>
<b>Z-Inf(TBMA)</b>
<b>Z-Inf(TBMP)</b>
<b>Z-26(TBMA)</b>
<b>Z-55(TBMA)</b>
<b>Z-24(TPA)</b>
<b>Z-111(TPA)</b>
<b>Z-35(TEA)</b>

La rampa de temperatura elegida para la calcinación aparece en la Figura 5. Se aplicó el mismo programa de calcinación a todas las zeolitas que aparecen en la tabla 2.

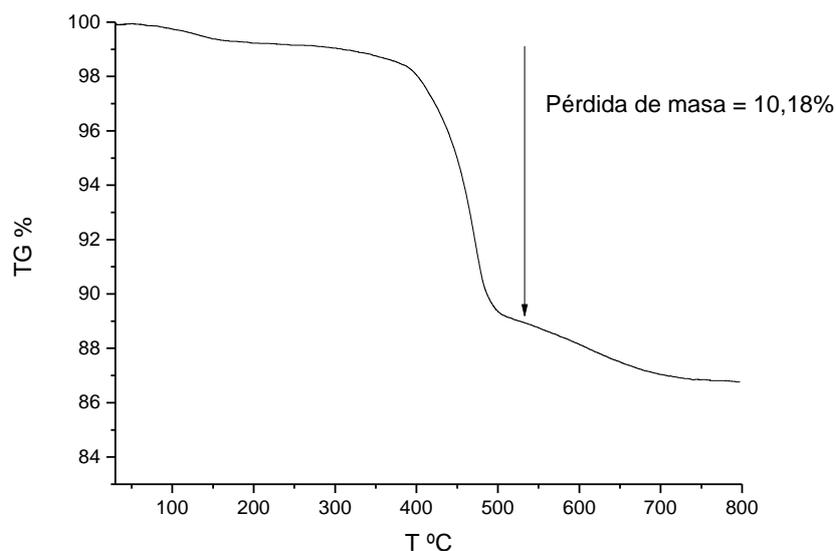


**Figura 5. Rampa de calcinación.**

Para diseñar el programa de calcinación es necesario conocer la temperatura a la cual el catión orgánico utilizado para la síntesis del material se quema en presencia de oxígeno. Esa temperatura a la cual el orgánico se degrada debería ser, al menos, la temperatura final del programa de calcinación. Para ello, fue necesario analizar dos muestras, una zeolita de composición pura sílice y otra conteniendo aluminio, mediante análisis termogravimétrico. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.



**Figura 6. Análisis termogravimétrico de zeolita Z-Inf(TBMA).**



**Figura 7. Análisis termogravimétrico de zeolita Z-26-TBMA.**

Se observa que el agente director de estructura se elimina del material pura sílice entre 390 y 440°C. En el aluminosilicato la pérdida del ADE es más gradual, eliminándose totalmente por encima de 500°C. En ambos casos no se aprecian pérdidas de masa apreciables por encima de 550°C, por lo que se eligió dicha temperatura como máximo de la rampa de calcinación, y se mantuvo durante 2 horas para asegurar la completa eliminación del orgánico.

## 3.2 Técnicas De Caracterización

### 3.2.1 Difracción de rayos X en polvo

La difracción de rayos X es la técnica que permite obtener información acerca de la cristalinidad y orden a largo alcance de una muestra sólida cristalina. Es muy relevante en la caracterización de zeolitas, ya que cada fase cristalina posee un difractograma de rayos X único. Dicha técnica se basa en la difracción de rayos X por los átomos situados en los planos reticulares del cristal, de forma que se cumpla la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d(hkl)\text{sen}\theta \quad (\text{Ec. 1})$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente,  $d$  la distancia entre planos de reflexión con índices de Miller ( $h\ k\ l$ ) y  $\theta$  el ángulo de incidencia de la radiación sobre la muestra.

La obtención de los difractogramas se realizó a partir de las muestras sólidas en polvo, con un difractómetro CUBIX PRO PANalytical, equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se usó radiación de rayos X de  $\text{Cu K}\alpha$ , y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA respectivamente. El rango de medida fue de 2.0° a 40.0° ( $2\theta$ ), con un paso de 0.020° ( $2\theta$ ) y un tiempo de medida de 0.3 segundos por paso. Para la interpretación de los difractogramas se empleó el programa X'Pert HighScore Plus.

### 3.2.2 Análisis Elemental

Esta técnica proporciona los porcentajes en peso de C, H y N presentes en la muestra. A partir de dichos datos y calculando la relación C/N o C/P, se puede determinar si el compuesto orgánico director de estructura se encuentra intacto en el interior del material o ha sufrido algún tipo de degradación durante la síntesis. En los casos donde se emplearon dos ADEs simultáneamente en la síntesis, el análisis elemental también permitió estudiar el grado de incorporación de cada uno en la zeolita.

La técnica se basa en la oxidación completa de la materia orgánica a CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O por combustión con oxígeno a 1000°C, siendo analizados los productos de reacción por cromatografía de gases. El equipo empleado para la realización de los análisis fue un analizador EA 1108 CHNSO de Fisons Instruments.

### 3.2.3 Análisis Químico (ICP)

Para determinar el contenido de varios elementos (Si, Al, P) en las zeolitas, se empleó la técnica de espectroscopía de emisión atómica ICP ("Inductively Coupled Plasma"). Dicha técnica se basa en la emisión de radiación por parte de un elemento al producirse la relajación desde un estado excitado inducido por un plasma, al estado fundamental. La energía de la radiación emitida es característica de cada elemento, y la intensidad de la radiación proporcional a la concentración del elemento, pudiéndose cuantificar mediante la ley de Lambert-Beer.

La disgregación de las muestras sólidas previa al análisis se realizó añadiendo 5ml de ácidos concentrados en relación 1HF: 1HNO<sub>3</sub>: 3HCl, sobre 10mg de zeolita, y diluyendo con agua hasta un volumen de 50ml. Finalizada la acondicionación de las muestras, las medidas se obtuvieron en un espectrofotómetro de emisión de plasma acoplado Varian 715-ES.

### 3.2.4 Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica ampliamente utilizada, tanto en estado sólido como líquido. Su importancia radica en la capacidad de la técnica para aportar información sobre el entorno químico local de los núcleos, y se basa en la interacción entre el campo magnético nuclear y un campo magnético aplicado. Cuando una muestra se introduce en un campo magnético, se produce un desdoblamiento energético de los estados nucleares del átomo estudiado en cuestión, este desdoblamiento es conocido como el efecto Zeeman.

La población de los niveles viene regida por la Ley de distribución de Boltzmann, donde el nivel de menor energía está más poblado. En este sentido, una perturbación del sistema excitando los spines nucleares al estado de mayor energía y dejando que estos relajen al estado de menor energía, permite recoger la FID (Free Induction Decay), que es la señal que se tratará para obtener un espectro de RMN. Para que un núcleo pueda ser estudiado por RMN su spin nuclear debe ser distinto de cero, y la sensibilidad de la técnica depende tanto de la abundancia natural del núcleo en particular como de las características del equipo.

El equipo genera un espectro para cada tipo de núcleo, donde cada entorno químico del núcleo en la muestra aparece representado por una señal con un desplazamiento químico determinado.

Mediante resonancia magnética nuclear en estado líquido se confirmó la correcta preparación de los dos ADEs sintetizados (TBMA\*<sup>1</sup>I y TBMP\*<sup>1</sup>I) a partir de espectros <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN, obtenidos en un equipo Bruker 300 Ultrashield.

No obstante, en el grueso del trabajo tuvo más importancia la resonancia magnética nuclear de sólidos, para el análisis de zeolitas. En el caso de las zeolitas, se realizó RMN con giro al ángulo mágico (MAS-RMN), en la cual se coloca la muestra en un rotor que presenta un ángulo específico respecto a la vertical, en este caso 54°44'. Con este ángulo se eliminan algunas interacciones que provocan ensanchamiento de las señales. Dentro del análisis de zeolitas los núcleos más estudiados son los siguientes: <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>15</sup>N, <sup>39,71</sup>Ga, <sup>11</sup>B y <sup>129</sup>Xe.

En el presente trabajo se han analizado los núcleos <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F y <sup>31</sup>P. Por un lado, para caracterizar el SDA presente en las zeolitas sintetizadas, se han estudiado los núcleos de C, H, y P, de los que se puede obtener información sobre su entorno local. Por otro lado, para la caracterización de la red zeolítica, los núcleos estudiados fueron Si, Al, F y H, de los cuales se obtiene información acerca de la distribución del aluminio en el material, incorporación de flúor durante la síntesis o número de defectos presentes en el material tras analizar el espectro de RMN <sup>1</sup>H.

### 3.2.5 Adsorción De N<sub>2</sub>

Las isotemas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a la temperatura del nitrógeno líquido (77K) se utilizan para determinar las propiedades texturales de zeolitas calcinadas, tales como superficie específica, volumen de microporo y distribución del tamaño de poro. La medida de propiedades texturales requirió acondicionar previamente las zeolitas. Primeramente, las muestras fueron pastilladas y tamizadas para tener tamaños de partícula entre 0.2-0.4mm.

Por desgasificación a 400°C y vacío durante varias horas, se aseguró que los poros se encontraban libres de cualquier sustancia en su interior. El equipo utilizado para realizar las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> fue un equipo Micrometrics ASAP 2420.

Para calcular la superficie específica se aplicó la ecuación BET (Brunauer, Emmet y Teller).

El modelo BET se basa en 3 hipótesis:

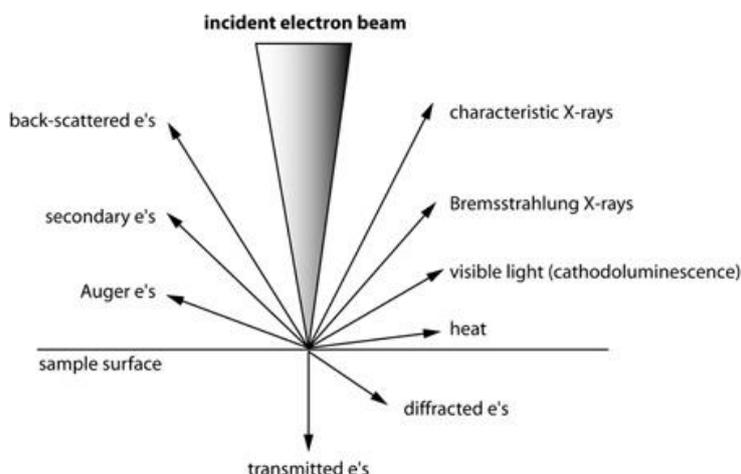
- Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes.
- La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

Representando  $P/(V(P-P_0))$  frente a  $P/P_0$ , es posible obtener el volumen de gas correspondiente a una monocapa completa ( $V_m$ ). Con la ecuación de los gases ideales y debido a que se conoce el área ocupada en el sólido por cada molécula de N<sub>2</sub> (16,4 Å) en las condiciones de medida, se puede calcular la superficie específica  $S_{BET}$  (m<sup>2</sup>/g) del material. Para calcular el volumen de microporo de las zeolitas, se empleó el método "t-plot", desarrollado por de Boer en 1966.

### 3.2.6 Microscopia Electrónica De Barrido De Emisión De Campo (FESEM)

Mediante esta técnica es posible capturar imágenes con alta resolución de las zeolitas sintetizadas, con el objetivo de estudiar la morfología y tamaño de los cristales presentes.

La técnica FESEM se basa en hacer incidir haces focalizados a través de lentes magnéticas de electrones de alta y baja energía sobre la muestra, lo cual permite mejorar la resolución espacial de las imágenes respecto a la microscopía electrónica de barrido convencional (SEM). Al impactar los electrones sobre la zeolita (depositada como polvo sobre un film de doble cara) se producen una serie de fenómenos: emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger o la emisión de rayos X, entre otros. En nuestro caso, la imagen se reconstruye a partir de los electrones secundarios y retrodispersados producidos.



Las imágenes de las muestras se tomaron en el Servicio de Microscopía de la Universitat Politècnica de València, con un microscopio ULTRA 55 de la marca ZEISS.

### 3.2.7 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) permite cuantificar la pérdida de masa que sufre un material sólido a medida que se aumenta su temperatura hasta un valor establecido. En el caso de las zeolitas las pérdidas de masa se deben inicialmente a la evaporación de agua y más tarde a la eliminación del agente director de estructura orgánico, inicialmente ocupando los canales microporosos y/o cavidades del material. Las medidas de TGA son útiles para establecer un programa de temperaturas adecuado para la calcinación de las zeolitas. Otro tipo de análisis térmico es el análisis térmico diferencial (DTA), el cual estudia la termodinámica del proceso de pérdida de masa permitiendo determinar si las pérdidas de masa son exotérmicas o endotérmicas, y en qué medida.

Los análisis térmicos se efectuaron sobre zeolitas en el rango de temperaturas 20-800°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y bajo un flujo de aire de 20ml/min. El equipo empleado fue un analizador Mettler Toledo TGA/SDTA851e.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Selección De Los Agentes Directores De Estructura

En el presente trabajo se han empleado diversos agentes directores de estructura (ADEs) en la síntesis de zeolita ZSM-5. La tabla 1 resume las síntesis realizadas en el trabajo en función de los ADEs.

**Tabla 1. Agentes directores de estructura seleccionados para las síntesis de zeolitas**

Zeolitas pura sílice	Zeolitas composición aluminosilicato
	TEA,TEP
	TPA,TPP
TBA,TBP	TBA,TBP
TBMA,TBMP	TBMA,TBMP

En primer lugar se aprecia que cada agente director de estructura con nitrógeno como átomo central, posee su análogo con fósforo. Históricamente los ADEs nitrogenados han sido los más empleados en la síntesis de zeolitas, y uno de los objetivos del presente trabajo fue comparar las zeolitas obtenidas con ambas familias de ADEs.

La selección de los ADEs TBMA y TBMP permitió estudiar la síntesis de zeolita ZSM-5 mediante agentes directores de estructura poco frecuentes y asimétricos.

### 4.2 Síntesis Y Caracterización De Zeolita ZSM-5 Pura Sílice

#### 4.2.1 TBA y TBP como agentes directores

Los agentes directores de estructura tetrabutilamonio y tetrabutilfosfonio se emplearon en la síntesis de ZSM-5 pura sílice.

La siguiente tabla resume los resultados de las 3 síntesis realizadas con TBA y TBP.

Síntesis	t. cristalización	Fase obtenida	Rendimiento (%)*
TBA	7 días	ZSM-5	65.97
	14 días	ZSM-5	62.80
TBP	7 días	Amorfo	X
	14 días	ZSM-5	43.76
TBX (1 TBA: 1 TBP)	7 días	ZSM-5	37.35
	14 días	ZSM-5	26.38

\*Referido a SiO<sub>2</sub> en el gel de síntesis.

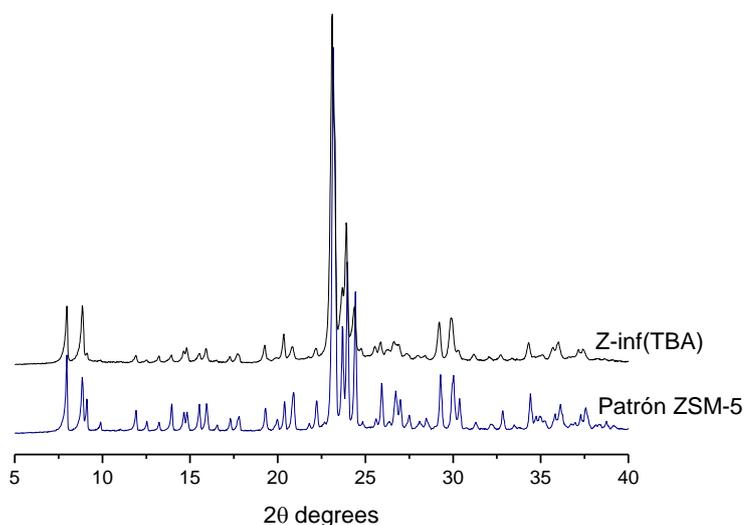
El empleo de TBA como agente director de estructura proporcionó rendimientos a zeolita ZSM-5 muy superiores a las demás síntesis. En el caso de la síntesis con TBP, a los 7 días en condiciones hidrotermales se obtuvo un sólido amorfo, mientras que a los 14 días había cristalizado la fase deseada. Estos resultados indican que la cristalización de ZSM-5 con TBP es más lenta que en presencia de TBA o mezcla TBA/TBP.

Para identificar de aquí en adelante las zeolitas preparadas, se aplica la nomenclatura comentada en el procedimiento experimental, de forma que cada zeolita se nombra bajo el código Z-X(Y), donde "X" es la relación Si/Al del producto obtenido e "Y" representa el ADE empleado. En los casos donde en "Y" aparezca la letra X en la sigla del agente director de estructura, significa que se ha empleado una mezcla equimolar de ADEs con fósforo y nitrógeno. Por ejemplo, Z-inf(TBX) designa a la zeolita pura sílice obtenida a partir de TBA + TBP.

### Difracción de rayos X en polvo

Los productos de síntesis se caracterizaron por difracción de rayos X con el fin de averiguar si había cristalizado la estructura buscada (MFI). Los difractogramas, así como el resto de resultados de caracterización, pertenecen a las zeolitas obtenidas tras 7 días de síntesis.

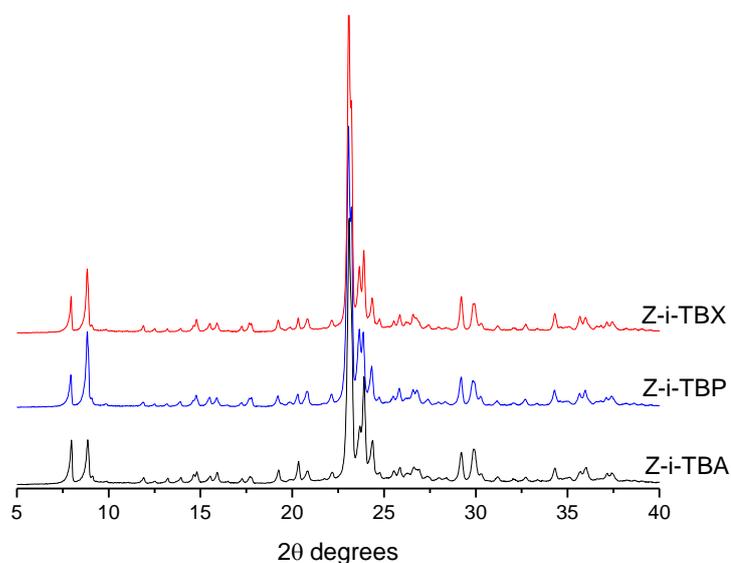
El difractograma perteneciente a la zeolita ZSM-5 pura sílice obtenida con TBA, junto a un patrón de ZSM-5, se muestran en la siguiente figura.



**Figura 1. Difractogramas de Z-inf(TBA) y patrón ZSM-5.**

Se observa que ambos difractogramas poseen el mismo perfil de señales, lo que indica que la zeolita sintetizada presenta estructura ZSM-5.

Los difractogramas pertenecientes a Z-inf(TBA), Z-inf(TBP) y Z-inf(TBX), se muestran simultáneamente a continuación.



**Figura 2. Difractogramas de Z-inf(TBA), Z-inf(TBP) y Z-inf(TBX).**

Se aprecia que los tres difractogramas son superponibles, lo cual indica que en las tres síntesis se ha obtenido la misma fase (ZSM-5).

### Composición De Las Zeolitas

Las técnicas de análisis elemental y análisis químico (ICP) permitieron obtener información composicional de las zeolitas.

**Tabla 2. Porcentajes en peso y relaciones molares de las zeolitas ZSM-5 pura sílice preparadas con TBA y TBP**

	Porcentajes en peso					Relaciones molares		
	%Si	%P	%N	%C	%F*	ADE/c.u.	C/(N+P)	P/(P+N)
Z-inf(TBA)	40.65	-	0.92	12.27	0.55	4.36	15.56	-
Z-inf(TBP)	40.89	1.45	-	8.78	0.45	3.07	15.68	-
Z-inf(TBX)	41.95	0.55	0.50	9.99	0.55	3.45	15.50	0.33

\*Determinado mediante Resonancia Magnética Nuclear de sólidos.

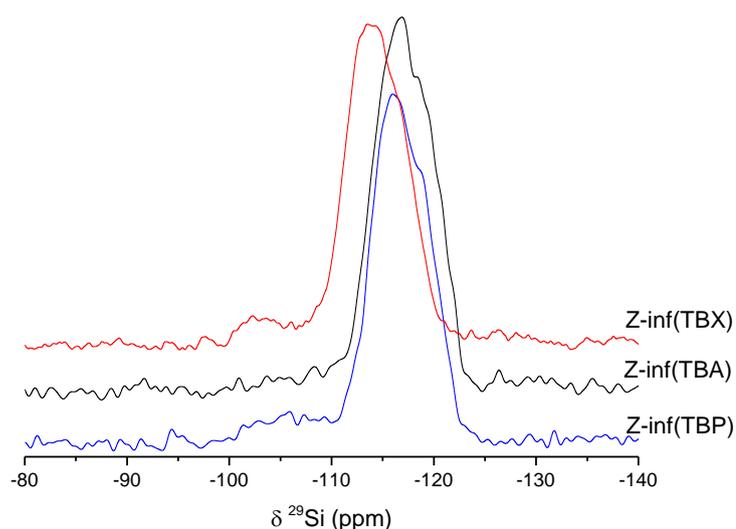
En las tres zeolitas se obtiene un porcentaje de Silicio próximo a 41, acorde con lo esperado para estructuras ZSM-5 pura sílice. Las moléculas TBA y TBP poseen 16 átomos de carbono y 1 heteroátomo (P o N), por lo que, de encontrarse los agentes directores de estructura intactos en los poros del material, debería obtenerse  $C/(N+P) \approx 16$ , tal como se observa en la tabla.

La zeolita sintetizada a partir de una mezcla equimolar TBA/TBP presenta una relación molar  $P/(P+N)$  de 0,323. Este dato indica que el TBA se incorpora en el sistema poroso de la zeolita en mayor proporción que el TBP.

## Resonancia Magnética Nuclear De Sólidos

-  $^{29}\text{Si}$

A continuación, se muestran los espectros registrados de  $^{29}\text{Si}$ .

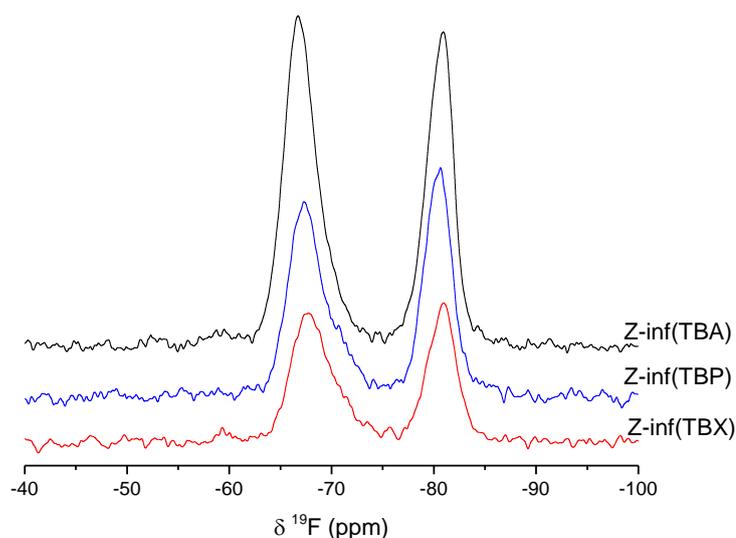


**Figura 3. Espectros  $^{29}\text{Si}$  de Z-inf(TBA), Z-inf(TBP) y Z-inf(TBX).**

La señal predominante en los tres espectros es una banda ancha, entre -110 y -123ppm, producida por los átomos de silicio en las distintas posiciones cristalográficas  $\text{Si}(\text{-O-Si})_4$ . Dicha banda aparece ligeramente desplazada a campo bajo en el espectro de Z-inf(TBX). Los espectros de Z-inf(TBX) y Z-inf(TBP) presentan también una señal ancha a -105ppm, debida a la presencia de defectos silanol y siloxi ( $\text{Si}(\text{-O-Si})_3(\text{-OH})$ ) [19]. La intensidad relativa de esta señal es muy baja dado que sólo una pequeña fracción de los átomos de silicio se encuentra formando los defectos comentados. En el caso de Z-inf(TBA) apenas se aprecia la señal a -105 ppm, lo cual indica que la zeolita podría contener menor proporción de defectos que las sintetizadas en presencia de TBP.

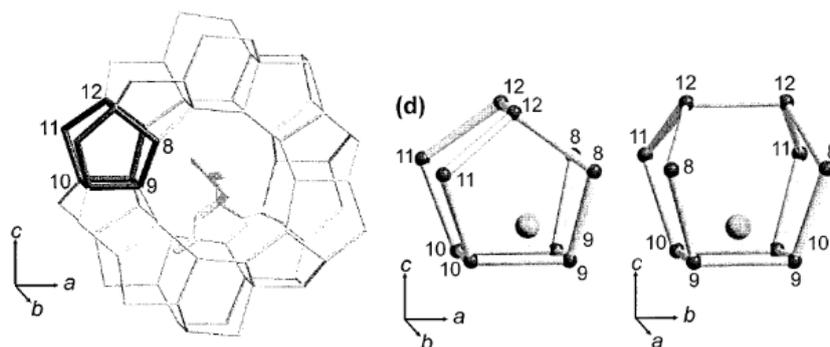
-  $^{19}\text{F}$

Seguidamente se muestran los espectros de  $^{19}\text{F}$  de las tres zeolitas.



**Figura 4. Espectros  $^{19}\text{F}$  de Z-inf(TBA), Z-inf(TBP) y Z-inf(TBX).**

Los tres espectros presentan una señal a -68 ppm y otra a -80 ppm, ambas de intensidad parecida en cada espectro. El fluoruro alojado en las cajas  $4^1 5^2 6^2$  de la estructura MFI genera la primera de ellas, tal y como demuestran Fyfe y Brouwer [20] mediante RMN de polarización cruzada  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ - $^{29}\text{Si}$ . Dentro de las cajas  $4^1 5^2 6^2$ , el ión  $\text{F}^-$  se encuentra enlazado covalentemente a un átomo de silicio, preferentemente a alguno de los identificados con los números 9 y 10 en la Figura 5. A temperatura ambiente, el anión fluoruro se encuentra en desorden térmico [21], intercambiándose entre los distintos silicios que conforman la caja  $4^1 5^2 6^2$ . La posición media que resulta del desorden térmico se muestra en la Figura 5, estando el  $\text{F}^-$  a 0.207 nm de los silicios número 9.

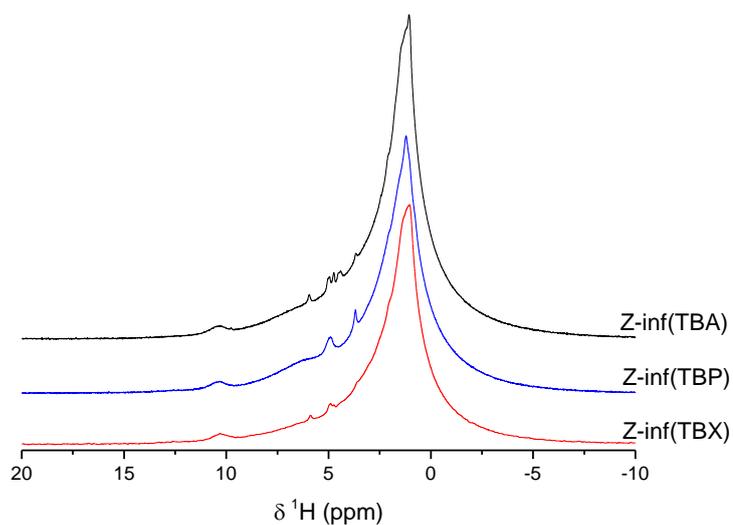


**Figura 5. Localización de las cajas  $4^1 5^2 6^2$  en las intersecciones entre canales rectos y sinusoidales, y ubicación media del  $\text{F}^-$ .**

Por el contrario, el entorno químico del  $\text{F}^-$  responsable de la señal a -80 ppm no está identificado a día de hoy. Algunos autores proponen que esta señal se debe a aniones  $\text{F}^-$  ocluidos en las cajas  $4^1 5^2 6^2$ , en un entorno ligeramente distinto al representado en la Figura 5 y relacionado con la presencia de defectos estructurales en la zeolita.

-  $^1\text{H}$

La siguiente figura muestra los espectros de protón registrados.

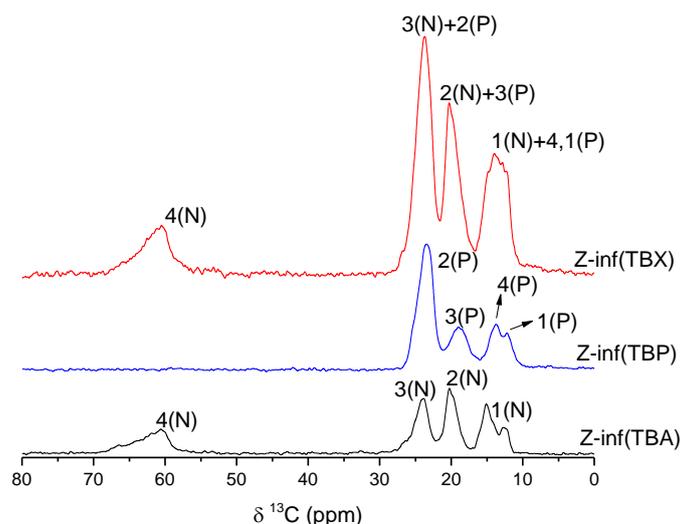


**Figura 6. Espectros  $^1\text{H}$  de Z-inf(TBA), Z-inf(TBP) y Z-inf(TBX).**

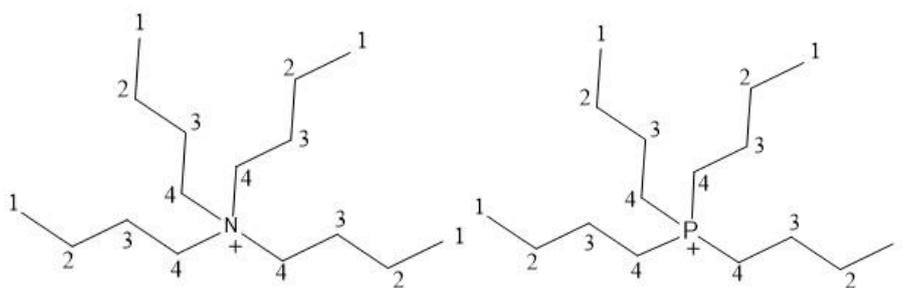
Los espectros registrados de  $^1\text{H}$ -RMN poseen una resolución insuficiente para distinguir las señales individuales de protón del tetrabutilamonio y tetrabutilfosfonio. Los átomos de hidrógeno que forman parte de los ADE generan en cada uno de los espectros la banda ancha con desplazamiento 0-4 ppm. A 5 ppm aparecen señales correspondientes a moléculas de agua alojadas en los canales de la zeolita. Dichas señales son débiles, en parte por encontrarse el ADE ocupando volumen de microporo. La señal a campo más bajo (10.5 ppm) pertenece a los protones de los defectos silanol.

-  $^{13}\text{C}$

A continuación, se muestran los espectros registrados de  $^{13}\text{C}$ .



**Figura 7. Espectros  $^{13}\text{C}$  de Z-inf(TBA), Z-inf(TBP) y Z-inf(TBX) con señales asignadas.**

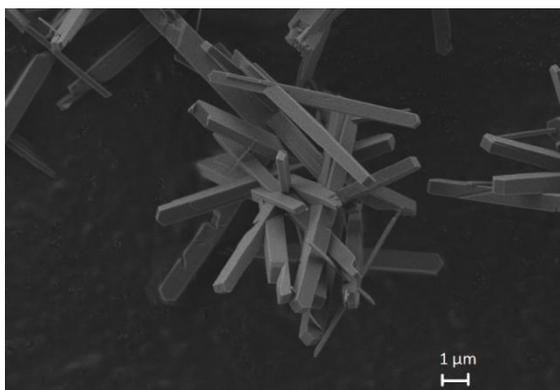


**Figura 8. Moléculas tetrabutilamonio y tetrabutilfosfonio.**

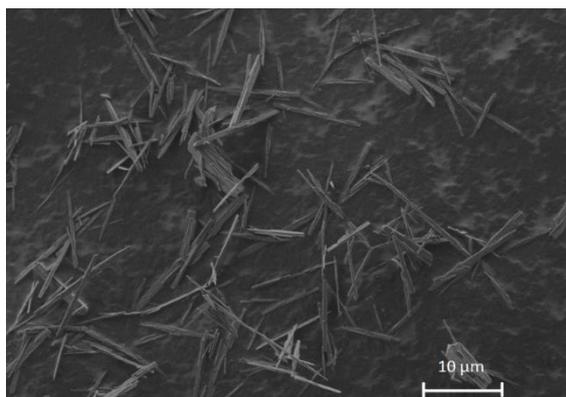
Las zeolitas Z-inf(TBA) y Z-inf(TBX) presentan una señal considerablemente más desplazada que las demás señales. Se trata del carbono número 4 del tetrabutilamonio, muy desapantallado por el átomo de nitrógeno. Los carbonos del TBP aparecen en los espectros en un orden de desplazamiento distinto a los carbonos análogos del TBA, ya que el fósforo retira menos densidad electrónica que el nitrógeno. Se aprecia que el espectro de Z-inf(TBX) presenta todas las señales propias de TBA y TBP.

### Morfología Cristalina De Las Zeolitas

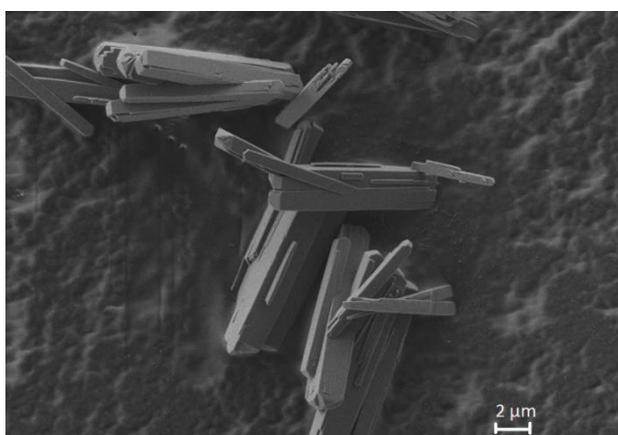
La técnica de caracterización FESEM permitió obtener imágenes con alta resolución de los cristales sintetizados.



**Figura 9. Fotografía FESEM de Z-inf(TBA).**



**Figura 10. Fotografía FESEM de Z-inf(TBP).**



**Figura 11. Fotografía FESEM de Z-inf(TBX).**

Las tres zeolitas pura sílice sintetizadas con TBA y/o TBP presentan cristales con forma de varilla, de longitud próxima a las 10 micras, y una anchura de aproximadamente 1 micra, no observándose diferencias significativas entre las tres zeolitas.

#### 4.2.2 TBMA y TBMP Como Agentes Directores

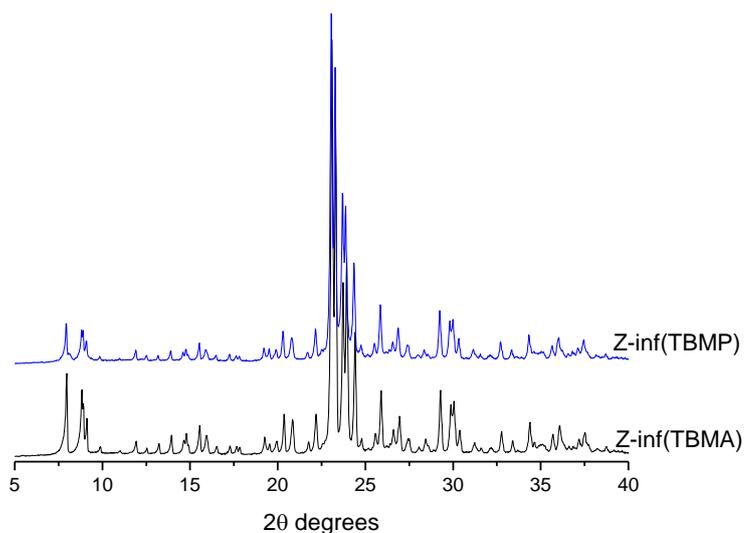
Las síntesis de zeolitas que emplearon TBMA y TBMP como agentes directores de estructura, requirieron la preparación previa de los mismos, como se explica en el apartado experimental. A continuación, se resumen los resultados de las síntesis pura sílice con esta familia de ADEs.

Síntesis	t. cristalización	Fase obtenida	Rendimiento (%)
TBMA	7 días	ZSM-5	54.68
	14 días	ZSM-5	41.84
TBMP	7 días	ZSM-5	29.41
	14 días	ZSM-5	35.50

Los cuatro experimentos condujeron exitosamente a zeolitas ZSM-5. En la tabla se observa que los rendimientos a zeolita fueron superiores con el empleo de TBMA respecto a TBMP, de forma análoga a lo observado con los ADEs TBA y TBP.

### Difracción de rayos X en polvo

En la Figura 12 se representan los difractogramas de los productos de síntesis de 7 días. De igual modo, todos los resultados de caracterización se referirán a las zeolitas de 7 días.



**Figura 12. Difractogramas de Z-inf(TBMA) y Z-inf(TBMP).**

Ambos difractogramas poseen los picos característicos de la estructura ZSM-5 que aparecen en el patrón mostrado anteriormente.

### Composición De Las Zeolitas

Las zeolitas sintetizadas se analizaron por Análisis elemental y Análisis químico (ICP). En la tabla 3 se muestran datos de la composición química de las dos zeolitas.

**Tabla 3. Porcentajes en peso y relaciones molares de las zeolitas ZSM-5 pura sílice preparadas con TBMA y TBMP.**

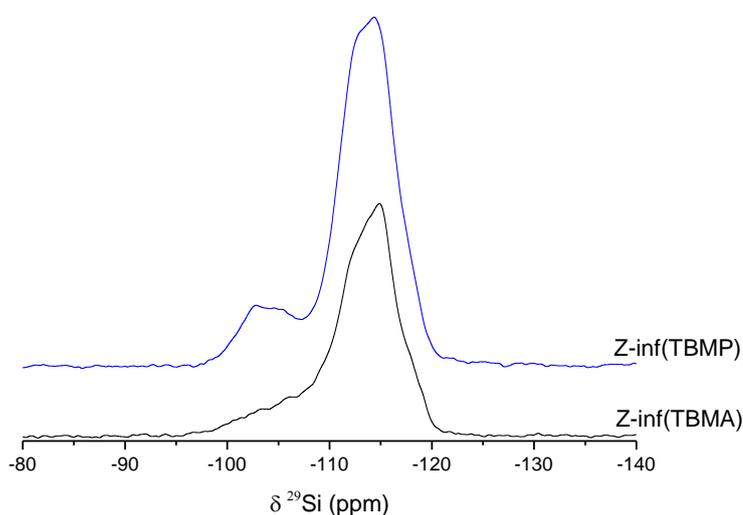
Síntesis	Porcentajes en peso					Relaciones molares		
	%Si	%P	%N	%C	%F	ADE/c.u.	C/N	C/P
Z-inf(TBMA)	40.72	-	0.89	9.44	0.78	4.19	12.42	-
Z-inf(TBMP)	40.34	1.96	-	9.48	0.43	4.22	-	12.53

Por lo que respecta a la composición química de las dos zeolitas, se observa que ésta es muy parecida entre ellas. La relación ADE/c.u. en las dos zeolitas es cercana a 4, se alojan aproximadamente los mismos moles de ADE por celda unidad de la zeolita, independientemente de tratarse de TBMA o TBMP. Para TBMA y TBMP se esperan relaciones C/N y C/P respectivamente cercanas a 13, valor que se obtiene de la fórmula molecular de los cationes orgánicos. Los valores obtenidos para dichas relaciones son próximos a 13, lo cual es una señal de que el ADE no se encuentra degradado dentro de la zeolita.

### Resonancia Magnética Nuclear De Sólidos

#### - $^{29}\text{Si}$

La Figura 13 contiene los espectros registrados para las dos zeolitas sintetizadas.

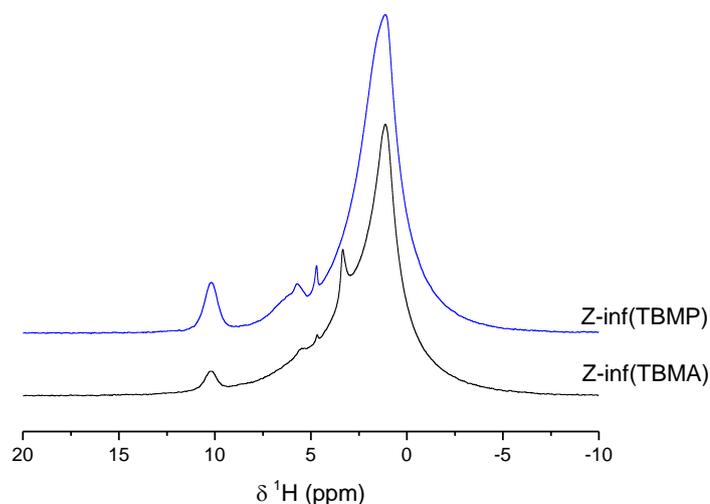


**Figura 13. Espectros  $^{29}\text{Si}$ -RMN de Z-inf(TBMA) y Z-inf(TBMP).**

Los espectros  $^{29}\text{Si}$  de Z-inf(TBMA) y Z-inf(TBMP) presentan una señal poco intensa con un desplazamiento de -105ppm, y una señal predominante a -115ppm. Las asignaciones de las señales aparecen en la Figura 3. Dado que las zeolitas sintetizadas mediante ADEs con fósforo generalmente son más defectuosas que las preparadas con el análogo de nitrógeno, la señal a -105ppm es más intensa en el espectro de Z-inf(TBMP) que en el de Z-inf(TBMA).

#### - $^1\text{H}$

A continuación, se muestran los espectros registrados de  $^1\text{H}$ .

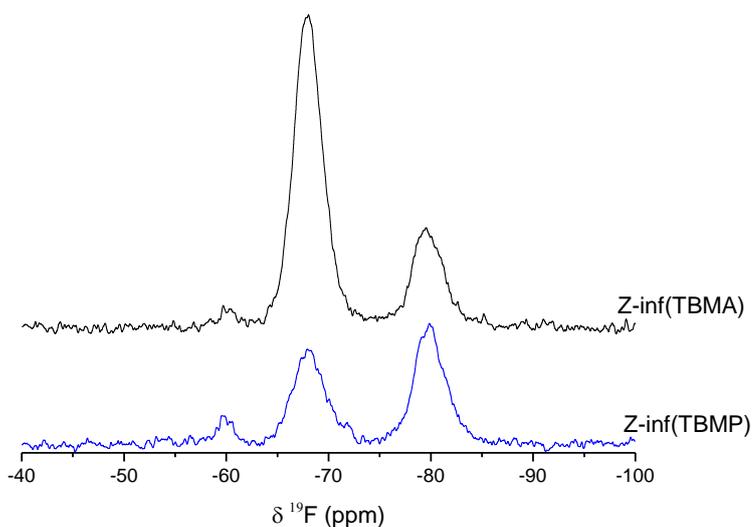


**Figura 14. Espectros  $^1\text{H}$ -RMN de Z-inf(TBMA) y Z-inf(TBMP).**

Los protones pertenecientes a los agentes directores de estructura TBMP y TBMA generan la banda ancha que aparece entre -2 y 4 ppm. El agua de hidratación genera las señales débiles en torno a 5 ppm. En cuanto a la señal con un desplazamiento de 10,5 ppm, se observa que su intensidad relativa es mayor en el espectro de Z-inf(TBMP). Esto indica que la zeolita sintetizada con TBMP contiene más defectos silanol que la obtenida con TBMA, como ya se ha mencionado analizando los espectros  $^{29}\text{Si}$ .

-  $^{19}\text{F}$

Los espectros registrados de  $^{19}\text{F}$  aparecen en la Figura 15.

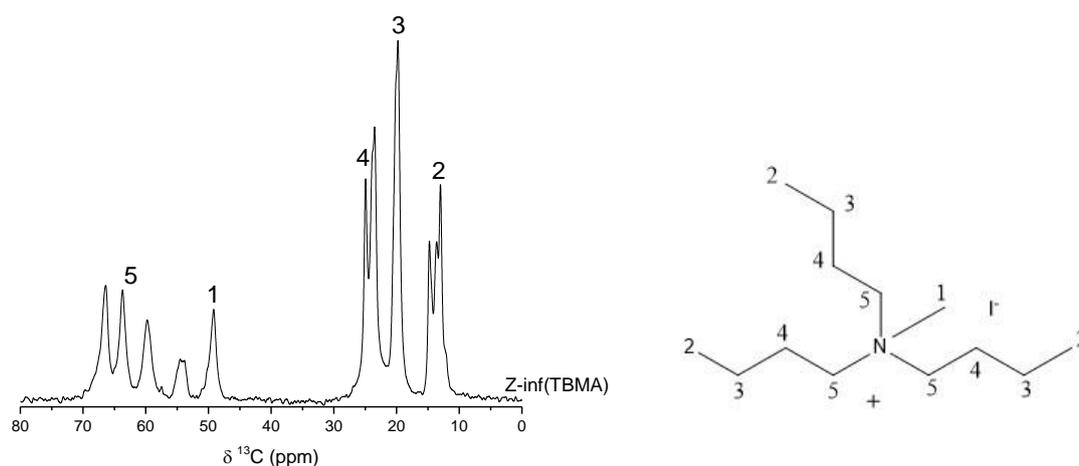


**Figura 15. Espectros  $^{19}\text{F}$ -RMN de Z-inf(TBMA) y Z-inf(TBMP).**

En los dos espectros aparecen dos señales, a -68 y -80 ppm. Anteriormente se ha descrito el entorno químico del fluoruro en las cajas  $4^{15}2^62$  responsable de la señal a -68ppm. La señal a -80ppm, asociada a una situación del fluoruro todavía por determinar y presuntamente relacionada con defectos estructurales, es más intensa para Z-inf(TBMP) que para Z-inf(TBMA). Nótese que los espectros  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{29}\text{Si}$ -RMN ya indicaban que Z-inf(TBMP) contiene más defectos que Z-inf(TBMA).

-  $^{13}\text{C}$

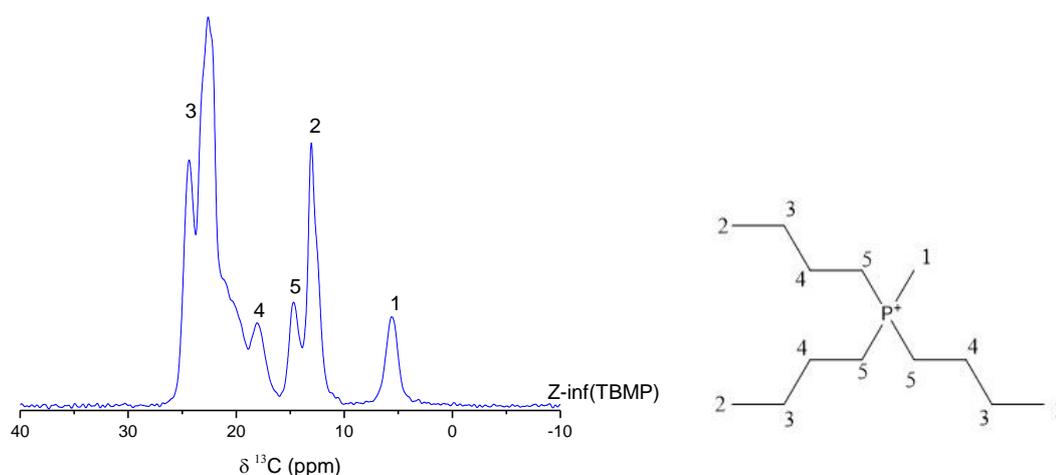
La Figura 16 contiene el espectro  $^{13}\text{C}$  de la zeolita Z-inf(TBMA).



**Figura 16. Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de Z-inf(TBMA).**

En el espectro  $^{13}\text{C}$ , los carbonos número 5 y 1 del TBMA generan las señales con mayor desplazamiento del espectro. El desplazamiento de todas las señales es proporcional a la proximidad de los carbonos al átomo de nitrógeno. Por el hecho de encontrarse el tributilmetilamonio confinado en las intersecciones entre canales rectos y sinusoidales, no aparece una sola señal para cada tipo de carbono, como sí se observaría para el TBMA en disolución (Procedimiento Experimental, Figura 2).

A continuación, se muestra el espectro de la zeolita Z-inf(TBMP).

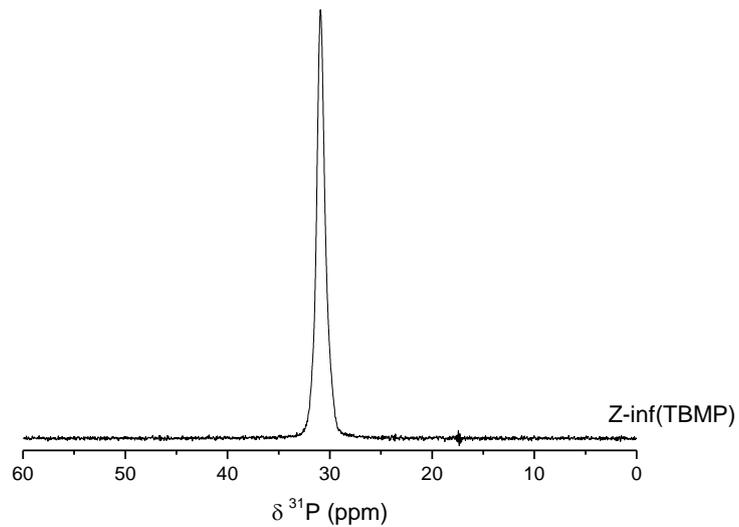


**Figura 17. Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de Z-inf(TBMP).**

Debido a que el fósforo es menos electronegativo que el nitrógeno, el orden en que aparecen los carbonos del TBMP en el espectro no solo depende de la proximidad al heteroátomo, sino que el grado de sustitución de los átomos de carbono es un factor importante. Conforme a lo que se ha comentado acerca del confinamiento del ADE, los carbonos número 3 del TBMP generan tres señales en el espectro.

-  $^{31}\text{P}$

Seguidamente se muestra el espectro de fósforo de Z-inf(TBMP).

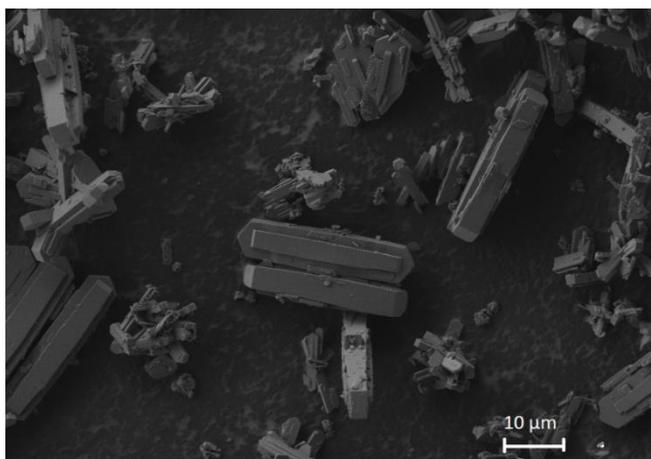


**Figura 18. Espectro  $^{31}\text{P}$ -RMN de Z-inf(TBMP).**

El espectro  $^{31}\text{P}$  de Z-inf(TBMP) consiste en una única señal, perteneciente al tributilmetilfosfonio, y que demuestra que el agente director de estructura se encuentra intacto en el interior de la zeolita.

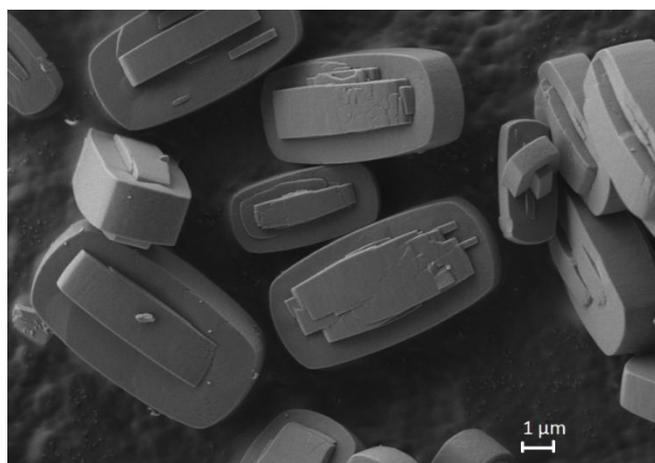
### **Morfología Cristalina De Las Zeolitas**

Mediante FESEM fue posible obtener imágenes ampliadas y con alta resolución de las zeolitas sintetizadas. Dichas imágenes aparecen en las siguientes figuras.



**Figura 19. Fotografía FESEM de la zeolita Z-inf(TBMA).**

Los cristales aparecen con forma de prisma, y se observa sobrecrecimiento en las caras mayores de los cristales. Frecuentemente los cristales se encuentran asociados entre ellos, formando aglomerados.



**Figura 20. Fotografía FESEM de la zeolita Z-inf(TBMP).**

La morfología de los cristales de Z-inf(TBMP) es similar a Z-inf(TBMA). Los cristales Z-inf(TBMP) también poseen forma de prisma, aunque son menos alargados que en Z-inf(TBMA). En las dos zeolitas existe sobrecrecimiento en las caras mayores del cristal. Como principal diferencia entre las dos zeolitas sintetizadas se encuentra el tamaño de los cristales. Los cristales Z-inf(TBMA) superan los 20 micrómetros en su mayor dimensión, mientras que en el caso de Z-inf(TBMP) los cristales de mayor tamaño no superan los 6 micrómetros de longitud. Debido a que ambas zeolitas son puramente silíceas, esta diferencia de tamaño se debe al uso de distintos agentes directores de estructura. El hecho de sustituir el nitrógeno central del ADE por un átomo de fósforo, provoca una disminución en el tamaño de los cristales de zeolita.

### 4.3 Síntesis Y Caracterización De Zeolita Zsm-5 Con Aluminio

#### 4.3.1 TBA y TBP Como Agentes Directores De Estructura

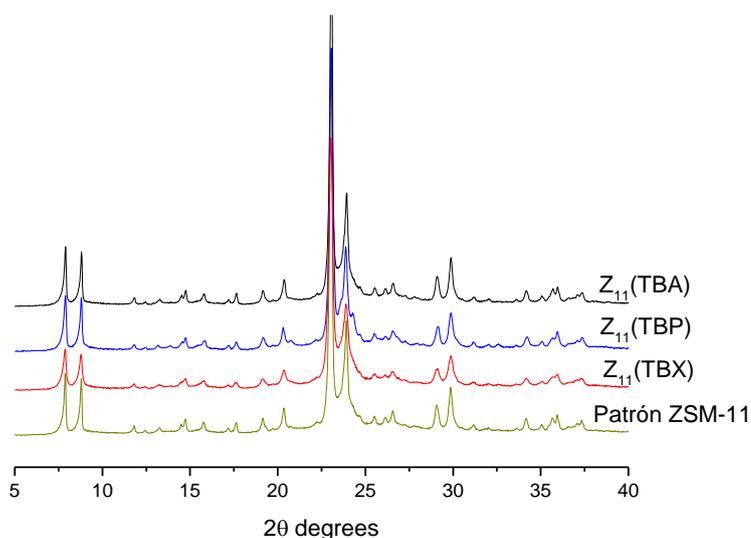
Anteriormente se ha descrito la caracterización de las zeolitas ZSM-5 pura sílice obtenidas utilizando TBA y TBP como ADEs. En estos casos las síntesis fueron exitosas, y tanto la utilización de cada ADE por separado como el empleo de mezcla equimolar TBA/TBP condujeron a la fase ZSM-5.

A pesar de que el objetivo era obtener ZSM-5 con una cierta cantidad de Aluminio empleando TBA y/o TBP como ADEs, las tres síntesis ensayadas condujeron a ZSM-11, tras 7 y 14 días de cristalización. Si bien ZSM-5 y ZSM-11 son estructuras distintas, están muy relacionadas y la competencia entre las dos fases es frecuente. Atendiendo a los resultados descritos en la tabla 4, parece que el hecho de introducir Aluminio en la estructura es un fenómeno que favorece la formación de zeolita ZSM-11 frente a ZSM-5 cuando se emplean estos ADEs. Este resultado no es sorprendente, puesto que la síntesis original de la zeolita ZSM-11 está descrita empleando tetrabutilamonio como ADE [22].

**Tabla 4. Estructuras zeolíticas obtenidas con TBA y TBP como agentes directores de estructura.**

ADE	Relación Si/Al en gel de síntesis	
	Infinito	40
TBA	ZSM-5	ZSM-11
TBP	ZSM-5	ZSM-11
TBA + TBP (50%mol)	ZSM-5	ZSM-11

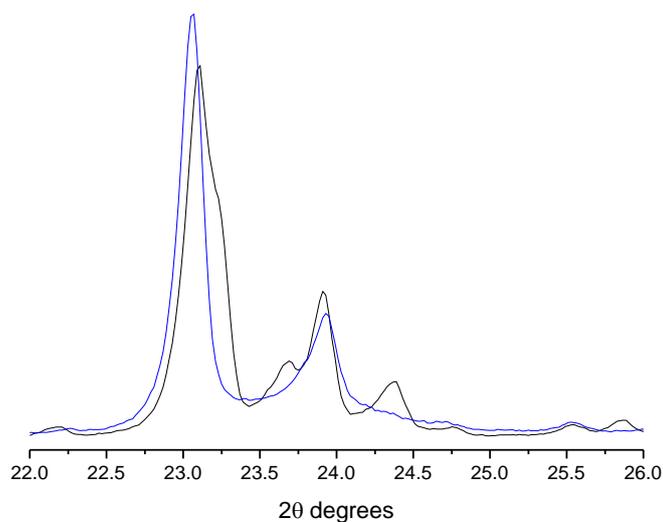
A continuación, se exponen los difractogramas pertenecientes a los aluminosilicatos ZSM-11 sintetizados con TBA y TBP, junto a un patrón ZSM-11.



**Figura 21. Difractogramas de  $Z_{11}(TBA)$ ,  $Z_{11}(TBP)$ ,  $Z_{11}(TBX)$  y patrón.**

Los difractogramas son perfectamente superponibles, la fase de los tres sólidos es la misma.

La siguiente figura muestra los difractogramas ampliados correspondientes a los productos pura sílice (ZSM-5) y aluminosilicato (ZSM-11) sintetizados con TBA como ADE.



**Figura 22. Difractogramas ampliados de  $Z_{inf}(TBA)$  y  $Z_{11}(TBA)$ .**

Se observan picos distintos entre las dos zeolitas en la región  $22 < 2\theta < 26$ , indicando que se trata de zeolitas con fases distintas.

Debido a que el trabajo se centra en el estudio de la estructura ZSM-5, los aluminosilicatos ZSM-11 obtenidos con TBA y TBP no se sometieron a ninguna técnica de caracterización posterior a la difracción de rayos X.

#### 4.3.2 TBMA y TBMP Como Agentes Directores

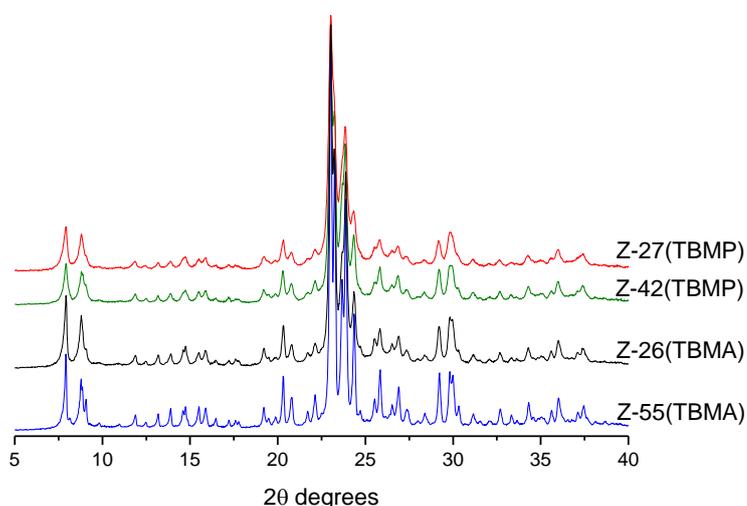
Los agentes directores de estructura TBMA y TBMP se utilizaron en la síntesis de ZSM-5, a partir de geles con relación Si/Al = 40 y 100. En la siguiente tabla se resumen los resultados de las síntesis.

Síntesis	t. cristalización	Fase obtenida	Si/Al (A.Q.)
TBMA(40)	7 días	ZSM-5	<b>26</b>
	14 días	ZSM-5	26
TBMA(100)	7 días	ZSM-5	<b>55</b>
	14 días	ZSM-5	54
TBMP(40)	7 días	ZSM-5	<b>27</b>
	14 días	ZSM-5	29
TBMP(100)	7 días	ZSM-5	<b>42</b>

En todos los experimentos cristalizó la fase deseada (ZSM-5). Se observa que la relación Si/Al molar en la zeolita siempre es menor que la relación del gel de síntesis, es decir, el Aluminio se incorpora a la zeolita en mayor proporción que el Silicio. Debido a que en todas las síntesis el rendimiento a los 14 días es superior al obtenido en 7 días, parece que una semana no es tiempo suficiente para que la cristalización sea completa y se incorpore todo el Silicio.

### Difracción de rayos X en polvo

A continuación, se muestran los difractogramas de las cuatro síntesis, tras 7 días de cristalización. Del mismo modo, todos los resultados de caracterización posteriores se referirán a los productos de 7 días.



**Figura 23. Difractogramas de Z-26(TBMA), Z-55(TBMA), Z-27(TBMP) y Z-42(TBMP).**

Los difractogramas de los cuatro sólidos son superponibles y en todos ellos aparecen las bandas características de la estructura ZSM-5. Sin embargo, se aprecian diferencias en la anchura de los picos de difracción, observándose picos más anchos en las zeolitas preparadas con TBMP, lo que indica que probablemente el tamaño de los cristales es inferior.

## Composición De Las Zeolitas

La información composicional de las muestras se obtuvo mediante las técnicas de Análisis elemental y Análisis químico (ICP).

**Tabla 5. Porcentajes en peso y relaciones molares de los aluminosilicatos ZSM-5 preparados con TBMA y TBMP**

Síntesis	Porcentajes en peso del sólido						Relaciones molares en el sólido			
	%Si	%Al	%P	%N	%C	%F	Si/Al	ADE/c.u.	C/N	C/P
Z-26(TBMA)	38.14	1.41	-	0.94	9.45	0.07	26.07	4.75	11.72	-
Z-55(TBMA)	39.14	0.68	-	0.94	9.69	0.40	55.22	4.64	11.98	-
Z-27(TBMP)	38.02	1.34	1.83	0.00	9.16	0.08	27.24	4.18	-	12.97
Z-42(TBMP)	37.05	0.84	1.90	0.04	9.28	0.22	42.42	4.47	-	12.60

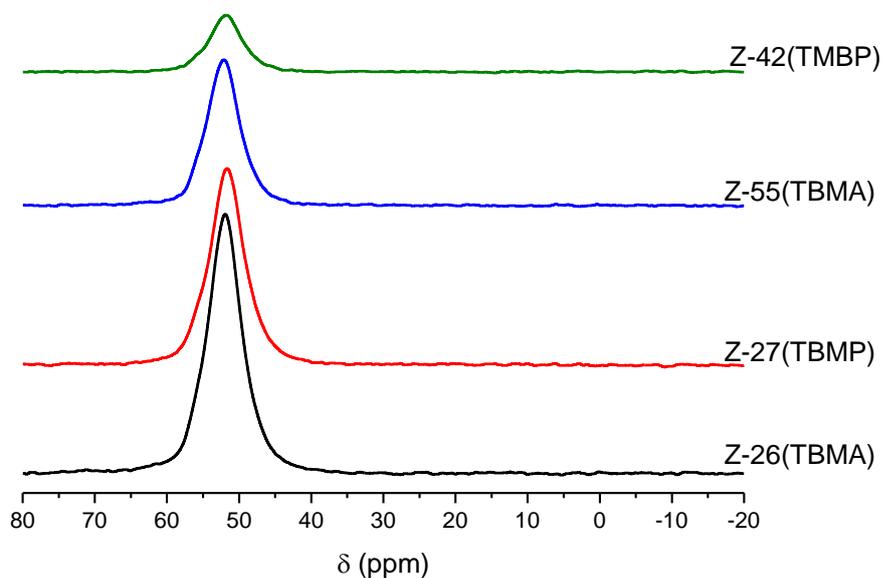
La relación molar ADE/c.u. en las cuatro zeolitas está comprendida entre 4 y 5, valores similares a los obtenidos para las zeolitas pura sílice sintetizadas con TBMA y TBMP. Las relaciones C/N y C/P en los sólidos son próximas a 13 (el valor establecido por las fórmulas moleculares de TBMA y TBMP).

Se observa que el porcentaje en peso de flúor es mucho menor en las zeolitas ricas en aluminio (Z-26(TBMA) y Z-27(TBMP)). Debido a que tanto los aniones fluoruro como los tetraedros  $AlO_{4/2}$  constituyen cargas negativas que deben compensar la carga positiva que introduce el ADE en la zeolita, un mayor contenido en aluminio se traduce en menor número de aniones fluoruro.

## Resonancia Magnética Nuclear De Sólidos

-  $^{27}Al$

Los espectros registrados correspondientes al núcleo  $^{27}Al$  se muestran a continuación.

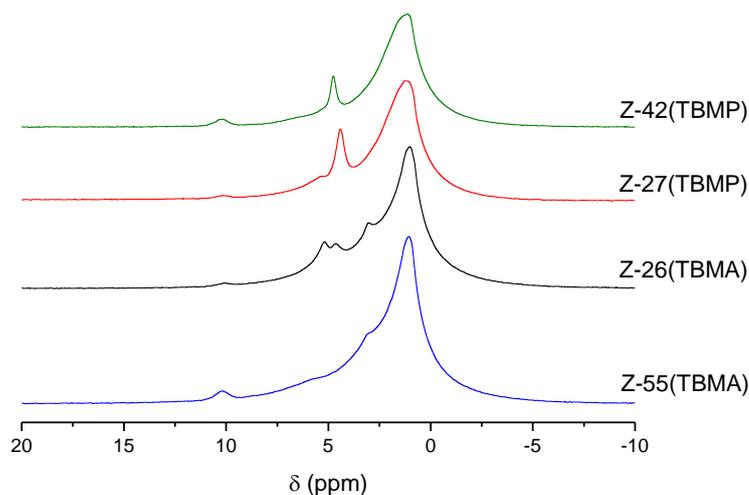


**Figura 24. Espectros  $^{27}\text{Al}$ -RMN de Z-26(TBMA), Z-55(TBMA), Z-27(TBMP) y Z-42(TBMP).**

Independientemente de que el ADE sea TBMA o TBMP, y con cualquier relación Si/Al, solo se aprecia una señal, centrada en 51 ppm. La banda corresponde a átomos de aluminio en coordinación tetraédrica en posiciones cristalográficas diferentes, que por falta de resolución no pueden distinguirse. Ninguno de los espectros presenta señal en torno a 0 ppm, lo cual indica que todo el aluminio que se ha incorporado a la zeolita ocupa posiciones tetraédricas, y no se detecta aluminio extra-red.

-  $^1\text{H}$

Los espectros del núcleo  $^1\text{H}$  obtenidos aparecen en la siguiente figura.

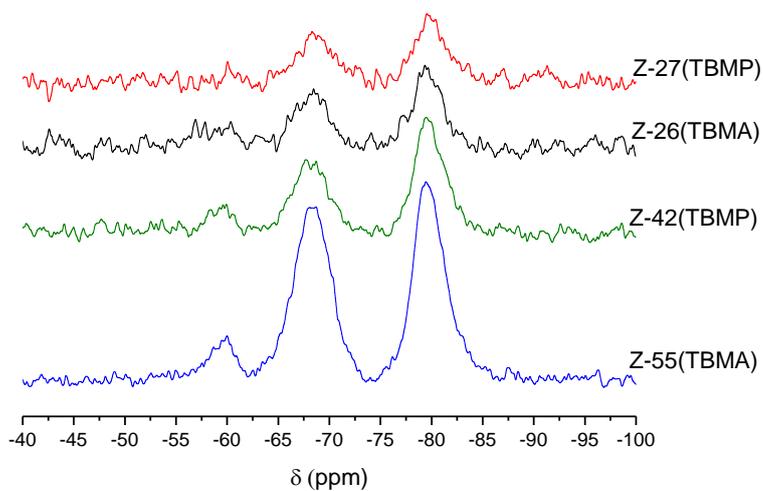


**Figura 25. Espectros  $^1\text{H}$ -RMN de Z-26(TBMA), Z-55(TBMA), Z-27(TBMP) y Z-42(TBMP).**

En los cuatro espectros registrados se distinguen tres bandas. La banda ancha con desplazamiento químico entre -2 y 4 ppm es producida por todos los protones del ADE. Existen varias señales independientes produciendo la banda, las cuales aparecen solapadas debido a la resolución insuficiente del instrumento. Las señales situadas en torno a 5 ppm corresponden a moléculas de agua alojadas en la porosidad del material. Debido a que el nivel de hidratación de la zeolita es variable, la intensidad de su señal también lo es. Los grupos silanoles son responsables de la señal a 10.5 ppm.

-  $^{19}\text{F}$

Los espectros registrados para el núcleo  $^{19}\text{F}$  se muestran a continuación.

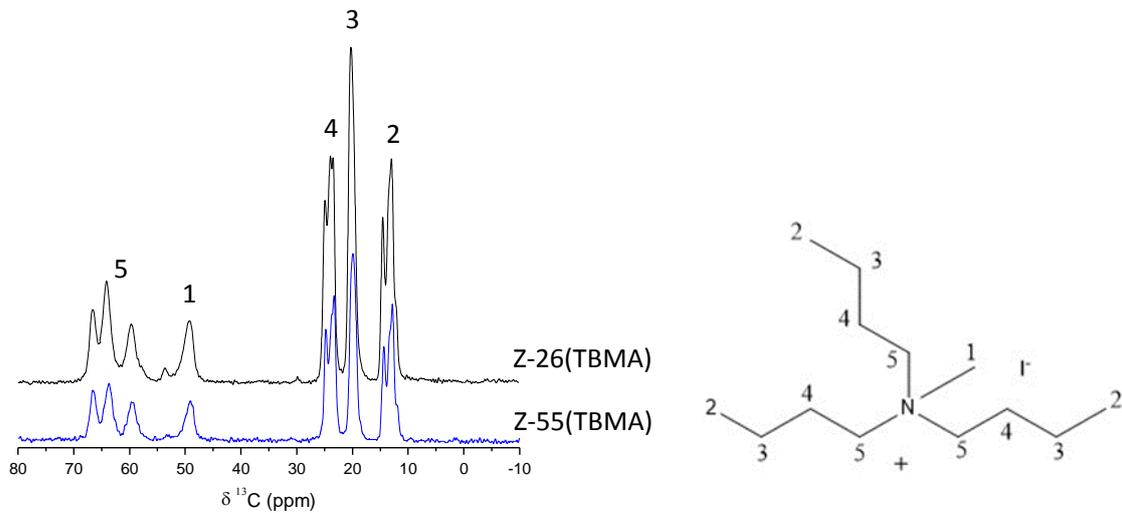


**Figura 26. Espectros  $^{19}\text{F}$ -RMN de Z-26(TBMA), Z-55(TBMA), Z-27(TBMP) y Z-42(TBMP).**

En los cuatro espectros aparecen las dos señales, a -68 y -80 ppm, descritas anteriormente (Resultados y Discusión, Figura 5). La señal a -80 ppm aparece ligeramente más intensa que la señal a -68 ppm en los cuatro espectros, independientemente del ADE y el contenido en aluminio de las zeolitas.

-  $^{13}\text{C}$

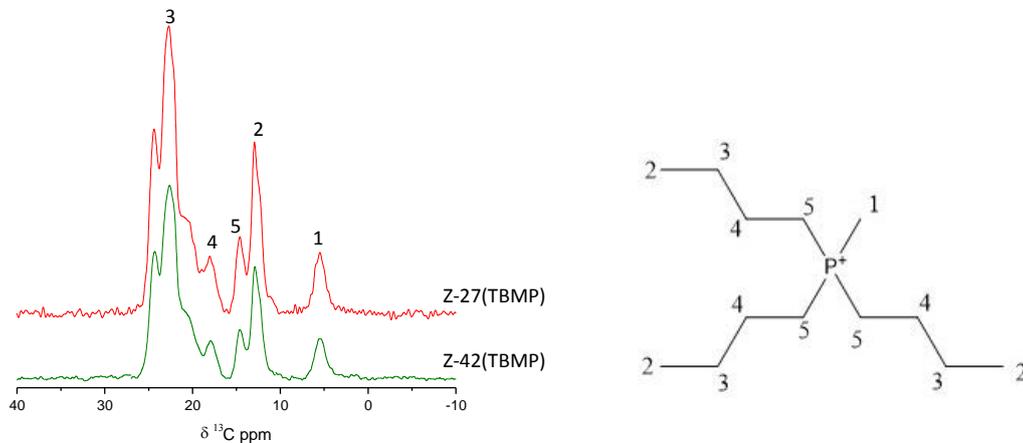
Los espectros de  $^{13}\text{C}$  obtenidos de las zeolitas sintetizadas con TBMA, y la asignación pertinente de las señales a los átomos de la molécula, se muestran a continuación.



**Figura 27. Espectros  $^{13}\text{C}$ -RMN de Z-26(TBMA) y Z-55(TBMA).**

Los espectros registrados son muy similares al mostrado para Z-inf(TBMA) en la Figura 16.

Respecto a las zeolitas sintetizadas con TBMP, los resultados de  $^{13}\text{C}$ -RMN aparecen en la Figura 28.

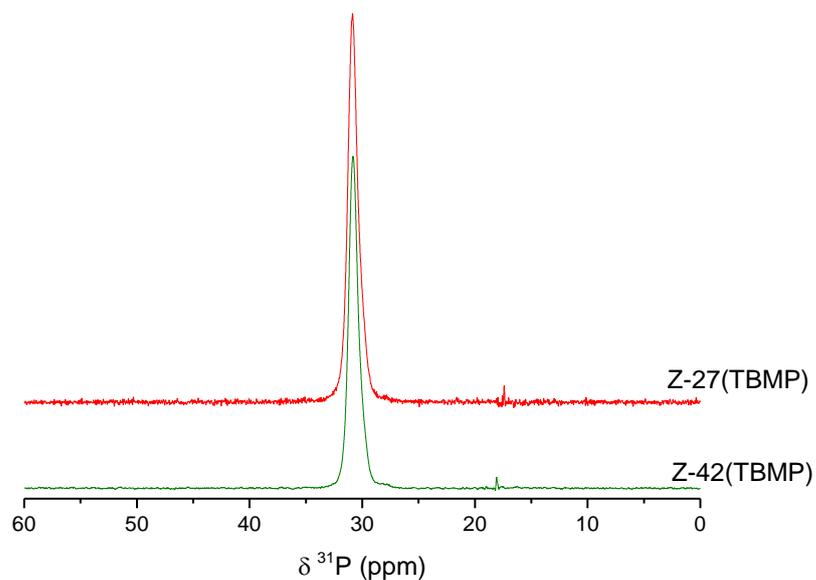


**Figura 28. Espectros  $^{13}\text{C}$ -RMN de Z-27(TBMP) y Z-42(TBMP).**

Los espectros mostrados son idénticos al correspondiente a la zeolita Z-inf(TBMP), descrito en la Figura 17.

-  $^{31}\text{P}$

Los espectros de RMN de fósforo de las zeolitas Z-27(TBMP) y Z-42(TBMP) aparecen en la Figura 29.

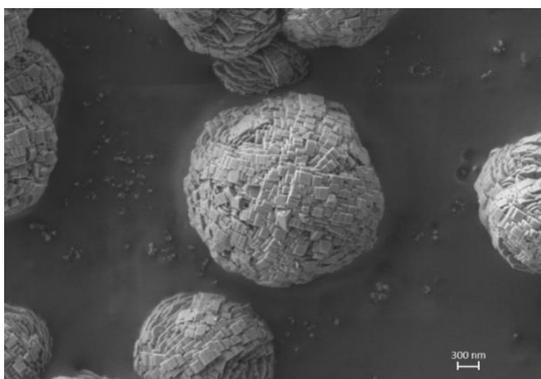


**Figura 29. Espectros  $^{31}\text{P}$ -RMN de Z-27(TBMP) y Z-42(TBMP).**

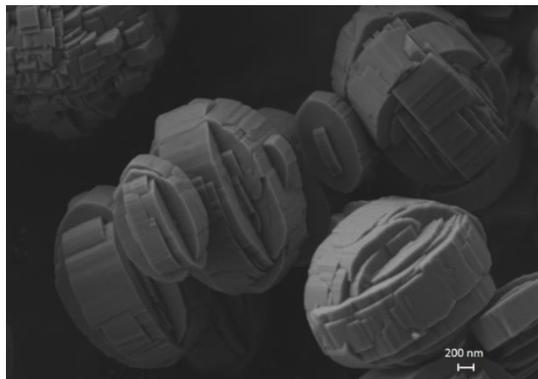
Los espectros de Z-27(TBMP) y Z-42(TBMP) poseen una única señal centrada en 31ppm, correspondiente al átomo de fósforo del tributimetilfosfonio.

### **Morfología Cristalina De Las Zeolitas**

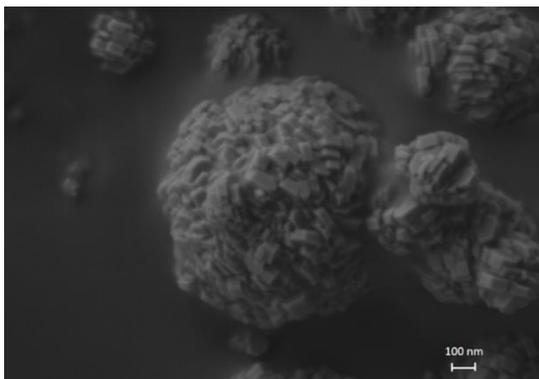
Las siguientes fotografías tomadas por FESEM pertenecen a zeolitas ZSM-5 sintetizadas con TBMA y TBMP como agentes directores de estructura.



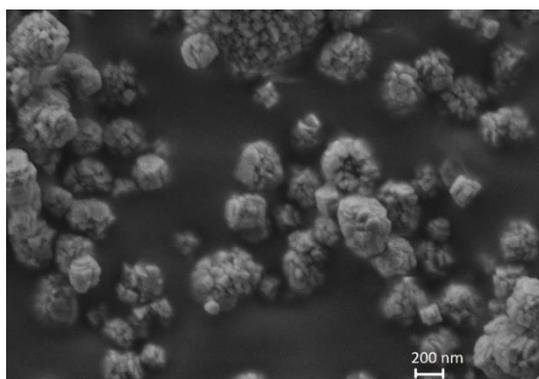
**Figura 30. Fotografía FESEM de Z-26(TBMA).**



**Figura 31. Fotografía FESEM de Z-55(TBMA).**



**Figura 32. Fotografía FESEM de Z-27(TBMP).**



**Figura 33. Fotografía FESEM de Z-42(TBMP).**

Las zeolitas Z-26(TBMA), Z-27(TBMP) y Z-42(TBMP) constan de agrupaciones de cristales aproximadamente esféricos, mientras que Z-55(TBMA) está compuesta por cristales con morfología elíptica. Se aprecia que a igual relación Si/Al, el empleo de TBMA proporciona cristales de mayor tamaño que el TBMP.

#### 4.3.3 TPA y TPP Como Agentes Directores

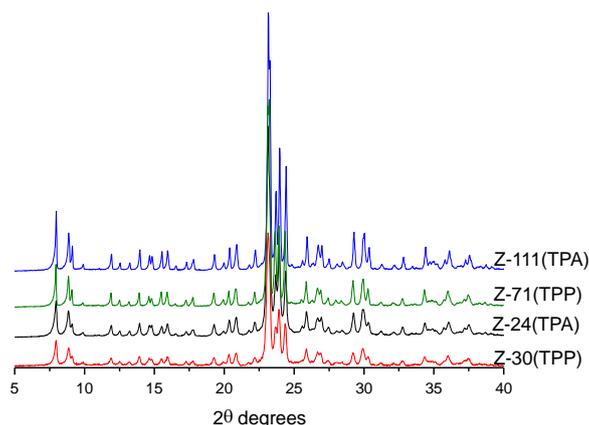
Empleando TPA y TPP como agentes directores de estructura, fue posible sintetizar ZSM-5 en forma de aluminosilicato. Se ensayaron relaciones Si/Al de partida de 40 y 100 con cada uno de los ADEs. A continuación, se muestran algunos datos relevantes de las síntesis:

Síntesis	t. cristalización	Fase obtenida	Si/Al ZSM-5
TPA(40)	7 días	ZSM-5	<b>24</b>
	14 días	ZSM-5	26
TPA(100)	14 días	ZSM-5	<b>111</b>
TPP(40)	7 días	ZSM-5	<b>30</b>
	14 días	ZSM-5	31
TPP(100)	7 días	ZSM-5	<b>71</b>
	14 días	ZSM-5	74

Se obtuvo zeolita ZSM-5 en cada uno de los experimentos. La síntesis TPA(100) proporcionó una zeolita con Si/Al=111, lo cual se opone a la tendencia general observada en este trabajo, de obtener relación Si/Al menor en la zeolita que en el gel de síntesis.

#### Difracción de rayos X en polvo

En la Figura 34 aparecen los difractogramas pertenecientes a los productos de 7 días de cada síntesis. Análogamente, el resto de la caracterización se referirá a las zeolitas obtenidas tras una semana en condiciones hidrotermales.



**Figura 34. Difractogramas de Z-24(TPA), Z-111(TPA), Z-30(TPP) y Z-71(TPP).**

Como se observa en la figura, todos los difractogramas presentan las bandas características de la estructura ZSM-5.

### Composición De Las Zeolitas

La composición de las zeolitas sintetizadas se determinó por análisis elemental y análisis químico (ICP), y se presenta en la tabla 6.

**Tabla 6. Porcentajes en peso y relaciones molares de los aluminosilicatos ZSM-5 preparados con TPA y TPP**

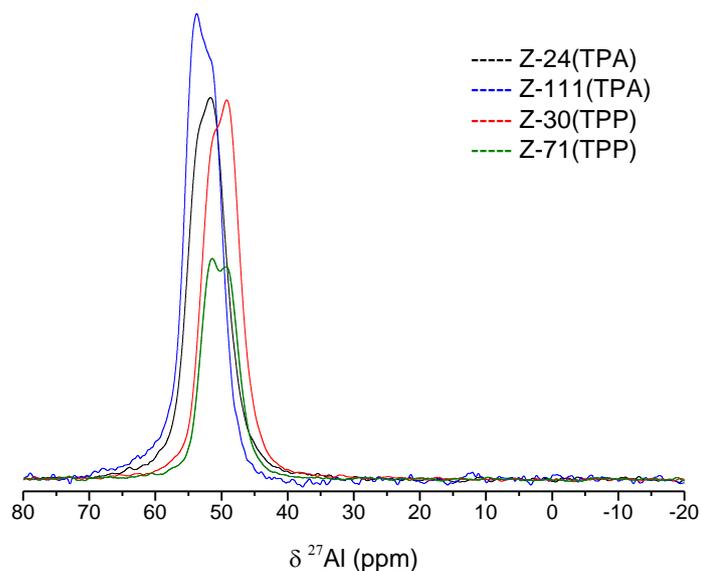
	Porcentajes en peso						Relaciones molares			
	%Si	%Al	%P	%N	%C	%F	Si/Al	ADE/c.u.	C/N	C/P
Z-24(TPA)	37.35	1.51	-	0.94	9.13	0.04	23.77	4.83	11.37	-
Z-111(TPA)	40.30	0.35	-	0.94	9.14	0.83	110.63	4.50	11.32	-
Z-30(TPP)	38.38	1.24	1.84	-	8.90	0.52	29.76	4.18	-	12.47
Z-71(TPP)	41.53	0.56	1.81	-	8.71	0.64	71.47	3.79	-	12.45

La relación ADE/c.u. de las cuatro zeolitas nuevamente está alrededor de 4-5. Con todos los ADEs estudiados en este trabajo se incorporan aproximadamente los mismos moles de catión orgánico por celda unidad de zeolita. En cuanto a las relaciones C/N y C/P, en los cuatro casos se obtienen valores próximos a 12, el valor esperado atendiendo a la composición de las moléculas orgánicas TPA y TPP. También permanece prácticamente constante la suma de los porcentajes en peso de aluminio y silicio, cuyo valor característico en la estructura MFI es cercano a 40.

### Resonancia Magnética Nuclear De Sólidos

-  $^{27}\text{Al}$

A continuación, se muestran los espectros registrados del núcleo  $^{27}\text{Al}$ .

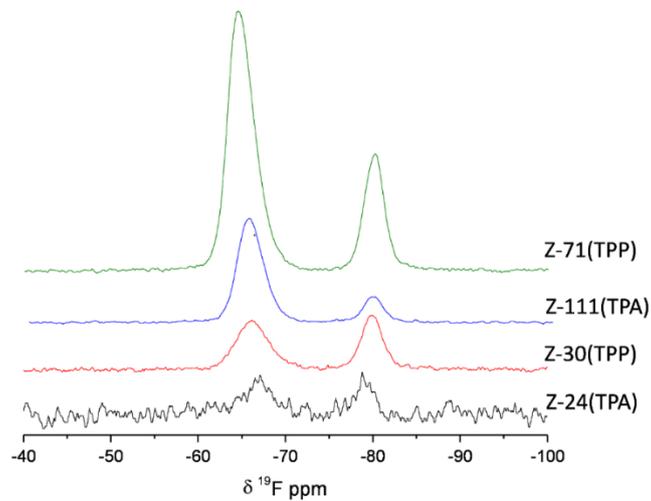


**Figura 35. Espectros  $^{27}\text{Al}$ -RMN de Z-24(TPA), Z-111(TPA), Z-30(TPP) y Z-71(TPP).**

Las distintas posiciones cristalográficas (24) que puede ocupar el  $\text{Al}^{3+}$  en la red, generan dos señales en el espectro  $^{27}\text{Al}$ , a 51 y 54 ppm. Previamente se ha mencionado que en las ZSM-5 sintetizadas con TBMA y TBMP, sólo se distingue la señal a 51 ppm. En las zeolitas obtenidas con agentes directores de estructura totalmente esféricos, es decir, con los cuatro grupos alquilo idénticos, la señal con un desplazamiento químico de 54 ppm cobra mayor intensidad. Efectivamente, en la Figura 37 se observa que es el caso de todas las zeolitas sintetizadas con TPA y TPP. Además, la intensidad relativa de las dos señales parece depender principalmente de la relación Si/Al en la zeolita, y no tanto de si el ADE es TPA o TPP. De esta manera, las zeolitas con bajo contenido en aluminio (Z-111-TPA y Z-71-TPP) presentan como señal más intensa la localizada a 54 ppm, mientras que en las dos zeolitas con menor relación Si/Al (Z-24-TPA y Z-30-TPP) predomina la señal a 51 ppm.

$^{19}\text{F}$

La siguiente figura contiene los espectros de flúor de las zeolitas obtenidas con TPA y TPP.

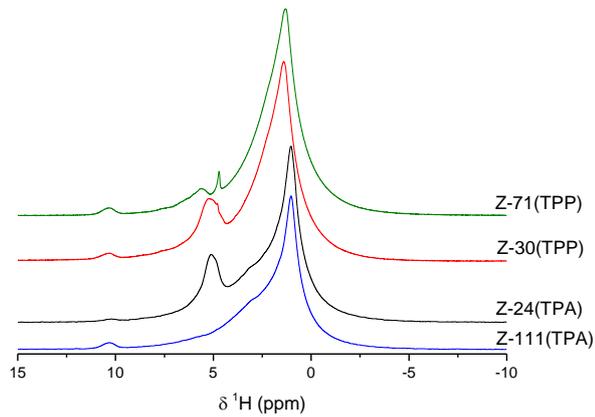


**Figura 36. Espectros  $^{19}\text{F}$ -RMN de Z-24(TPA), Z-111(TPA), Z-30(TPP) y Z-71(TPP).**

En los cuatro espectros aparecen las dos señales características del F en zeolita MFI, a -80 y -67 ppm. Se observa que la intensidad relativa de la señal a -80 ppm es proporcional al contenido en aluminio de las zeolitas, cuando se emplean TPA y TPP como ADEs.

-  $^1\text{H}$

A continuación, se muestran los espectros de las muestras para el núcleo  $^1\text{H}$ .

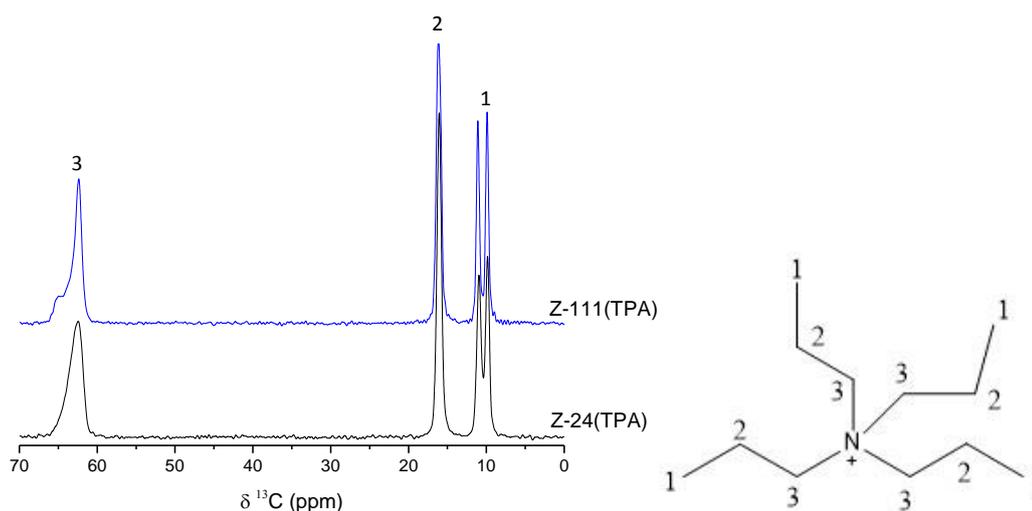


**Figura 37. Espectros  $^1\text{H}$ -RMN de Z-24(TPA), Z-111(TPA), Z-30(TPP) y Z-71(TPP).**

Los protones de los grupos propilo de TPA y TPP producen las bandas que se observan en los espectros entre -2 y 4 ppm. Puede afirmarse que la zeolita menos hidratada es Z-111(TPA), dado que presenta la señal menos intensa a 5 ppm. Respecto a la señal con un desplazamiento de 10.5 ppm, ésta es más notable para las zeolitas Z-111(TPA) y Z-71(TPP).

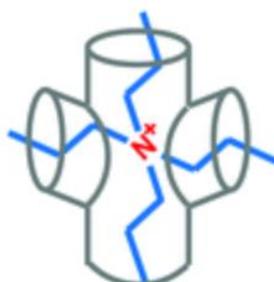
-  $^{13}\text{C}$

La siguiente figura contiene los espectros  $^{13}\text{C}$  de las muestras sintetizadas con TPA.



**Figura 38. Espectros  $^{13}\text{C}$ -RMN de Z-24(TPA) y Z-111(TPA).**

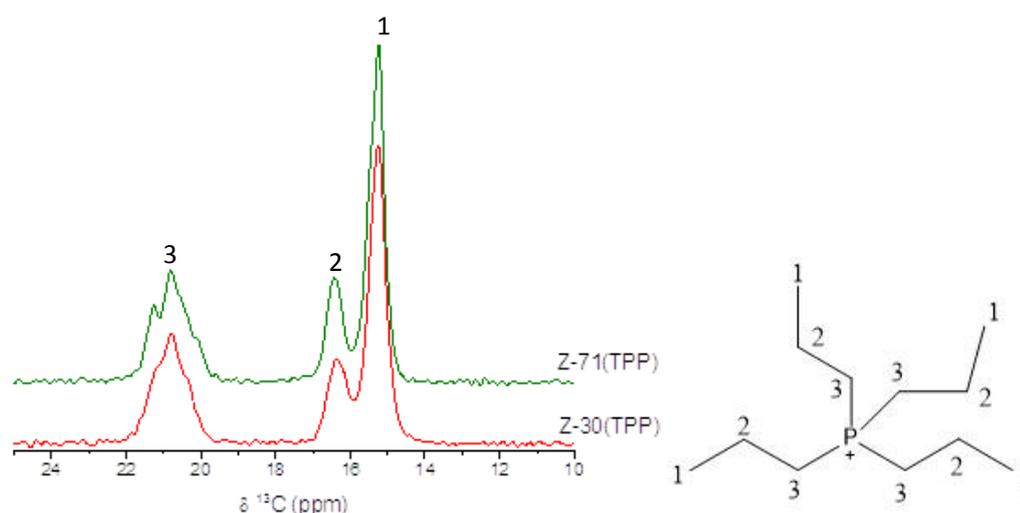
Los espectros de Z-24(TPA) y Z-111(TPA) poseen el mismo patrón de señales. Un espectro de TPA en disolución consistiría en 3 señales, pertenecientes a cada átomo de carbono del grupo propilo, dado que la alta simetría del TPA hace que los cuatro grupos propilo sean químicamente equivalentes. Sin embargo, en los espectros  $^{13}\text{C}$ -RMN de Z-111(TPA) y Z-24(TPA), los carbonos número 3 producen dos señales, con desplazamientos de 62 y 65 ppm. Análogamente, los carbonos metílicos (número 1) producen dos señales en torno a 10 ppm. El motivo de estos desdoblamientos es que el catión TPA se encuentra en las intersecciones entre los canales rectos y sinusoidales, dirigiendo los grupos propilo en las cuatro direcciones de los canales [23].



**Figura 39. Disposición del TPA en las intersecciones de los canales**

La diferente naturaleza de los canales hace que los carbonos número 1 de los propilos dispuestos en los canales rectos generen una señal a 11 ppm, y los alojados en los canales sinusoidales otra señal a 10 ppm. Por otra parte, el confinamiento que experimenta el TPA en los canales provoca que uno de los dos grupos propilo localizados en los canales rectos adopte una conformación distinta en el carbono 3 (65 ppm), respecto a los tres grupos alquilo restantes (62 ppm) [24].

En la figura 40 se muestran los espectros  $^{13}\text{C}$  de las zeolitas con TPP.

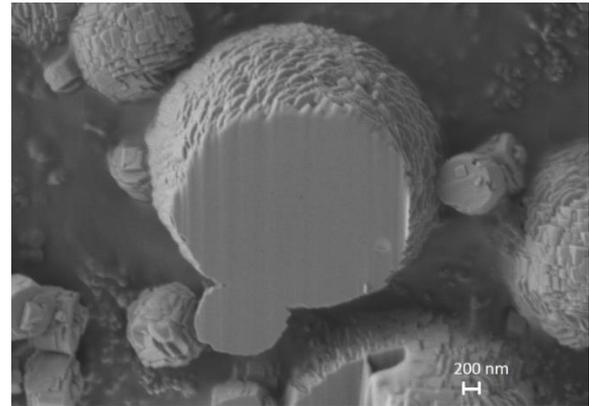
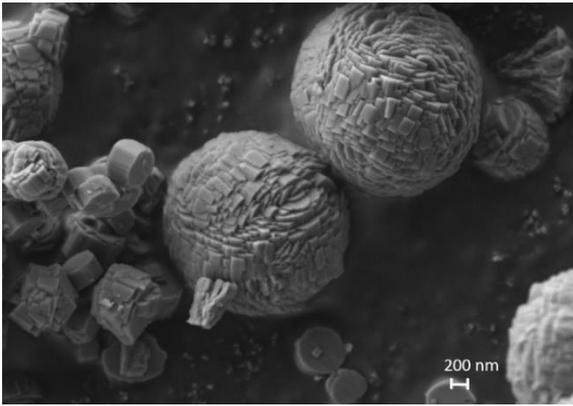


**Figura 40. Espectros  $^{13}\text{C}$ -RMN de Z-30(TPP) y Z-71(TPP).**

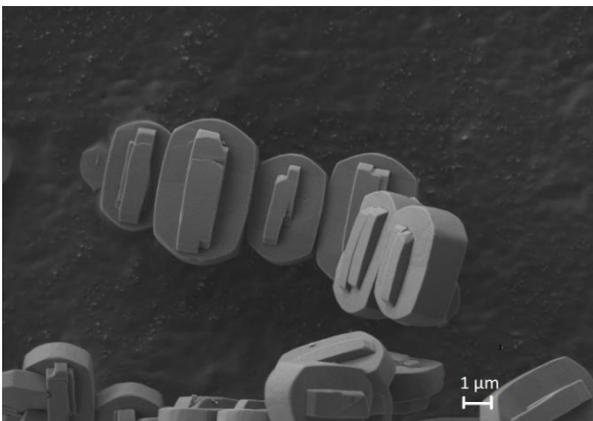
En los espectros  $^{13}\text{C}$  de Z-30(TPP) y Z-71(TPP), el orden de desplazamiento de las señales lo determina la cercanía de los carbonos al átomo de fósforo. Los carbonos del TPP identificados con el número 3 generan dos señales doblete que aparecen solapadas. El desdoblamiento de cada señal se debe a la constante de acoplamiento  $J_{\text{P-N}}$ , y la aparición de dos señales con intensidades 1:1 podría deberse a que, en la intersección de canales, no tienen la misma conformación los propilos dispuestos en los canales rectos que en los sinusoidales.

### Morfología Cristalina De Las Zeolitas

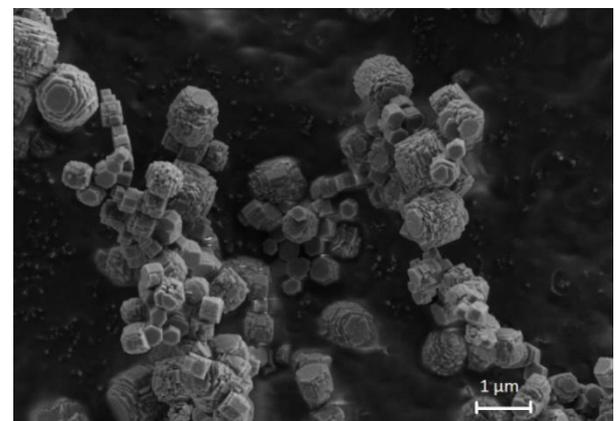
Las imágenes mostradas a continuación fueron tomadas de las zeolitas obtenidas a partir de TPA y TPP como agentes directores de estructura.



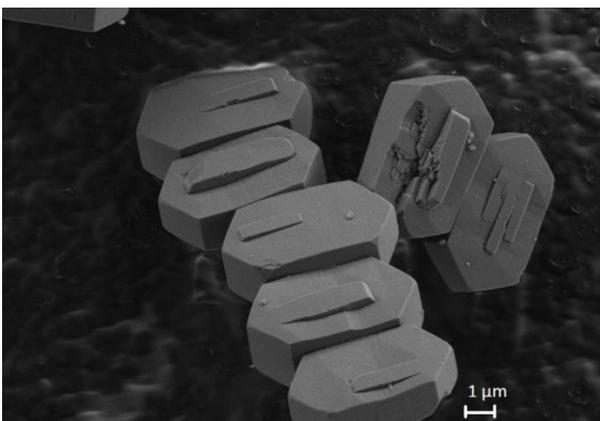
**Figura 41. Fotografías FESEM de la zeolita Z-24(TPA).**



**Figura 42. Fotografía FESEM de la zeolita Z-111(TPA).**



**Figura 43. Fotografía FESEM de Z-30(TPP).**



**Figura 44. Fotografía FESEM de la zeolita Z-71(TPP).**

Se observa que tanto Z-24(TPA) como Z-30(TPP) rinden cristales aproximadamente esféricos, mientras que Z-111(TPA) y Z-71(TPP) presentan cristales con forma poliédrica. Para conocer si las partículas esféricas de zeolita Z-24(TPA) eran cristales individuales o agregados de cristales, se seccionó una de las partículas con un haz de electrones de alta energía. Como se aprecia en la Figura 41, el interior de la partícula es totalmente macizo, lo que significa que el cuerpo consiste en un solo cristal.

El tamaño de los cristales parece depender de dos factores. Por una parte, y análogamente a lo que se ha comentado anteriormente en este trabajo, el agente director de estructura fosforado está asociado a tamaños de cristal menores. Los cristales de Z-24(TPA) tienen diámetros de hasta 2 micras, mientras que los de Z-30(TPP) son considerablemente menores. La dimensión de los cristales también depende notablemente de la relación Si/Al. En las imágenes se observa que, en presencia del mismo ADE, los cristales son más grandes cuanto más rica en Silicio es la zeolita.

#### 4.3.4 TEA y TEP Como Agentes Directores

Los resultados de las síntesis de zeolita MFI con los agentes directores de estructura TEA y TEP, se exponen en la siguiente tabla.

Síntesis	t. cristalización	Fase obtenida	Si/Al ZSM-5
TEA(40)	7 días	ZSM-5	<b>35</b>
	14 días	ZSM-5	33
TEA(100)	7 días	ZSM-5	<b>90</b>
	14 días	ZSM-5	87
TEP(40)	7 días	ZSM-5	<b>24</b>
	14 días	ZSM-5	24
TEP(100)	7 días	ZSM-5	<b>106</b>
	14 días	ZSM-5	109

Todas las síntesis condujeron a la cristalización de Zeolita ZSM-5 en forma de aluminosilicato.

#### Difracción de rayos X en polvo

Los productos de síntesis se analizaron por difracción de rayos X en polvo para determinar la fase cristalina.

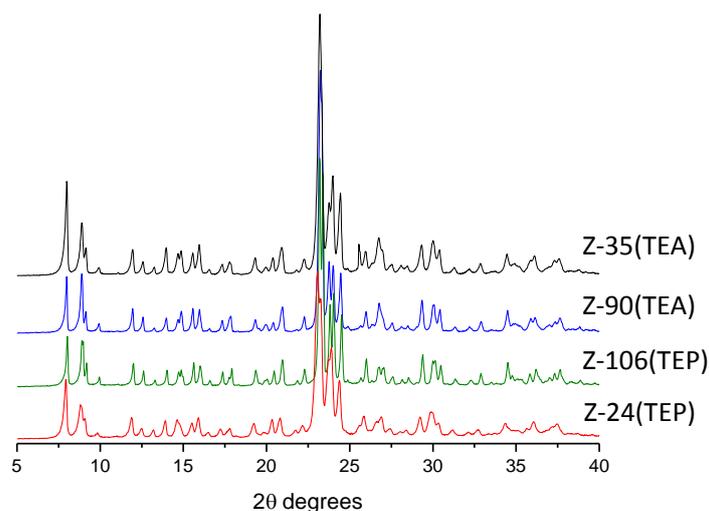


Figura 45. Difractogramas de Z-35(TEA), Z-90(TEA), Z-24(TEP) y Z-106(TEP).

Los cuatro difractogramas corresponden a la estructura MFI.

### Composición De Las Zeolitas

Los porcentajes en peso y relaciones molares más importantes de las zeolitas sintetizadas, se muestran en la tabla 7.

**Tabla 7. Porcentajes en peso y relaciones molares de los aluminosilicatos ZSM-5 preparados con TEA y TEP**

	Porcentajes en peso						Relaciones molares			
	%Si	%Al	%P	%N	%C	%F	Si/Al	ADE/c.u.	C/N	C/P
Z-35(TEA)	40.15	1.11	-	1.03	6.74	0.37	34.91	4.94	7.63	-
Z-90(TEA)	39.80	0.42	-	1.00	6.28	0.92	90.22	4.83	7.34	-
Z-24(TEP)	38.45	1.56	1.84	-	6.46	0.31	23.77	4.16	-	9.06
Z-106(TEP)	41.18	0.37	1.89	-	6.29	0.94	106.49	3.99	-	8.60

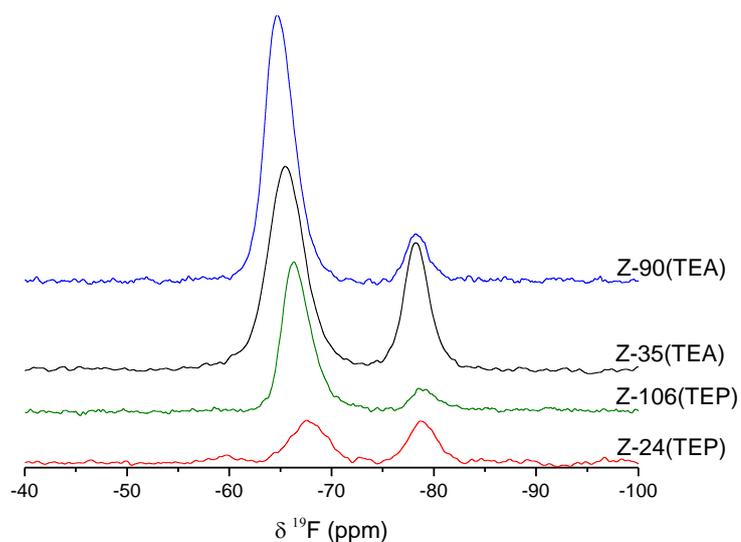
Las moléculas tetraetilamonio y tetraetilfosfonio tienen ocho átomos de carbono por cada heteroátomo, y teniendo en cuenta que las relaciones C/N y C/P de las zeolitas sintetizadas son próximas a 8, se puede asumir que el ADE se encuentra intacto en el interior de los aluminosilicatos.

Como se ha comentado anteriormente para las zeolitas ZSM-5 en forma aluminosilicato sintetizadas con TBMA y TBMP, en la tabla se observa que el porcentaje en peso de flúor es proporcional a la relación Si/Al del aluminosilicato.

### Resonancia Magnética Nuclear De Sólidos

-  $^{19}\text{F}$

Los espectros  $^{19}\text{F}$  de las zeolitas sintetizadas con TEA y TEP, se presentan en la siguiente figura.

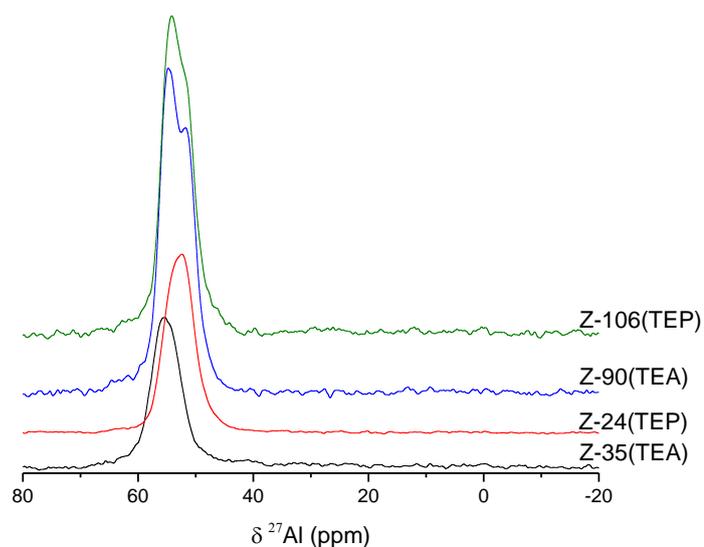


**Figura 46. Espectros  $^{19}\text{F}$ -RMN de Z-35(TEA), Z-90(TEA), Z-24(TEP) y Z-106(TEP).**

Los cuatro espectros presentan dos señales para el núcleo  $^{19}\text{F}$ , a -67 y -80ppm. La intensidad relativa de la señal a -80 ppm es mayor para las zeolitas ricas en Aluminio (Z-35(TEA) y Z-24(TEP)), tal como se ha comentado para las zeolitas sintetizadas con TPA y TPP.

-  $^{27}\text{Al}$

Los resultados de  $^{27}\text{Al}$ -RMN se exponen a continuación.



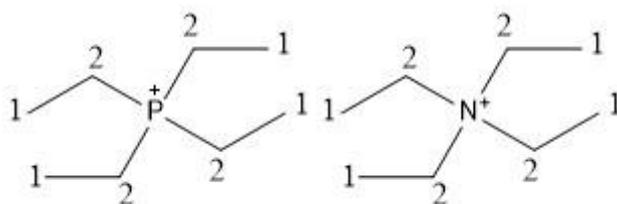
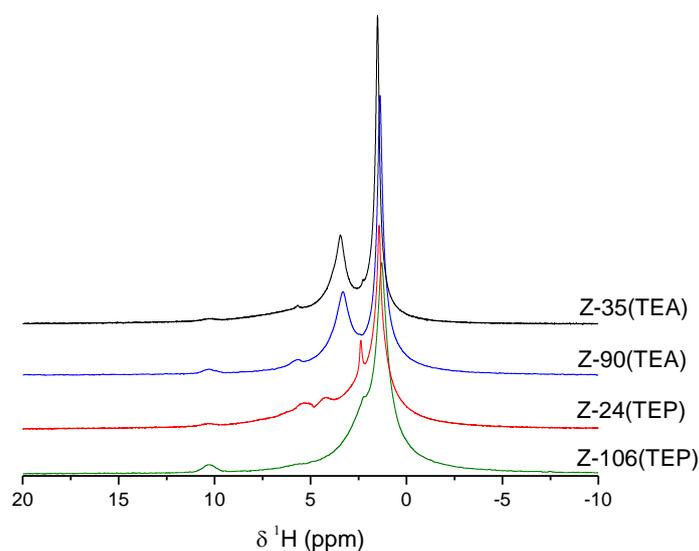
**Figura 47. Espectros  $^{27}\text{Al}$ -RMN de Z-35(TEA), Z-90(TEA), Z-24(TEP) y Z-106(TEP).**

Las zeolitas con baja relación Si/Al deberían presentar una señal a 51 ppm, predominante respecto a otra a 54 ppm. Esta premisa se cumple en el caso de Z-24(TEP). Sin embargo, la señal que destaca en el espectro de Z-35(TEA) aparece a 54 ppm. Cabe pensar que se trata de la misma señal que la correspondiente a Z-24(TEP), con un desplazamiento inusual. Respecto a las zeolitas preparadas con TEA y TEP que presentan una relación Si/Al elevada, aparece una señal a 54 ppm de mayor intensidad que la situada en 51 ppm.

Las dos señales descritas pertenecen a aluminio en posiciones de red. No se observa ninguna señal próxima a 0 ppm, que correspondería a aluminio octaédrico extra-red.

-  $^1\text{H}$

Los espectros registrados de  $^1\text{H}$ -RMN se presentan en la siguiente figura.



**Figura 48. Espectros  $^1\text{H}$ -RMN de Z-35(TEA), Z-90(TEA), Z-24(TEP) y Z-106(TEP) y moléculas con átomos de hidrógeno numerados.**

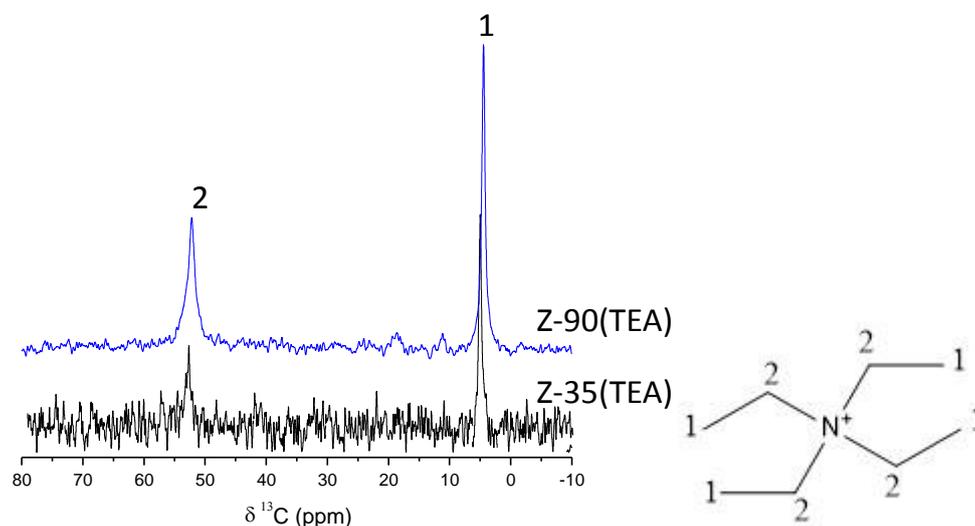
Análogamente a lo comentado para las zeolitas obtenidas con otros ADEs, las señales entre 0 y 4 ppm pertenecen a los protones de las moléculas orgánicas, en torno a 5ppm se encuentran las señales del agua y la señal a 10.5 ppm pertenece a defectos silanol. Debido a que TEA y TEP son moléculas con sólo dos entornos químicos diferentes para el núcleo  $^1\text{H}$ , es posible diferenciar las dos señales, a diferencia de otros ADEs con grupos alquilo más grandes, donde las distintas señales generan una banda ancha. Los protones número 1 generan la señal a 1.5 ppm en todos

los espectros, mientras que los protones número 2, más cerca del heteroátomo, aparecen a 3.5 ppm en las zeolitas con TEA y a 2.5 ppm en las zeolitas con TEP.

La señal perteneciente a los defectos silanol es más intensa para las zeolitas Z-90(TEA) y Z-106(TEP) respecto a las zeolitas con baja relación Si/Al. Este resultado no es sorprendente, debido a que una menor incorporación de aluminio en la red implica mayor número de defectos silanol y/o aniones fluoruro, tal que la carga positiva aproximadamente constante que introduce el ADE en el sólido quede compensada y el aluminosilicato sea neutro.

$^{13}\text{C}$

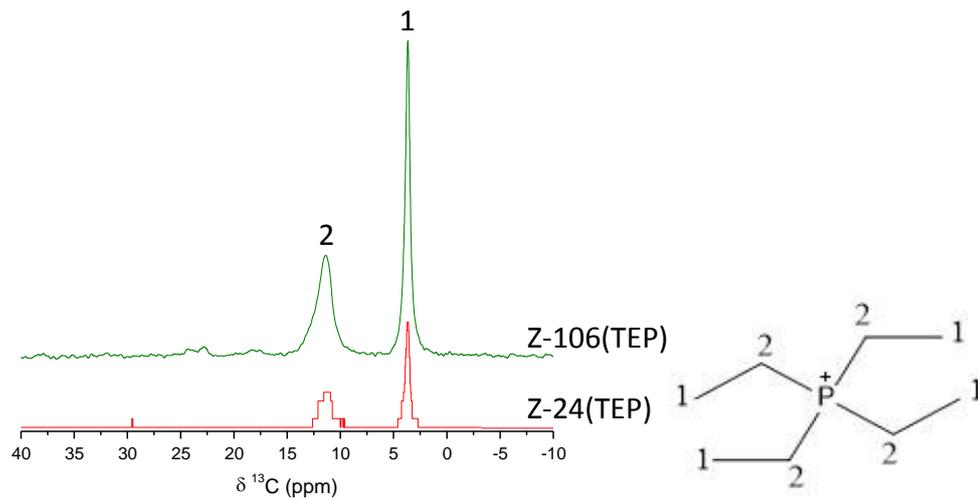
Los espectros  $^{13}\text{C}$ -RMN registrados para las zeolitas Z-35(TEA) y Z-90(TEA) se muestran a continuación.



**Figura 49. Espectros  $^{13}\text{C}$ -RMN de Z-35(TEA) y Z-90(TEA) y molécula con los átomos de carbono numerados.**

Tanto en Z-90(TEA) como en Z-35(TEA) se distinguen dos señales en el espectro  $^{13}\text{C}$ . La señal centrada en 53 ppm pertenece a los carbonos número 2, y aparece a campo bajo por el efecto inductivo del nitrógeno. Los carbonos número 1 sufren menos este efecto, generando la señal a 5 ppm.

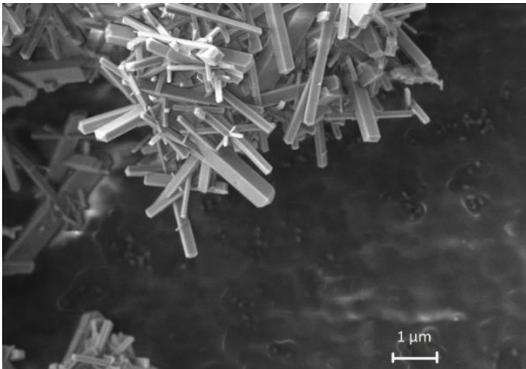
En los dos espectros aparece una única señal para cada tipo de carbono de la molécula. Este resultado contrasta con el obtenido para el TPA, y se debe a que los grupos etilo son menos voluminosos que los grupos propilo, por lo que se disponen de manera simétrica en las intersecciones entre canales.



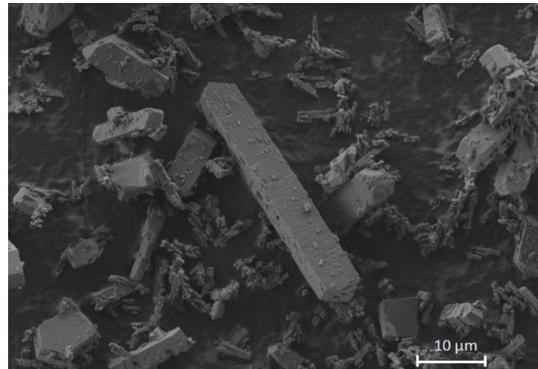
**Figura 50. Espectros  $^{13}\text{C}$ -RMN de Z-24(TEP) y Z-106(TEP).**

Los espectros  $^{13}\text{C}$  de Z-24(TEP) y Z-106(TEP) son similares a los obtenidos para Z-35(TEA) y Z-90(TEA). Aparece una señal para cada tipo de carbono del tetraetilfosfonio. Las señales del TEP aparecen a campo más alto que las registradas para el TEA, consecuencia de la menor electronegatividad del átomo de fósforo.

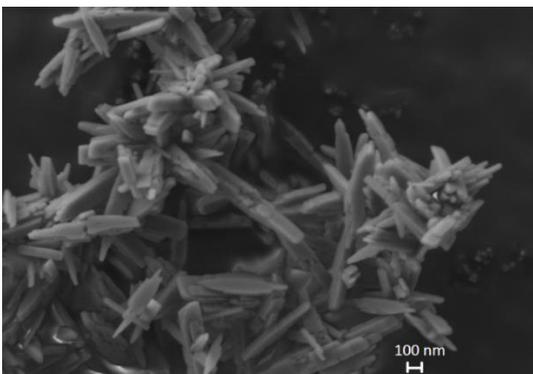
#### Morfología Cristalina De Las Zeolitas



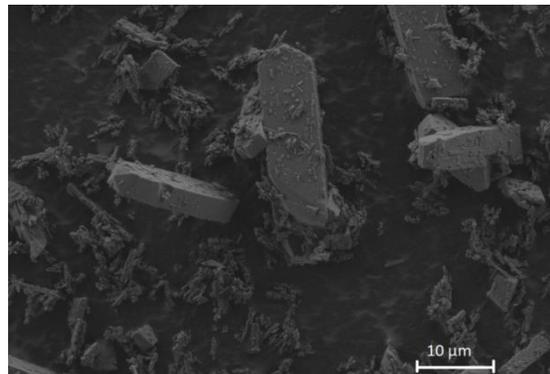
**Figura 51. Fotografía FESEM de Z-35(TEA).**



**Figura 52. Fotografía FESEM de Z-90(TEA).**



**Figura 53. Fotografía FESEM de Z-24(TEP).**



**Figura 54. Fotografía FESEM de Z-106(TEP).**

Las cuatro zeolitas sintetizadas presentan cristales alargados, con morfología rectangular. Se aprecia una vez más que las zeolitas ricas en aluminio (Z-35(TEA) y Z-24(TEP)) presentan cristales de tamaño considerablemente inferior a las zeolitas con alta relación Si/Al.

#### 4.4. Caracterización De Las Zeolitas ZSM-5 Calcinadas

Una serie de zeolitas sintetizadas fue sometida a calcinación en mufla en atmósfera de aire con el fin de caracterizar sus propiedades texturales. En el caso de las zeolitas con aluminio, también se estudió la estabilidad del aluminio en la estructura.

Para identificar las zeolitas calcinadas, se añadirá el carácter "C" al final del nombre original de la zeolita.

##### 4.4.1 Zeolitas Pura Sílice

###### 4.4.1.1 TBA y TBP Como Agentes Directores

**Tabla 8. Propiedades texturales de zeolitas pura sílice obtenidas con TBA y TBP.**

	Z-inf (TBA)C	Z-inf(TBP)C	Z-inf(TBX)C
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	372	378	374
t-Plot área microporo (m <sup>2</sup> /g)	356	372	348
t-Plot área superficial externa (m <sup>2</sup> /g)	16.1	5.6	26.8
t-Plot volumen microporo (cm <sup>3</sup> /g)	0.181	0.176	0.178

Las propiedades texturales de las tres zeolitas son muy parecidas. Los valores de área superficial externa son muy bajos, de acuerdo con el gran tamaño de los cristales obtenidos. En cuanto al volumen de microporo no se observan diferencias significativas y los valores obtenidos indican que se trata de zeolitas ZSM-5 de alta cristalinidad.

###### 4.4.1.2 TBMA Como Agente Director

**Tabla 9. Propiedades texturales de la zeolita pura sílice obtenida con TBMA.**

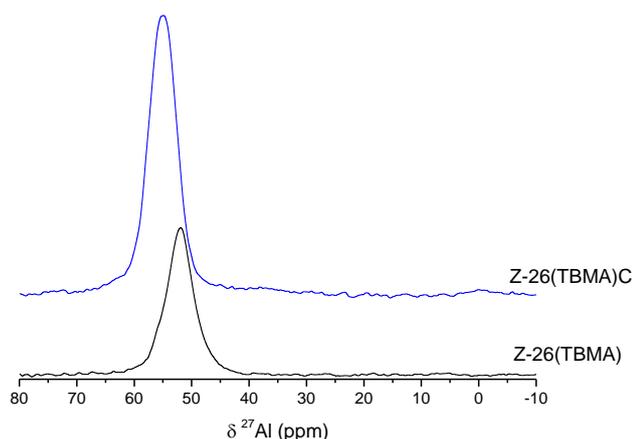
	Z-inf (TBMA) calcinada
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	397
t-Plot área microporo (m <sup>2</sup> /g)	390
t-Plot área superficial externa (m <sup>2</sup> /g)	7.1
t-Plot volumen microporo (cm <sup>3</sup> /g)	0.186

La zeolita pura sílice sintetizada con TBMA presenta propiedades texturales muy similares a las zeolitas obtenidas con TBA y TBP (tabla 8).

## 4.4.2 Zeolitas Con Aluminio

### 4.4.2.1 TBMA Como Agente Director

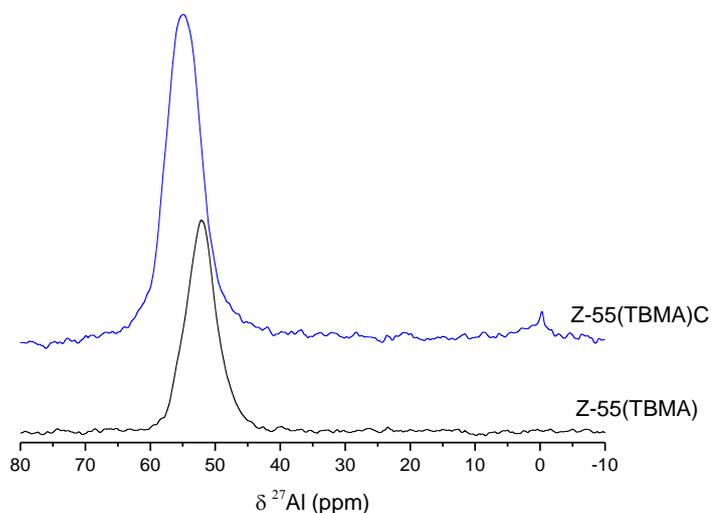
El espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  registrado para la zeolita Z-26(TBMA)C se expone a continuación, junto al espectro de la zeolita sin calcinar.



**Figura 54. Espectros  $^{27}\text{Al}$  de Z-26(TBMA) y Z-26(TBMA)C**

En los dos espectros destaca la señal con un desplazamiento de 51 ppm, correspondiente al aluminio en posiciones cristalográficas. Mientras que todo el aluminio en Z-26(TBMA) genera dicha señal, el espectro de Z-26(TBMA)C presenta además una banda ancha de baja intensidad centrada en 0 ppm. Esta señal pertenece a átomos de aluminio extra-red con coordinación octaédrica, los cuales se generan durante la calcinación a partir de aluminio en posiciones de red. La intensidad relativa de la señal a 0 ppm es muy baja, indicando que se ha generado una cantidad de aluminio extra-red prácticamente despreciable.

La siguiente figura muestra los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de Z-55(TBMA) y Z-55(TBMA)C.



**Figura 55. Espectros  $^{27}\text{Al}$  de Z-55(TBMA) y Z-55(TBMA)C.**

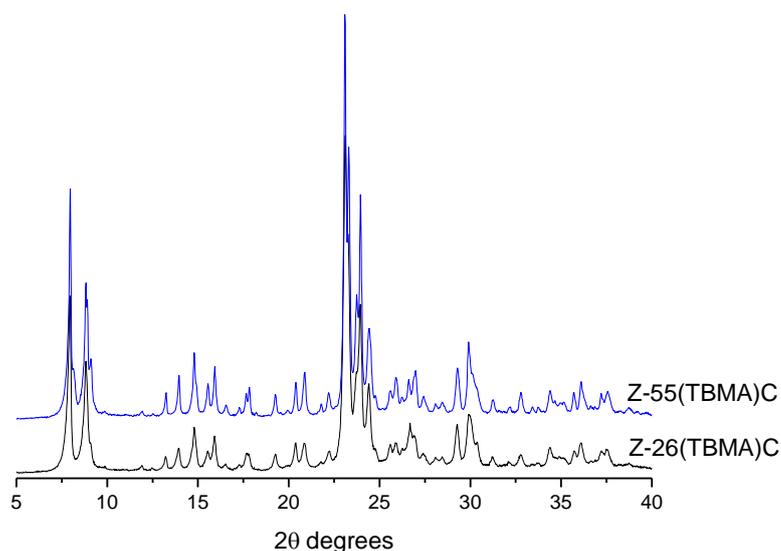
Se observa de nuevo que la calcinación produce la aparición de una señal a 0 ppm, asociada a aluminio extra-red. Al igual que para la zeolita Z-26(TBMA)C, la señal a 0 ppm en el espectro de Z-55(TBMA)C es muy débil, indicando que se ha generado muy poco aluminio octaédrico en la calcinación.

Las propiedades texturales de las zeolitas calcinadas, se muestran en la tabla 10.

**Tabla 10. Propiedades texturales de la zeolitas con aluminio obtenidas con TBMA.**

	Z-26 (TBMA)C	Z-55(TBMA)C
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	379	400
t-Plot área microporo (m <sup>2</sup> /g)	336	378
t-Plot área superficial externa (m <sup>2</sup> /g)	43.3	22.0
t-Plot volumen microporo (cm <sup>3</sup> /g)	0.165	0.186

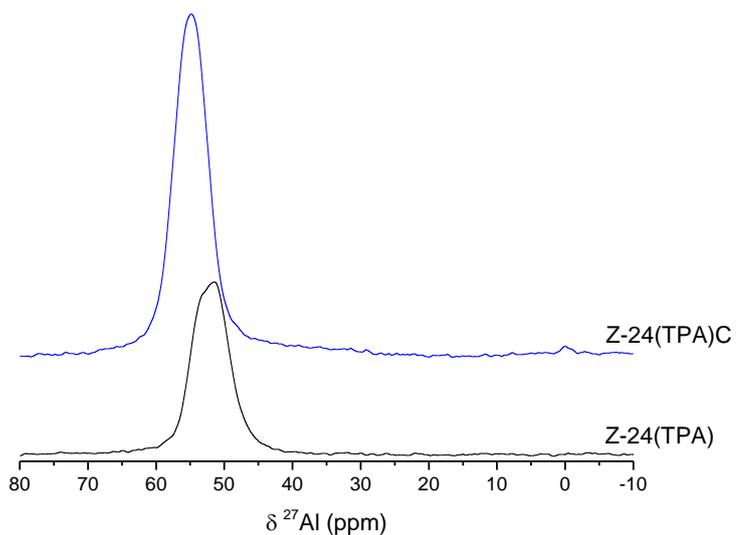
Se aprecia que el área superficial externa de Z-55(TBMA)C es la mitad que en Z-26(TBMA)C. Este resultado está relacionado con el mayor tamaño de cristal de la zeolita Z-55(TBMA) respecto a Z-26(TBMA), tal como se observa en las imágenes de microscopía electrónica (Figuras 32 y 33). El menor volumen de microporo de Z-26(TBMA)C podría deberse a una pérdida de cristalinidad como consecuencia de la calcinación. En todo caso, ambas zeolitas calcinadas parecen ser perfectamente cristalinas atendiendo a sus difractogramas (Figura 58).



**Figura 56. Difractogramas de Z-55(TBMA) y Z-26(TBMA) tras calcinación.**

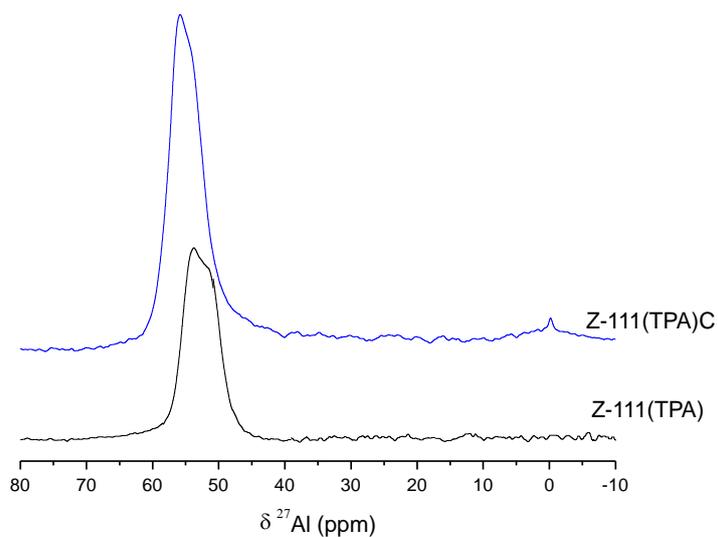
#### 4.4.2.2 TPA Como Agente Director De Estructura

Los espectros  $^{27}\text{Al}$ -RMN obtenidos de Z-24(TPA) y Z-24(TPA)C aparecen en la Figura 57.



**Figura 59. Espectros  $^{27}\text{Al}$  de Z-24(TPA) y Z-24(TPA)C.**

Las dos señales, a 51 y 54 ppm, presentes en Z-24(TPA) prueban que todo el aluminio contenido en la zeolita ocupa posiciones cristalográficas. La zeolita sometida a calcinación posee una pequeña fracción del aluminio como aluminio extra-red, como indica la señal con desplazamiento nulo del espectro Z-24(TPA)C.



**Figura 60. Espectros  $^{27}\text{Al}$  de Z-111(TPA) y Z-111(TPA)C.**

El perfil de las señales a campo bajo del espectro Z-111(TPA) se mantiene en el espectro de la zeolita calcinada. Se aprecia de nuevo que la intensidad de la señal asociada al aluminio extrared es muy baja.

La siguiente tabla contiene las propiedades texturales de las zeolitas.

**Tabla 11. Propiedades texturales de las zeolitas con aluminio obtenidas con TPA.**

	Z-24(TPA)C	Z-111(TPA)C
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	396	404
t-Plot área microporo (m <sup>2</sup> /g)	358	395
t-Plot área superficial externa (m <sup>2</sup> /g)	37.7	8.7
t-Plot volumen microporo (cm <sup>3</sup> /g)	0.176	0.187

Los valores de área BET y volumen de microporo son similares para las dos zeolitas. Anteriormente se ha mostrado con imágenes FE-SEM que los cristales Z-111(TPA) eran mucho mayores que los de Z-24(TPA). En concordancia con este hecho, el área superficial externa de Z-24(TPA) es cuatro veces superior.

## 5. CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes que se han obtenido en este trabajo se exponen a continuación.

En primer lugar, se ha conseguido sintetizar la zeolita ZSM-5 pura sílice con cationes orgánicos como agentes directores de estructura poco usuales, como son la familia de los tetrabutilamonio y fosfonio y la familia del tributimetilamonio y fosfonio. Por tanto, la obtención de zeolita ZSM-5 empleando cationes orgánicos fosforados es posible como se ha demostrado en este trabajo. Además, el agente director de estructura se incorpora en las zeolitas sin sufrir ninguna modificación.

Por otro lado, la incorporación de flúor en las zeolitas pura sílice sintetizadas con cationes orgánicos fosforados resulta menos eficaz, tal como demuestran los análisis cuantitativos realizados por  $^{19}\text{F}$  RMN de sólidos. Esto sugiere que estos materiales contienen una mayor proporción de defectos del tipo Si-OH y/o Si-O $^-$ , resultados evidenciados, de nuevo, en la banda a -105 ppm en  $^{29}\text{Si}$  RMN y la señal a 10.5 ppm en los espectros de  $^1\text{H}$  de RMN.

Las imágenes obtenidas haciendo uso del microscopio electrónico de barrido, demuestran que la utilización de agentes fosforados para la síntesis de zeolitas disminuye notablemente el tamaño de los cristales. Esto último podría tener una repercusión elevada a la hora de sintetizar materiales con aplicación en reacciones catalíticas.

En cuanto a la serie de muestras sintetizadas en medio fluoruro y en presencia de aluminio, en las que se han utilizado las cuatro familias de agentes directores de estructura descritos anteriormente, se pueden destacar varios apartados:

- 1) La utilización de tetrabutilamonio y fosfonio como agentes directores de estructura no conduce a la síntesis de zeolita ZSM-5.
- 2) Ninguno de los cationes orgánicos utilizados sufre ningún proceso de degradación durante la síntesis a 175°C y se encuentran incorporados en el material, demostrado por  $^{13}\text{C}$  RMN.
- 3) Se incorpora preferencialmente el Al en los materiales finales frente al flúor, es decir, la compensación de la carga positiva de los cationes orgánicos es más eficaz con el aluminio.
- 4) La distribución de aluminio, es decir, la proporción relativa de las posiciones cristalográficas que ocupará el aluminio en la zeolita varía con dos parámetros: el agente director de estructura utilizado y la relación Si/Al. Destacando que para la síntesis con tributimetilfosfonio y amonio esta distribución de aluminio en el material no varía con la relación Si/Al.
- 5) Además, como se comentaba para la serie de muestras pura sílice, el tamaño de cristal de las zeolitas sintetizadas en presencia de aluminio con los agentes directores de estructura fosforados parece ser sensiblemente menor.

Por último, los estudios de las propiedades texturales efectuados sobre algunas de las muestras sintetizadas, indican que independientemente del agente director de estructura empleado o la relación Si/Al presente en la zeolita, no se observa una influencia directa en dichas propiedades del material.

## 6. AGRADECIMIENTOS

Debo agradecer a la doctora Susana Valencia por aceptarme para realizar este trabajo final de máster bajo su dirección. De igual manera quiero expresar mi agradecimiento a Joaquín Martínez por su inestimable ayuda y paciencia. Quiero dar las gracias al ITQ por brindarme la oportunidad de realizar mi proyecto final de máster en un centro de tanto prestigio. No puedo olvidarme de Jose, Nuria, Andrés, Pilar, Amparo, Miguel Ángel y Vicent, quienes me han enseñado mucho acerca del trabajo en el laboratorio y me han hecho sentir totalmente integrado. Por último, agradecer enormemente a la Sociedad Española de Catálisis por haberme otorgado una de sus becas, la cual ha sido de gran ayuda para la realización de este trabajo.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Changbum, Jo & Woojin, Park. (2017). *Microporous and Mesoporous Materials*, 239
2. Wilson, S.T. & Lok, B.M. & Flanigen, EM.M. (1982). *Journal of the American Chemical Society*, 104, 1146
3. Zimmermann, N.ER. & Haranczyk, M. (2016). *Cryst. Growth Des.*, 16, 3043–3048
4. Sheldon, R.S. & Arends, I. (2007). *Green Chemistry and Catalysis*. Wiley-VCH
5. Martínez, A. & Peris, E. & Vidal-Moya, A. (2008). *Studies in Surface Science and Catalysis*, 174, 1075-1080
6. Fruijter, P. (2009). *PubMed*, 83(1):23-35
7. Khouwk, C. & Davis, M. (1993). *Selectivity in Catalysis*, 14, 206–221
8. Barrer, R.M. (1981). *Zeolites*, 1, 130-140
9. Guth, J.L. & Caultet, P. (1986). *Journal de Chimie Physique*, 83, 155-175
10. <https://www.britannica.com/science/heterogeneous-nucleation>
11. Kerr, G.T. (1966). *J. Phys. Chem*, 70, 1047
12. Zhdanov, S.P. (1971). *ACS Adv. Chem. Ser.*, 101, 20
13. Herron, N. & Corbin, D.R. (1995). *Inclusion Chemistry with Zeolites: Nanoscale Materials by Design*
14. Schmitt, K. & Kennedy, G.J. (1994). *Zeolites*, 14, 635-642
15. Flanigen, E. & Patton, R.L. *US Patent 4,073,865 (1978)*
16. Benoit, L. & Kiwi-Minsker, L. (2004). *Microporous and Mesoporous Materials*, 71, 171-178
17. Pashkova, V. & Sklenak, S. & Dedecek. (2016). *Chem.Eur.J*, 22, 3937-3941
18. Corma, A. & Li, J. & Yu, J. (2015). *The Royal Society of Chemistry*
19. Koller, H. & Lobo, F.R. & Burkett, S.L. (1995) *J. Phys. Chem*, 99, 12588-12596
20. Fyfe, C. & Brouwer, H. & Lewis, A.R. (2001). *J. Am. Chem. Soc*, 123, 6882–6891
21. Brace, S.L. & Wormald, P. & Darton, R.J. (2015). *Chem. Phys*, 17, 19950

22. Piccione, P.M & Davis, M.E. (2001). *Microporous and Mesoporous Materials*, 49, 163-169
23. Dib, E. & Mineva, T. & Gaveau, P & Alonso, B. (2013) *Physical Chemistry chemical physics*, 42
24. Dib, E. & Mineva, T. & Alonso, B. & Giménez, A. (2015). *Dalton Transactions*, 38