



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



EXCELENCIA  
SEVERO  
OCHOA



CSIC  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
INSTITUTO MIXTO UNIVERSITARIO DE TECNOLOGÍA  
QUÍMICA (UPV-CSIC)

# Síntesis directa de zeolitas monolámina (zeolitas 2D) y sus aplicaciones catalíticas

TESIS DOCTORAL

*Presentada por*

Vicente Juan Margarit Benavent

*Dirigida por*

*Prof. Avelino Corma Canós*

*Dra. M<sup>a</sup> Teresa Navarro Villalba*

*Enero 2023*

*València*



# Agradecimientos

Las siguientes palabras van dedicadas de todo corazón a todas aquellas personas que han formado parte de mi vida durante los años que he pasado en el ITQ. No podré llegar a expresar todo mi agradecimiento en este breve texto, pero juro que nunca voy a olvidar todo lo que me han dado las maravillosas personas que forman este centro.

En primer lugar, mi más sincero agradecimiento al artífice de toda esta magia, mi director de tesis el profesor Avelino Corma. Una persona tan inteligente y visionaria como cercana y humilde. Gracias por enseñarme siempre algo nuevo todas y cada una de las veces que he tenido el placer de hablar contigo. Gracias por tus consejos y tus anécdotas. Al final se me han grabado a fuego tus VAAAAAAAA VICENT, XEEEEEE y mi preferida, UBM. Gracias por tu esfuerzo y perseverancia en crear un mundo que solo valora aquel que lo conoce. Gracias por ser el referente, mi referente. Muchas gracias.

Gracias a mi codirectora de tesis Maite Navarro, a la que siempre recordaré como *mi jefa*. Siempre a mi lado, siempre dispuesta a escuchar, siempre mostrándose su total apoyo y confianza, y sobretodo, siempre ayudándome en la resolución de mis problemas tanto dentro como fuera del ITQ. Gracias por tu paciencia infinita y gracias por darme la energía en los periodos que más lo he necesitado. Muchas gracias.

Gracias a Cristina Martínez por estar siempre ahí, al final del pasillo, en el maravilloso despacho donde el trabajo se entremezcla con la amistad, donde siempre hay una silla esperándome para charlar sobre ciencia, donde la paciencia no termina nunca y donde dos mundos tan diferentes como la síntesis y la reacción se fusionan en interminables conversaciones de por qué y para qué. Gracias por hacer de madre, de hermana, de profesora, de aprendiz, de científica, de filósofa y, sobre todo, de amiga. Muchas gracias.

Gracias a Manolo Moliner, investigador de primera, jefe como ninguno y persona irrepetible. Qué grande eres Manolo, qué grande eres. Siempre has sabido como ayudarme. Nunca podré devolverte todo lo que me has dado, pero te estaré eternamente agradecido. También doy gracias a tu maravilloso equipo de trabajo, con el que he

---

compartido momentos increíbles. Gracias Eli, Isabel, Adrián, Aída, Fanny, Raquel, ... Muchas gracias.

Gracias a Fernando Rey, Susana Valencia, Mer Boronat, Ximo Martínez y Ángel Cantín. Qué fácil es trabajar con vosotros. Sois inmensos en vuestras áreas y unas personas maravillosas. Me habéis dedicado todo el tiempo del mundo para hacer de mí un mejor investigador. Muchas gracias.

Tere y Rocío, Rocío y Tere. Qué puedo decir de vosotras? Sois puro músculo cerebral. Implicación 100 %, trabajo 100 %, buenas personas 1000 %. Generosas, entregadas, amigas y también con algún TOC como yo. Creo que incluso llegamos a la comunicación telepática. Qué mejor regalo me puede dar la vida que haber estado a vuestro lado? Inmensamente agradecido. Sois superlativas. Muchas gracias.

Gracias a Amparo, ama y señora del laboratorio. Eres la persona con la que más tiempo he compartido en el ITQ y jamás me cansaría de ti. Durante muchos años has sabido aguantar mi humor, mis locuras y unas cuantas manías. A cambio, yo he tenido que aprender a convivir con tu sinceridad más directa. Costó un poco, pero al final encontré la maravillosa y fantástica persona que hay debajo de esa bata blanca. Hacíamos el mejor equipo de todos. Te echaré mucho de menos. Muchas gracias.

Gracias a toda la gente que ha pasado por el laboratorio de Síntesis 1, habéis sido todos unas personas increíbles con las que he tenido el placer de compartir mi vida. Gracias a Raquel, Jorge, Andrés, Andrea, Peter y otros muchos más entre los que se encuentra mi queridísima amiga Nuria Benavent. Fran, mención especial para ti, un gran amigo allá donde los haya. Qué bueno eres, Fran. Muchas gracias.

Tomás, *això és precís?* Pues sí, y ha sido todo esto lo que nos ha hecho tan buenos amigos, y sobre todo porque *nos vamos a forrar!* También dar las gracias a Miguel, Chengeng, Lichen, Pili, Alejandro, Sebas, JoseMa, Eva, Carla, Raquel y Marta. A todos vosotros muchas gracias.

Gracias a personas como Claudia, Sara, Lidia, Cri, Belén y Marta, uno puede sentir que lo tiene todo. Gracias por estar siempre a mi lado para hacerme pasar buenos y mejores momentos. Muchas gracias.

Gracias a Miguel, Nastia, Karen, Andrea, Cecilia, Amparo y Esther, por lo bien que me habéis cuidado todo este tiempo. Gracias a Ferran, Laurent, Eva, Juan, Elena, Agustín, Aroa, Cristina y Eva, no se que hubiera hecho sin vosotros. Yannick i Ferran Sabaté, si alguien os aprecia y os admira, ese soy yo. Sois tan buenos que parezco minúsculo a vuestro lado. Muchas gracias.

Gracias a toda la gente de caracterización, sois principio y final de toda investigación. Sois el pegamento que une a todo el edificio. Muchas gracias por vuestra paciencia. Muchas gracias.



---

Gracias al Servicio de Microscopía de la UPV, donde Alicia, Merche, Oscar, Ximo, Jose Luis y Manolo (l'amo) me han ayudado durante todas y cada una de las innumerables horas que he pasado delante de los microscopios. Muchas gracias.

Y como no, me gustaría terminar con unas palabras dedicadas a mi familia. A mis padres, hermanos, suegros y cuñados, que han estado siempre a mi lado apoyándome en todo lo que he necesitado, gracias de todo corazón. Xavi y Aina, mis hijos, mi fortaleza, mi energía, mi razón de ser, gracias por tener siempre una sonrisa para enamorarme y un abrazo para hacerme sentir único. Maite, tu eres mi ser y yo seré siempre el tuyo. Tus palabras de apoyo han sido lo que me ha hecho llegar hasta este final, sin ti nunca lo hubiera podido conseguir. TE AMO.

A todos, GRACIAS, GRACIAS y MIL GRACIAS.



# Resumen

La presente tesis doctoral se centra en la obtención, vía síntesis directa, de materiales zeolíticos nanocristalinos con propiedades fisicoquímicas y catalíticas mejoradas respecto a los materiales de referencia. Para ello se ha hecho uso de tensioactivos creados específicamente para cada una de las estructuras zeolíticas estudiadas, evitando el uso de procesos post-sintéticos que conllevan una pérdida de material cristalino.

En la primera parte del trabajo se ha estudiado la obtención de la zeolita ITQ-2 deslaminada por síntesis directa (DS-ITQ-2) mediante el uso de varios tensioactivos, siendo el  $C_{16}DC_1$  (N-Hexadecil-N'-metil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano) con el que mejores resultados se han obtenido. Se ha estudiado la influencia de la longitud de la cadena alifática y la concentración del agente director de estructura orgánico (ADEO) en el gel de síntesis sobre la cinética del proceso de cristalización y las implicaciones sobre las características fisicoquímicas del material obtenido. Mediante el control de la concentración del tensioactivo en el gel de síntesis, ha sido posible dirigir el grado de deslaminación del material final. Las propiedades fisicoquímicas del material considerado como óptimo se han comparado con las de las zeolitas MCM-22, MCM-56 e ITQ-2, todas ellas con la misma estructura cristalina (MWW). Por último, la actividad catalítica de la zeolita DS-ITQ-2 se ha estudiado en dos reacciones, la alquilación de benceno con propileno para la obtención de cumeno y la reacción de 2,5-dimetilfurano con etileno para la obtención de p-xileno, obteniendo en ambos casos unos resultados de conversión y selectividad excelentes.

La segunda parte de la tesis se ha centrado en la preparación de la zeolita ferrierita en su forma nanocristalina por síntesis directa mediante la utilización de tensioactivos. Se han estudiado tensioactivos con tres partes polares diferentes obtenidos a partir de las correspondientes aminas utilizadas como ADEOs. Además, también se ha estudiado el efecto de la longitud de la cadena del tensioactivo entre los 6 y los 16 átomos de carbono. La modificación de parámetros del gel de síntesis como por ejemplo la relación molar entre la piperidina o el tensioactivo y la sílice ha resultado ser determinante a la hora de conseguir una composición óptima para la obtención de la zeolita nanocristalina con las propiedades fisicoquímicas deseadas. La optimización de la temperatura de síntesis y la introducción de cristales de siembra en el gel de síntesis ha permitido mejorar las propiedades finales del material. La actividad catalítica

---

de las nanoferritas se ha estudiado en dos reacciones diferentes, la oligomerización de 1-penteno y la isomerización de 1-buteno. Se ha mostrado la importancia de reducir el tamaño del cristal de la ferrierita, obteniéndose materiales con actividad y selectividad muy superior a los descritos en la bibliografía abierta y de patentes.

# Resum

La present tesi doctoral es centra en l'obtenció, via síntesi directa, de materials zeolítics nanocristal·lins amb propietats fisicoquímiques i catalítiques millorades respecte als materials de referència. Per a això s'ha fet ús de tensioactius creats específicament per a cadascuna de les estructures zeolítiques estudiades, evitant l'ús de processos post-sintètics que comporten una pèrdua de material cristal·lí.

En la primera part del treball s'ha estudiat l'obtenció de la zeolita ITQ-2 deslaminada per síntesi directa (DS-ITQ-2) mitjançant l'ús de diversos tensioactius, essent el  $C_{16}DC_1$  (N-Hexadecil-N'-metil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octà) amb el que millors resultats s'han obtés. S'ha estudiat la influència de la longitud de la cadena alifàtica i la concentració de l'agent director d'estructura orgànic (ADEO) en el gel de síntesi sobre la cinètica del procés de cristal·lització i les implicacions sobre les característiques fisicoquímiques del material obtés. Mitjançant el control de la concentració del tensioactiu en el gel de síntesi, ha sigut possible dirigir el grau de deslaminació del material final. Les propietats fisicoquímiques del material considerat com òptim s'han comparat amb les de les zeolites MCM-22, MCM-56 i ITQ-2, totes elles amb la mateixa estructura cristal·lina (MWW). Per últim, l'activitat catalítica de la zeolita DS-ITQ-2 s'ha estudiat en dos reaccions, l'alquilació de benzé amb propilé per a l'obtenció de cumé i la reacció de 2,5-dimetilfurà amb etilé per a l'obtenció de p-xilé, obtenint en tots dos casos uns resultats de conversió i selectivitat excel·lents.

La segona part de la tesi s'ha centrat en la preparació de la zeolita ferrierita a la seua forma nanocristal·lina per síntesi directa mitjançant la utilització de tensioactius. S'han estudiat tensioactius amb tres parts polars diferents obtesos a partir de les corresponents amines utilitzades com a ADEOs. A més a més, també s'ha estudiat l'efecte de la longitud de la cadena del tensioactiu entre els 6 i els 16 àtoms de carboni. La modificació de paràmetres del gel de síntesi com per exemple la relació molar entre la piperidina o el tensioactiu i la sílice ha resultat ser determinant a l'hora de conseguir una composició òptima per a l'obtenció de la zeolita nanocristal·lina amb les propietats fisicoquímiques desitjades. L'optimització de la temperatura de síntesi i la introducció de cristalls de sembra en el gel de síntesi ha permés millorar les propietats finals del material. L'activitat catalítica de les nanoferrierites s'ha estudiat en dos reaccions diferents, l'oligomerització de l'1-penté i la isomerització de l'1-buté. S'ha mostrat la

---

importància de reduir el tamany del cristall de la ferrierita, obtenint-se materials amb activitat i selectivitat molt superior als descrits en la bibliografia oberta i de patents.

# Abstract

This doctoral thesis focuses on obtaining, via direct synthesis, nanocrystalline zeolite materials with improved physicochemical and catalytic properties compared to reference materials. For this, surfactants created specifically for each of the zeolite structures studied have been used, avoiding the use of post-synthetic processes that lead to a loss of crystalline material.

In the first part of the work, the obtaining of the delaminated ITQ-2 zeolite by direct synthesis (DS-ITQ-2) through the use of various surfactants, being  $C_{16}DC_1$  (N-Hexadecyl-N'-methyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) with which the best results have been obtained. The influence of the length of the aliphatic chain and the concentration of the organic structure directing agent (OSDA) in the synthesis gel on the kinetics of the crystallization process and the implications on the physicochemical characteristics of the obtained material have been studied. By controlling the concentration of the surfactant in the synthesis gel, it has been possible to direct the degree of delamination of the final material. The physicochemical properties of the material considered optimal have been compared with those of the zeolite MCM-22, MCM-56 and ITQ-2, all of them with the same crystalline structure (MWW). Finally, the catalytic activity of the zeolite DS-ITQ-2 has been studied in two reactions, the alkylation of benzene with propylene to obtain cumene and the reaction of 2,5-dimethylfuran with ethylene to obtain p-xylene, obtaining excellent conversion and selectivity results in both cases.

The second part of the thesis has focused on the preparation of ferrierite zeolite in its nanocrystalline form by direct synthesis using surfactants. Surfactants with three different polar parts, obtained from the corresponding amines used as OSDAs, have been studied. In addition, the effect of the chain length of the surfactant between 6 and 16 carbon atoms has also been studied. Modifying the parameters of the synthesis gel, such as the molar ratio between piperidine or surfactant and silica, has turned out to be decisive when it comes to achieving an optimal composition for obtaining nanocrystalline zeolite with the desired physicochemical properties. The optimization of the synthesis temperature and the introduction of seed crystals in the synthesis gel have allowed to improve the final properties of the material. The catalytic activity of nanoferrierites has been studied in two different reactions, the oligomerization of 1-pentene and the isomerization of 1-butene. The importance of reducing the size of

---

the ferrierite crystal has been shown, obtaining materials with activity and selectivity much higher than those described in the open and patent literature.



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Zeolitas: definición, características y propiedades . . . . .	1
1.2. Estrategias de síntesis para la mejora de las propiedades fisicoquímicas	6
1.2.1. Métodos post-sintéticos (Top-Down) . . . . .	6
1.2.1.1. Desaluminización . . . . .	6
1.2.1.2. Desilicación . . . . .	8
1.2.1.3. Recristalización . . . . .	11
1.2.1.4. Molienda . . . . .	13
1.2.1.5. Deslaminación . . . . .	14
1.2.1.6. Proceso ADOR . . . . .	16
1.2.2. Métodos directos (Bottom-Up) . . . . .	17
1.2.2.1. Materiales mesoporosos ordenados . . . . .	17
1.2.2.2. Utilización de compuestos plantilla rígidos . . . . .	19
1.2.2.3. Utilización de compuestos plantilla flexibles . . . . .	22
<b>2. Objetivos</b>	<b>39</b>
<b>3. Procedimiento experimental</b>	<b>41</b>

3.1. Reactivos utilizados . . . . .	41
3.2. Síntesis de los surfactantes bifuncionales . . . . .	43
3.2.1. Síntesis del surfactante $C_6DC_1$ . . . . .	43
3.2.2. Síntesis del surfactante $C_{12}DC_1$ . . . . .	44
3.2.3. Síntesis del surfactante $C_{16}DC_1$ . . . . .	46
3.2.4. Síntesis del surfactante $C_{16}MH$ . . . . .	47
3.2.5. Síntesis del surfactante $C_{16}MPy$ . . . . .	49
3.2.6. Síntesis del surfactante $C_{16}MPip$ . . . . .	50
3.3. Síntesis de las zeolitas . . . . .	52
3.3.1. Síntesis de la zeolita DS-ITQ-2 . . . . .	52
3.3.2. Síntesis de la zeolita ferrierita de referencia (R-FER) . . . . .	52
3.3.3. Síntesis de la zeolita nano-Ferrierita (N-FER-150) . . . . .	53
3.4. Ensayos catalíticos . . . . .	55
3.4.1. Alquilación de benceno con propileno . . . . .	55
3.4.2. Producción de aromáticos a partir de biomasa . . . . .	55
3.4.3. Isomerización de 1-buteno . . . . .	55
3.4.4. Oligomerización de 1-penteno . . . . .	56
3.5. Técnicas de caracterización . . . . .	57
3.5.1. Difracción de Rayos X . . . . .	57
3.5.2. Análisis térmico . . . . .	57
3.5.3. Análisis Elemental (AE) . . . . .	58
3.5.4. Análisis químico . . . . .	58
3.5.5. Resonancia Magnética Nuclear . . . . .	58

---

3.5.6.	Propiedades texturales . . . . .	60
3.5.7.	Espectroscopía FTIR . . . . .	63
3.5.8.	Microscopía electrónica . . . . .	64
3.5.8.1.	Microscopía Electrónica de Transmisión . . . . .	64
3.5.8.2.	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución . . . . .	65
3.5.8.3.	Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	65
<b>4.</b>	<b>Zeolita DS-ITQ-2</b>	<b>69</b>
4.1.	Introducción . . . . .	69
4.2.	Estudio de síntesis y caracterización de los materiales con estructura MWW . . . . .	77
4.2.1.	Estudio de la concentración de la molécula HMI en el gel de síntesis . . . . .	77
4.2.2.	Estudio de la influencia de la parte polar del surfactante . . . . .	89
4.2.3.	Estudio de la longitud de la cadena alquílica del surfactante . . . . .	97
4.2.4.	Estudio de la concentración del surfactante $C_{16}DC_1$ en el gel de síntesis . . . . .	106
4.2.4.1.	Cálculo de la distribución de láminas en los cristales . . . . .	118
4.2.5.	Estudio comparativo entre la zeolita DS-ITQ-2 y otros materiales con estructura MWW . . . . .	122
4.3.	Actividad catalítica de la zeolita DS-ITQ-2 . . . . .	137
4.3.1.	Alquilación de benceno con propileno . . . . .	137
4.3.1.1.	Resultados catalíticos . . . . .	138
4.3.2.	Producción de aromáticos a partir de biomasa . . . . .	139
4.3.2.1.	Resultados catalíticos . . . . .	141

4.4. Conclusiones . . . . .	147
<b>5. Zeolita Nano-Ferrierita</b>	<b>155</b>
5.1. Introducción . . . . .	155
5.2. Estudio de síntesis y caracterización de los materiales con estructura FER . . . . .	162
5.2.1. Estudio comparativo entre la zeolita ferrierita de referencia y la nanocristalina . . . . .	162
5.2.2. Estudio de la combinación de los diferentes agentes directores de estructura y sus respectivos surfactantes . . . . .	173
5.2.3. Estudio de la concentración de la piperidina . . . . .	179
5.2.4. Estudio de la concentración del surfactante $C_{16}MPip$ . . . . .	183
5.2.5. Estudio de la longitud de la cadena alquílica del surfactante . . . . .	189
5.2.6. Estudio de las temperaturas de síntesis . . . . .	194
5.2.7. Estudio cinético de cristalización de la zeolita N-FER-120 . . . . .	204
5.2.8. Obtención de la zeolita N-FER-120 mediante siembra de cristales nanoFER . . . . .	206
5.2.9. Calcinación parcial de la zeolita N-FER-120 . . . . .	209
5.3. Actividad catalítica de las zeolitas con estructura FER . . . . .	220
5.3.1. Isomerización de 1-buteno . . . . .	220
5.3.1.1. Resultados catalíticos . . . . .	221
5.3.2. Oligomerización de 1-penteno . . . . .	224
5.3.2.1. Resultados catalíticos . . . . .	225
5.3.3. Conclusiones . . . . .	229
<b>6. Conclusiones generales</b>	<b>237</b>

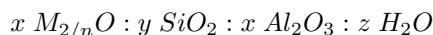
# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Zeolitas: definición, características y propiedades

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos formados por tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si$  o  $Al$ ) que comparten los vértices de oxígeno dando lugar a una red tridimensional con canales y cavidades de dimensiones moleculares.

Químicamente las zeolitas se representan por la fórmula general:



donde M puede ser un catión orgánico o inorgánico, entre los que se encuentran los cationes alcalinos ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , ...) y los cationes alcalinotérreos ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , ...) con estado de oxidación  $n$ .  $x$  e  $y$  dependerán de la relación Si/Al, la cual está acotada entre los valores 1 e  $\infty$ . Según la regla de Lowenstein las uniones  $Al - O - Al$  están prohibidas, por lo que únicamente se observarán conexiones  $Si - O - Si$  o  $Si - O - Al$  [1]. Por último,  $z$  es el número de moléculas de agua ocluidas en el cristal.

Las zeolitas han experimentado dos importantes revoluciones desde que en el año 1756 el mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt acuñara el término *Zeolita* al observar como el mineral Estilbita desprendía agua cuando este era calentado [2]. El primer gran avance, se produjo en la década de los años 40, cuando Milton y Barrer describieron por primera vez la síntesis hidrotermal de una zeolita que no se encontraba como mineral en la naturaleza [3]. Esta metodología de síntesis hidrotermal

de zeolitas es la que se sigue utilizando en la actualidad. El segundo gran avance, protagonizado por Barrer y Denny, fue la incorporación de amonios cuaternarios en la síntesis de zeolitas, permitiendo así la obtención de zeolitas con una alta relación  $Si/Al$  [4]. Esto permitió obtener materiales con diferente carácter hidrofílico e hidrofóbico, además de conseguir modular la fortaleza ácida de los mismos.

Gracias a estos dos grandes hitos, se pudieron desarrollar nuevas rutas sintéticas que permitieron la incorporación de otros átomos en la estructura cristalina, substituyendo isomórficamente las posiciones  $T$ , ocupadas hasta el momento por átomos de Si y Al, por elementos como el  $Ti^{4+}$  [5], el  $Ge^{4+}$  [6], el  $Sn^{4+}$  [7], el  $B^{3+}$  [8] o el  $Ga^{3+}$  [9] entre otros. En la década de los años 1980, investigadores de la empresa *Union Carbide* obtuvieron una nueva familia de materiales microporosos denominados AlPO (aluminofosfatos) [10]. Al igual que en el caso de las zeolitas, estos nuevos materiales también permitían la incorporación de una gran variedad de elementos en su red cristalina, así pues, cuando se incorporan átomos de  $Si$  a la estructura el material se denomina SAPO (silicoaluminofosfato), mientras que si se incorporan elementos metálicos como por ejemplo el  $Fe$  [11], el  $Mn$  [12] o el  $Co$  [13] entre otros, el material se define como MeAPO. Estas estructuras están formadas por tetraedros  $TO_4$  donde  $T = Si, Al, P, M$  (metales de transición).

En el año 1978, Flanigen y Patton introdujeron el ion  $F^-$  como agente mineralizante como alternativa al ion  $OH^-$  [14]. La introducción del ion  $F^-$  supuso un cambio de estrategia de síntesis ya que los rangos de pH a los que se trabaja son inferiores a los del medio básico. Además, permitió la incorporación de heteroelementos que en medio básico eran insolubles. La modificación de estas condiciones de síntesis permitió obtener zeolitas con rangos de composición diferentes a las conocidas, además de estructuras completamente nuevas [15].

El método de síntesis hidrotermal, con el que normalmente se sintetizan las zeolitas, se basa en la introducción del gel de síntesis, constituido por silicio, aluminio, agentes directores de estructura orgánicos y/o inorgánicos, un agente mineralizante ( $OH^-$  y  $F^-$ ) y agua, en autoclaves de acero con camisa de teflón, los cuales son sometidos a temperaturas entre 60 y 200°C a la presión autógena del sistema durante un periodo determinado que puede variar entre unas pocas horas y semanas. El proceso de cristalización conlleva una etapa de inducción (etapa de nucleación), una etapa de crecimiento cristalino y una etapa de agotamiento. El material obtenido se recupera mediante filtración o centrifugado y se lava hasta pH neutro, eliminándose de esta manera restos del gel que no se hayan incorporado al material final. Tanto la estructura del material como sus propiedades fisicoquímicas dependerán de la composición y de las condiciones de síntesis. Las variables del proceso que determinan las propiedades del material final son: la composición del gel de síntesis, el agente mineralizante y pH, la utilización de siembra, y por último, el tiempo y la temperatura.

La Asociación Internacional de Zeolitas, llamada IZA por sus siglas en inglés (International Zeolite Association), es el órgano encargado de aceptar y clasificar las estructuras zeolíticas, asignando un código de tres letras a cada una de ellas, como

por ejemplo ABW, MER o TUN. Actualmente se conocen más de 240 estructuras diferentes, la mayoría de ellas sintetizadas en el laboratorio [16].

Atendiendo a la disposición espacial de sus canales, las zeolitas se pueden clasificar en monodireccionales (un único sistema de canales), bidireccionales (dos sistemas de canales interconectados entre sí) o tridireccionales (tres sistemas de canales interconectados entre sí), como son por ejemplo las estructuras TON [17], RTH [18] y BEA [19] respectivamente.

Las zeolitas también se pueden clasificar según el número de tetraedros que conforman las aperturas de los poros. De esta manera se tienen las zeolitas de poro pequeño, con aperturas formadas por anillos de 8 tetraedros (8MR), zeolitas de poro medio, con aperturas formadas por anillos de 10 tetraedros (10MR), zeolitas de poro grande, con aperturas formadas por anillos de 12 tetraedros (12MR) y zeolitas de poro ultra-grande, con aperturas formadas por anillos de más de 12 tetraedros ( $> 12\text{MR}$ ) (ver ejemplos en la figura 1.1).

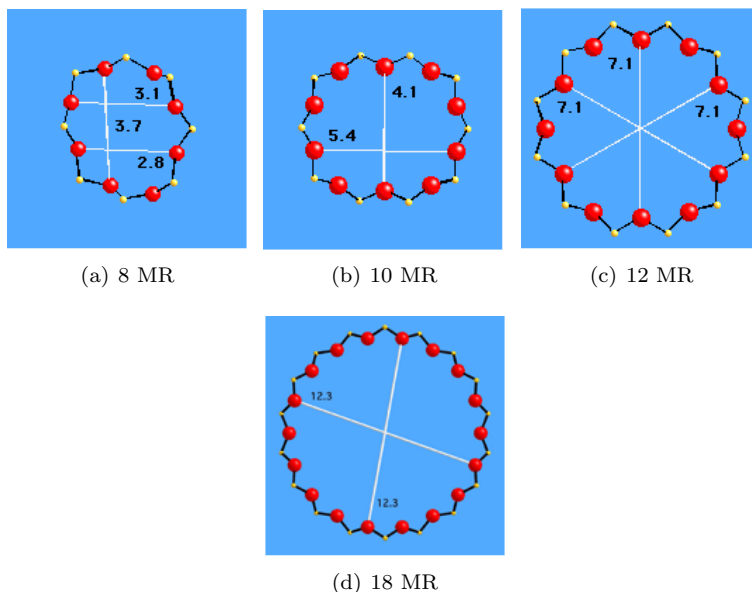


Figura 1.1: Número de tetraedros que conforman los poros de las zeolitas: Chabazita [CHA] (a), EU-1 [EUO] (b), mordenita [MOR] (c) e ITQ-33 [ITT] (d).

Los materiales zeolíticos presentan una baja densidad de red ( $< 22$  átomos  $T/1000 \text{ \AA}^3$ ) lo que, junto a la presencia de canales y cavidades, les confiere unas propiedades texturales únicas con áreas específicas que generalmente se sitúan entre los 200 y los  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Los poros, con diámetros bien definidos, les confieren a estos materiales las propiedades de tamiz molecular, pudiendo seleccionar moléculas por su diámetro cinético. Además, si se modula la composición del material se pueden obtener sólidos

con diferente polaridad. Es por todo ello por lo que las zeolitas son utilizadas en procesos industriales de separación y purificación de corrientes líquidas y gaseosas [20–23].

La presencia de elementos trivalentes ( $T^{III}$ ), como por ejemplo el  $Al^{3+}$ , en la red cristalina de silicio genera un exceso de carga negativa que puede estar compensado por cationes inorgánicos. Estos cationes son intercambiables y confieren a la zeolita propiedades de intercambio iónico [24–26]. De esta manera, las zeolitas son utilizadas como aditivos de detergentes [27], en la depuración de aguas contaminadas [28–30] o en el entorno agrícola como liberadores de fertilizantes [31] entre otros muchos ejemplos.

Cuando el catión de compensación de carga es un  $H^+$  se generan centros ácidos Brönsted, y por lo tanto la zeolita adquiere propiedades ácidas. La concentración y fortaleza ácida de los centros no solo dependerá de la relación  $Si/T^{III}$  sino también de la naturaleza del elemento  $T$ . Así pues, a menor relación  $Si/T^{III}$  se tendrá un mayor número de centros ácidos, aunque de menor fortaleza [32]. Cuando se comparan los cationes  $Al^{3+}$  y  $B^{3+}$ , el aluminio genera centros con una mayor fortaleza ácida que el boro, existiendo una correlación entre la electronegatividad de Sanderson de la red y la fuerza ácida de los centros [33]. Las propiedades ácidas de las zeolitas han permitido desarrollar catalizadores sólidos ácidos y aplicarlos a procesos catalíticos. Entre los procesos industriales más importantes que utilizan zeolitas como catalizadores ácidos se pueden citar el craqueo catalítico en lecho transportado (FCC) para la obtención de gasolina, diésel y propileno [34], la oligomerización de olefinas para la obtención de combustibles líquidos [35] y la obtención de hidrocarburos a partir de alcoholes como el metanol y el etanol [36–39], entre muchos otros. Un campo en el que se utilizan cada vez más las zeolitas es en reacciones de química fina donde se obtienen compuestos de alto valor añadido en las industrias farmacéutica, cosmética y alimentaria [40–42].

Si los átomos isomórficamente substituidos en la red cristalina son metales de transición, como por ejemplo el  $Ti$  [43], la zeolita adquiere propiedades adicionales. Un ejemplo de utilización de zeolitas de titanio sería como catalizadores de oxidación de compuestos orgánicos con  $H_2O_2$  para su utilización en diferentes procesos químicos [44]. La incorporación de metales mediante impregnación o intercambio iónico sobre zeolitas con propiedades ácido-base permite la obtención de materiales bifuncionales [45]. Estos catalizadores bifuncionales son muy utilizados en la industria del gas y del petróleo en reacciones como la hidroisomerización y el hidrocraqueo [46, 47].

Las zeolitas, por sus propiedades fisicoquímicas, son utilizadas como catalizadores heterogéneos en numerosos procesos catalíticos. Entre las ventajas que presentan se encuentran: gran estabilidad térmica y mecánica, fácil separación del medio de reacción, gran variedad de composiciones, generación de diferentes tipos de centros activos, elevadas áreas superficiales, y sobre todo, presencia de canales y cavidades con diámetros de tamaño molecular bien definidos. Este último factor le aporta a la zeolita una alta selectividad para la difusión de reactivos que penetran en los canales, selección de los estados de transición que se forman en el interior de los poros y por



tanto de los productos de la reacción [48], además de activar a los reactivos y estabilizar el estado de transición mediante interacciones débiles con las paredes como consecuencia del confinamiento molecular [49].

No obstante, a pesar de estas excelentes propiedades, las zeolitas pueden presentar limitaciones difusionales debido a su diámetro de poro, generalmente menor de 1 nm, imposibilitando el acceso a moléculas de mayor tamaño a través de los canales, por lo que estas moléculas únicamente podrán reaccionar en aquellos centros situados en la parte más externa del catalizador. Otra limitación es el tamaño de los cristales, que generalmente se encuentra en el orden de los micrometros ( $\mu\text{m}$ ). Un mayor tamaño del cristal equivale a una mayor longitud de los canales, lo que conlleva problemas en el transporte de materia a través de estos. Las moléculas tardan más tiempo en atravesar el catalizador aumentando la probabilidad de que se lleven a cabo reacciones sucesivas en diferentes centros activos, lo que facilitará la formación de moléculas más voluminosas, o incluso de depósitos carbonosos (coque), que puedan bloquear los canales disminuyendo o incluso anulando la actividad del catalizador [50].

## 1.2. Estrategias de síntesis para la mejora de las propiedades fisicoquímicas

En los últimos años se han desarrollado multitud de estrategias sintéticas con el objetivo de disminuir las limitaciones difusionales en las zeolitas, ya sea mediante procesos post-sintéticos sobre los catalizadores previamente sintetizados (procesos *Top-Down*) o vía síntesis directa de los materiales (procesos *Bottom-Up*).

Entre los materiales obtenidos siguiendo diferentes estrategias de síntesis se encuentran las zeolitas jerarquizadas (*Hierarchical Zeolites*), las nanozeolitas y las zeolitas laminares.

Se entienden como materiales jerarquizados aquellos que combinan al menos dos niveles de porosidad, es decir, sistemas micro/mesoporosos, sistemas meso/macroporosos e incluso sistemas micro/meso/macroporosos en un mismo cristal [51]. Los diámetros de los canales microporosos se encuentran por debajo de los 2 nm, los de los canales mesoporosos entre los 2 y los 50 nm, mientras que los canales macroporosos tienen un diámetro superior a los 50 nm.

### 1.2.1. Métodos post-sintéticos (Top-Down)

Los métodos post-sintéticos son todos aquellos tratamientos que se llevan a cabo sobre un material previamente sintetizado. Con ello se consigue modificar alguna de las propiedades fisicoquímicas que presentan los materiales de partida como pueden ser la estabilidad térmica, la composición o la accesibilidad a los centros activos.

#### 1.2.1.1. Desaluminización

Debido a la baja relación  $Si/Al$  de las primeras zeolitas obtenidas mediante la síntesis hidrotermal, surgió la necesidad de preparar materiales con una menor densidad de átomos de aluminio en la red cristalina, lo que por un lado aumentaría la estabilidad hidrotermal del material y por otro permitiría modular el carácter ácido [52]. La desaluminización de la zeolita se basa en la hidrólisis de los enlaces  $Si-O-Al$  de tal manera que el aluminio sale de la red creando una vacante en la misma [53, 54], que podría ser ocupada por un silicio que migraría. Estos métodos empezaron a utilizarse a mediados de los años 1960 y se siguen utilizando hoy en día para la preparación de la zeolita *USY* (*Ultra Stabilized zeolite Y*) a partir de la forma amónica de la zeolita *Y* [55].

Los dos principales métodos utilizados en la extracción del aluminio de la estructura zeolítica son el tratamiento con vapor de agua a altas temperaturas, normalmente

entre los 600 y los 800°C [56, 57], y los tratamientos con ácidos fuertes como el  $HNO_3$  o el  $HCl$  [58].

El tratamiento de la zeolita con vapor de agua permite la hidrólisis de aluminio de red, lo que conduce a una mayor relación  $Si/Al$  de red, quedando el aluminio extraído como aluminio extrarred o EFAL (extra-framework aluminum). La presencia de este aluminio extrarred produce un aumento en la acidez Lewis, lo que puede generar una mayor formación de depósitos carbonosos durante las reacciones catalíticas. El aluminio extraído de la red puede estar compensando cargas de la red zeolítica o depositado tanto en el interior como en el exterior de los cristales, bloqueando los canales y cavidades de la zeolita, lo que hace necesaria su eliminación mediante un lavado suave con una disolución ácida. Si los aluminios extrarred que se quieren eliminar son los superficiales, se pueden utilizar ácidos orgánicos voluminosos como por ejemplo el ácido oxálico, el ácido etilendiaminotetraacético ( $H_4EDTA$ ) o el ácido cítrico entre otros [59–61]. Estos ácidos son demasiado grandes para penetrar a través de los poros de las zeolitas por lo que su selectividad hacia los aluminios superficiales es excelente.

Otra de las estrategias utilizada para llevar a cabo la desaluminización de las zeolitas es la utilización de ácidos fuertes como el  $HCl$  o el  $HNO_3$  en diferentes concentraciones, siempre dependiendo del grado de desaluminización que se quiera conseguir [58].

Los procesos de desaluminización producen vacantes en la red cristalina que pueden llevar incluso a la pérdida de cristalinidad del material. En el caso de la zeolita Y, se forman espacios mesoporosos que pueden estar interconectados entre sí [62].

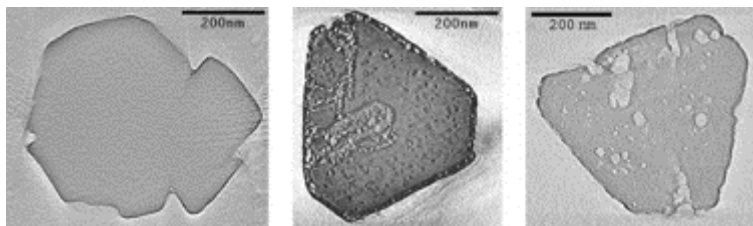


Figura 1.2: Formación de mesoporosidad en la zeolita Y tras los tratamientos con vapor de agua y ácido [62].

También es posible desaluminizar las zeolitas mediante el uso de hexafluorosilicato amónico (HFA) [63]. El problema del HFA es que una excesiva exposición puede causar una desaluminización demasiado rápida y por lo tanto el colapso de la estructura [64]. El tetracloruro de silicio ( $SiCl_4$ ) intercambia el aluminio de la red por átomos de silicio aumentando así la relación  $Si/Al$  de red [65].

### 1.2.1.2. Desilicación

La desilicación es el proceso mediante el cual se extraen los átomos de silicio de la red cristalina. Generalmente el proceso de desilicación se lleva a cabo en medio básico y con un rango de temperaturas entre los 50°C y los 80°C [66]. El primer proceso de desilicación fue patentado por Dean Arthur Young en el año 1967, en donde mostraba como la zeolita mordenita desilicada presentaba una mayor capacidad de adsorción de benceno que la de referencia [67].

Opuestamente al proceso de desaluminización, donde se conseguían dominios de mesoporo intracristalino poco interconectados entre ellos, la desilicación ofrece un método más asequible y simplificado para obtener canales mesoporosos interconectados y accesibles desde la superficie de los cristales de manera controlada. Factores como la relación  $Si/Al$ , la distribución del aluminio en los cristales, el tamaño de estos y la estructura zeolítica, además de las condiciones alcalinas del medio, el tiempo de exposición y la temperatura, son críticos a la hora de conseguir un determinado grado de desilicación de los materiales [66, 68, 69].

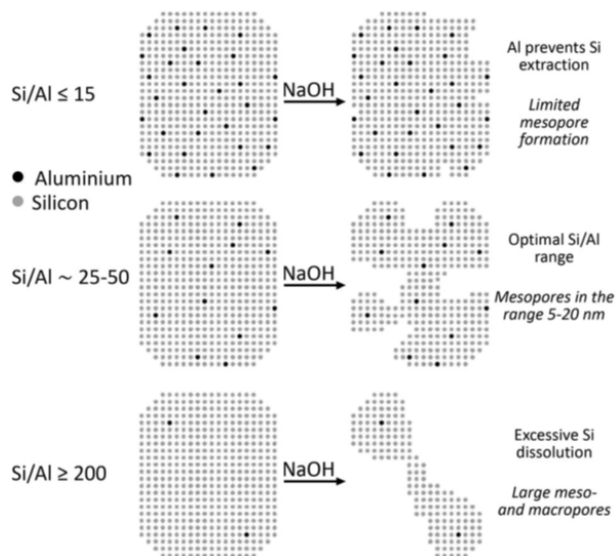


Figura 1.3: Grado de desilicación según la relación Si/Al de la zeolita de partida [70].

Ogura y colaboradores observaron como al tratar la zeolita ZSM-5 en medio básico se formaban una red de canales mesoporosos de tamaño uniforme en los cristales [71]. Estos autores pudieron comprobar como disminuía el volumen de microporo y aumentaba el de mesoporo sin ver alterada la integridad estructural del material. Posteriormente, Pérez Ramírez y colaboradores realizaron un estudio de desilicación sobre la zeolita ZSM-5 en un rango de relaciones  $Si/Al$  entre 15 y 1000 [70]. Observaron como aquellos materiales de partida con una relación  $Si/Al$  mayor a 50 se

consegua un alto grado de desilicaci3n, mientras que aquellos con una relaci3n  $Si/Al$  menor a 25 apenas vean alterada su composici3n con el tratamiento b3sico. Por el contrario, en todos los materiales con una relaci3n  $Si/Al$  comprendida entre 25 y 50 la extracci3n del silicio se producira de una manera controlada (figura 1.3). Gracias a este estudio pudieron comprobar el efecto que el aluminio ejercia como agente director de porosidad (pore-directing agent o PDA). Aparte del aluminio, se ha visto el mismo efecto de agente director de porosidad cuando el elemento trivalente incorporado en la estructura zeolita ha sido el  $Ga^{3+}$ , el  $B^{3+}$  o el  $Fe^{3+}$  [72].

El aluminato s3dico tambi3n es usado como agente para la desilicaci3n de las zeolitas, siendo efectivo en un rango de  $Si/Al$  entre 2 y 1000. El inconveniente de este m3todo es que requiere un segundo paso en el que las zeolitas deben ser lavadas en medio 3cido para retirar todo el aluminio que haya podido quedar depositado tanto en el interior como en el exterior de los materiales [73, 74].

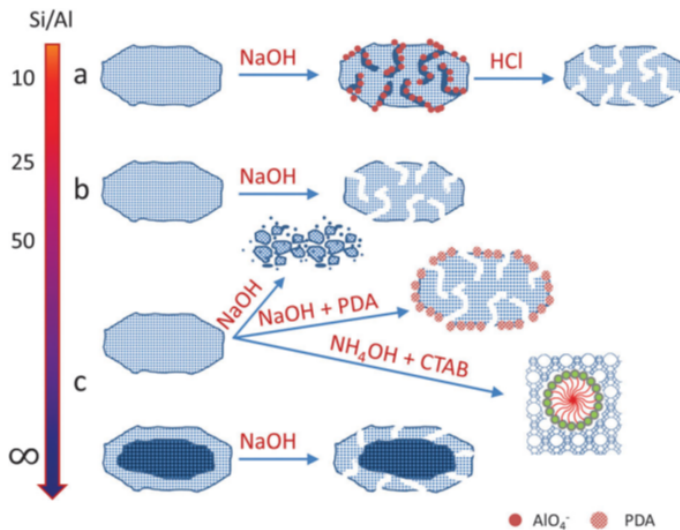


Figura 1.4: Esquema general de los procesos de desilicaci3n en medio b3sico (PDA: Agente Director de Poros) [75].

La introducci3n de agentes directores de estructura como por ejemplo el cati3n tetrapropilamonio ( $TPA^+$ ) o el cati3n tetrabutilamonio ( $TBA^+$ ), juntamente con bases inorg3nicas, permite obtener un mejor control de desilicaci3n incluso sobre materiales puramente siliceos. Los materiales preparados con estas mezclas presentan una mejor preservaci3n del microporo y un rango de mesoporo m3s estrecho. Estas mol3culas org3nicas interaccionan con la slica superficial produciendo una capa protectora frente al ataque de las bases inorg3nicas [69, 76, 77]. Tambi3n utilizando condiciones b3sicas m3s suaves, mediante el uso de  $NH_4OH$  en vez de  $NaOH$  o  $KOH$ , junto con el tensioactivo cetiltrimetilamonio ( $CTMA^+$ ) se ha conseguido controlar la forma-

ción de mesoporos en el interior de las zeolitas de una manera precisa en diferentes estructuras (FAU, MOR, MFI) y en un amplio rango de relación  $Si/Al$  [78, 79].

Otra manera de generar mesoporosidad en la zeolita de una manera controlada, y preservando parte de la estructura zeolítica intacta, consiste en llevar a cabo el proceso de desilicación sobre una zeolita parcialmente calcinada. De esta manera se ha conseguido modular el grado de mesoporosidad en una zeolita beta de relación  $Si/Al = 35$  calcinada a diferentes temperaturas entre los  $230^{\circ}C$  y los  $550^{\circ}C$ . Las zonas que por el proceso de calcinación quedan libres de los agentes directores de estructura orgánicos son susceptibles de sufrir la lixiviación del silicio cuando son atacadas por una base, quedando totalmente intactas aquellas donde la molécula orgánica continúa ocluida. Por último, el material se calina completamente obteniendo cristales con una mesoporosidad controlada [80].

La aplicación de ultrasonidos en el proceso de desilicación de zeolitas para la formación de mesoporos permite reducir el tiempo de tratamiento bajo las mismas condiciones de concentración y temperatura [81].

El tratamiento de las zeolitas con  $HF$  en concentraciones en torno a 1,5 M permite la extracción de los átomos, tanto de aluminio como de silicio, de la red cristalina sin afectar a la relación  $Si/Al$  del material final. Debido a la alta concentración del ácido fluorhídrico se producen las especies  $HF_2^-$  que son las responsables de la digestión parcial de los cristales. Este tratamiento permite la incorporación de un segundo nivel de porosidad sin afectar la integridad de los cristales ni modificar la acidez de los mismos [82, 83]. La combinación de  $NH_4F$  con  $HF$  en una relación determinada, desplaza el equilibrio hacia la especie  $HF_2^-$  favoreciendo la formación de mesoporos en los cristales (figura 1.5) evitando de esta manera el uso de altas concentraciones de  $HF$  [84].

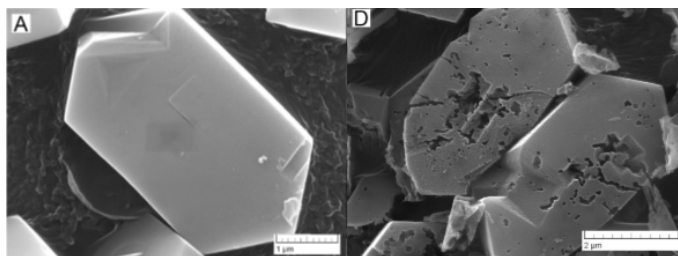


Figura 1.5: Formación de mesoporos en los cristales de la zeolita ZSM-5 tras el tratamiento con la disolución  $NH_4F-HF$  [84].

### 1.2.1.3. Recristalización

Una alternativa a los procesos de desaluminización y desilicación para la obtención de materiales que combinen al menos dos sistemas de porosidad, son los procesos de recristalización. Estos procesos permiten obtener materiales que combinan las excelentes propiedades fisicoquímicas de las zeolitas con los menores problemas difusionales que presentan los materiales meso y macroporosos [85].

Ivanova y colaboradores propusieron un método mediante el cual se llevaba a cabo una digestión controlada del material zeolítico seguida de una formación del material mesoporoso [86]. Mediante un preciso control de las condiciones de pH, tiempo y temperatura, se pueden ajustar tanto el grado de digestión del material zeolítico, como el de formación de una segunda fase, en este caso mesoporosa, mediante la adición de una cantidad controlada de surfactante, como por ejemplo de *CTMABr* [87, 88].

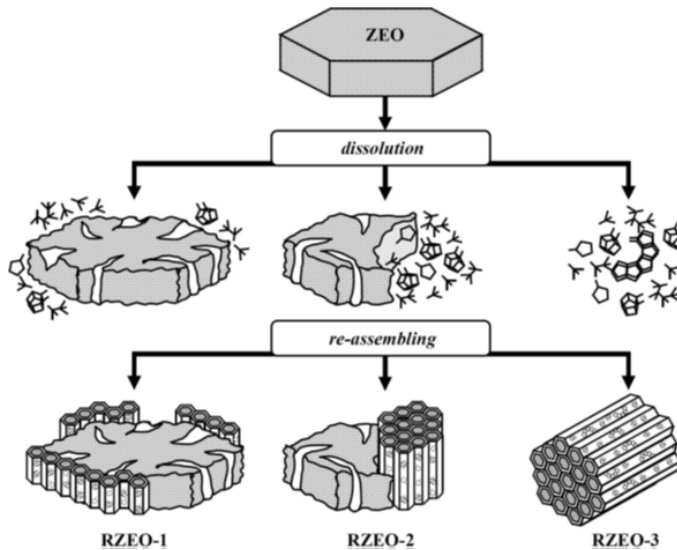


Figura 1.6: Esquema de los diferentes grados de disolución/recristalización de los materiales micro/mesoporosos [87].

En sus trabajos se muestran tres grados diferentes de recristalización tal y como se representa en la figura 1.6. El primero de ellos, RZEO-1, requiere de un menor grado de desilicación de la zeolita de partida, utilizando para ello condiciones suaves como por ejemplo una baja concentración de la base, temperaturas no superiores a los 40°C y un tiempo de exposición menor a 1 hora. En este caso la adición del surfactante se realiza en la misma etapa, lo que evita una despolimerización descontrolada de la zeolita además de generar mesoporosidad tanto en el interior de los cristales como en la superficie. En el segundo caso, correspondiente al material RZEO-2, la digestión

es más severa, siendo necesaria la adición del surfactante en una segunda etapa. En este caso se forma un composite entre la zeolita y el material mesoestructurado. Por último se presenta el caso más extremo, RZEO-3, para el cuál se necesita una digestión completa del material zeolítico. El material mesoestructurado se forma con la ayuda del surfactante a partir de los dominios zeolíticos despolimerizados, es decir, las paredes del material mesoporoso están formadas por los fragmentos de la zeolita de partida [89]. Cada uno de estos materiales, con diferentes grados de recristalización, fueron probados en varias reacciones catalíticas demostrando como es posible ajustar las propiedades fisicoquímicas del catalizador a las necesidades de la reacción [87, 88].

Otra forma de obtener materiales mesoestructurados mediante la recristalización es siguiendo el camino inverso al proceso que se acaba de detallar, es decir, consiguiendo un material zeolítico a partir de uno amorfo. A este proceso se lo conoce como *zeolitización* (ver figura 1.7). Estos nuevos materiales mesoestructurados con paredes zeolíticas formadas por agregados nanocrystalinos combinan las propiedades de selectividad y acidez de los materiales zeolíticos con los bajos problemas de transferencia de masa de los materiales jerarquizados [90].

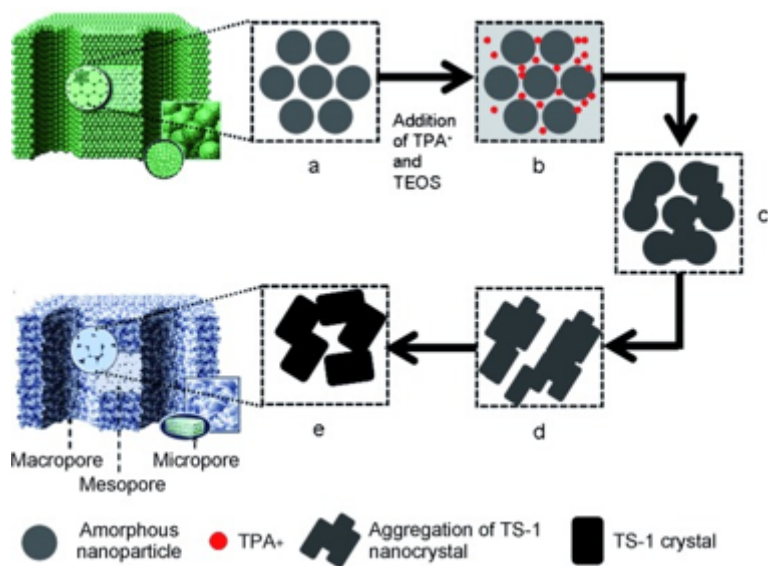


Figura 1.7: Esquema general del proceso de zeolitización [91].

El método más común para llevar a cabo este proceso de zeolitización se basa en la transformación del precursor zeolítico (completamente anhidro) mediante el contacto con vapor de agua. Este método es conocido como “*Steam-Assisted Conversion*” (SAC). En este proceso, el agente director de estructura es impregnado en el sólido antes de ser sometido al proceso de zeolitización. En el caso que el agente director de estructura esté disuelto en el agua, el método recibe el nombre de “*Vapour Phase*



*Transport*” (VPT) [92].

Este tipo de metodología aporta grandes ventajas en cuanto a la disminución de la cantidad del agente director de estructura, agua y tiempo necesarias para llevar a cabo la síntesis de los materiales. Además, la relación Si/Al en el sólido final se mantiene ya que se evitan problemas de lixiviación. Como precursor de zeolitas mesoestructuradas se han utilizado los materiales SBA-15 o MCM-41, a partir de las cuales se han obtenido las zeolitas Beta o ZSM-5 [93–97].

Una aplicación directa de esta metodología fue la descrita por Zhou y colaboradores, los cuales zeolitizaron completamente un monolito en zeolita ZSM-5, obteniendo una mejor conversión y estabilidad mecánica que el compuesto por el *Binder* y la zeolita comercial [98]. Este proceso fue llevado a cabo siguiendo el método VPT, donde la butilamina era disuelta en el agua y el vapor de la mezcla era el que entraba en contacto con el monolito.

Otra manera de realizar el proceso de zeolitización en ausencia de agua, y bajo condiciones del método clásico de síntesis hidrotérmal, es substituir completamente el agua del medio por glicerol. De esta manera se consigue disminuir la velocidad de zeolitización pudiendo mantener intacta la estructura jerarquizada del precursor zeolítico. Zeolitas como ZSM-5, TS-1 o Beta han podido ser sintetizadas mediante esta metodología [91, 99, 100].

#### 1.2.1.4. Molienda

La reducción del tamaño de los cristales es una excelente solución a los problemas de transporte de materia a través de las zeolitas. En muchas ocasiones, el elevado coste que presentan algunos agentes directores de estructura específicos para la síntesis de las zeolitas en tamaño nanométrico supone un claro inconveniente a la hora de optar por el método de la síntesis directa [101, 102]. Una posible alternativa es la reducción del tamaño de cristal mediante el tratamiento post-sintético de la molienda [103, 104]. Este método consiste en un proceso mecánico de molturado con la ayuda de unas bolas lo suficientemente duras como para romper los cristales zeolíticos. Factores como el medio (seco o acuoso) o el tiempo del proceso son determinantes a la hora de controlar el tamaño de los materiales así como también la aparición de fase amorfa [105–107]. Tanto la cristalinidad como la acidez de los materiales obtenidos después del proceso de molienda se ven alterados, lo que puede ser ventajoso en ciertas reacciones químicas [108].

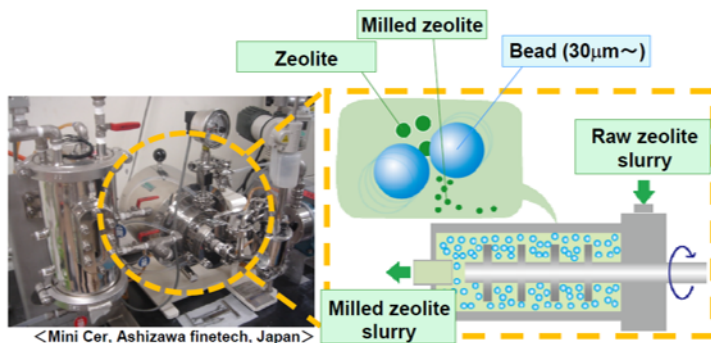


Figura 1.8: Esquema general del proceso de molienda [108].

### 1.2.1.5. Deslaminación

Aunque la mayoría de las zeolitas crecen en las 3 direcciones espaciales, hay un grupo que se caracteriza por la formación de láminas en dos direcciones y posterior apilamiento entre ellas. Estos materiales son conocidos como zeolitas laminares. Una de las ventajas que presentan los materiales laminares es que en algún momento de la síntesis puede ocurrir que las láminas que los conforman no están unidas covalentemente entre sí, por lo que aplicando tratamientos post-sintéticos se pueden llegar a separar, obteniendo láminas de zeolitas aisladas o zeolitas 2D.

Las estructuras cristalinas FER y CDO están constituidas por el mismo tipo de láminas, la lámina *fer*. Dependiendo del ordenamiento que presenten las láminas entre sí se podrán obtener diferentes materiales como por ejemplo la zeolita PREFER o la zeolita MCM-65 [109, 110]. Una vez estos materiales son calcinados, las láminas forman uniones covalentes entre sí dando como resultado las zeolitas tridimensionales Ferrierita y CDS-1 respectivamente. La diferencia que existe entre estas dos zeolitas es que en la zeolita ferrierita las láminas están apiladas como imágenes especulares, mientras que en la CDS-1 las láminas están desplazadas lateralmente. Algo similar ocurre con otras parejas de estructuras que comparten el mismo tipo de lámina NSI/CAS, RRO/HEU y la FAU/EMT [111].

La zeolita MCM-22(P), de la que hablaremos en uno de los capítulos de la presente tesis, es posiblemente el material que más impacto ha tenido de todos los materiales laminares. Las láminas de este material, con estructura MWW, presentan un sistema único de canales y semicavidades que le confieren propiedades interesantes como material microporoso [112, 113].

En el precursor laminar MCM-22(P) se puede expandir el espacio interlaminar mediante el uso de surfactantes y después generar pilares con sílice amorfa para evitar

que las láminas vuelvan a colapsar después del proceso de calcinación (zeolita MCM-36). Este proceso permite la entrada de moléculas de mayor tamaño que en el material colapsado microporoso [114]. Con la misma metodología del pilareado con sílice, se pueden introducir óxidos de Ba, Mg y Al pudiéndose modular el carácter ácido básico del material pilareado [115]. Si en lugar de introducir pilares de sílice introducimos una función básica mediante una molécula orgánica que actúe como separadora de láminas, se obtiene un catalizador híbrido bifuncional. Este es el caso del material MWW-BTEB, donde se introduce la molécula 1,4-bis(trietoxisil)benzeno (BTEB), la cual reacciona con los silanoles de la superficie de la lámina creando así un espacio interlaminar. El material presenta la función ácida de la zeolita y la función básica de la molécula orgánica [116].

En nuestro laboratorio se consiguió obtener por primera vez zeolitas monolaminares (o zeolitas 2D) a partir del precursor laminar de la estructura zeolítica MWW mediante un proceso de hinchado y deslaminación utilizando el catión  $CTMA^+$  en medio básico durante un tiempo y una temperatura determinada. El tensioactivo se intercala entre las láminas de manera que estas quedan separadas a una distancia mucho mayor que en el material precursor. Una de las opciones que se pueden llevar a cabo después de este punto es la completa deslaminación del material mediante un tratamiento de ultrasonidos (o de agitación vigorosa) y posterior acidificación del medio, obteniéndose la zeolita deslaminada ITQ-2 [117].

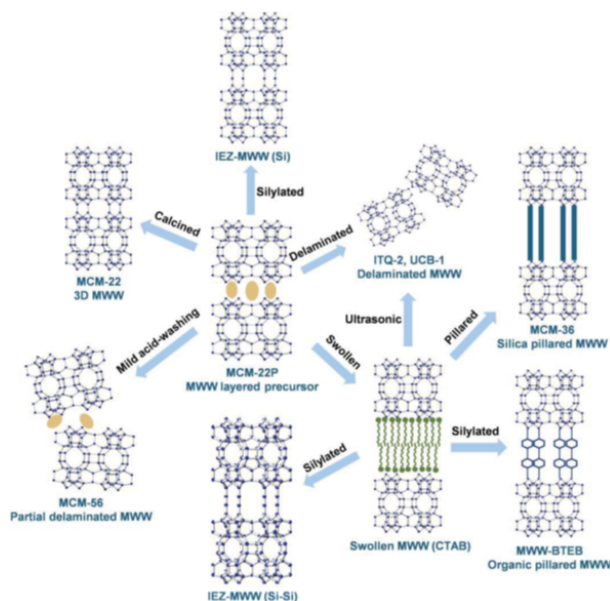


Figura 1.9: Esquema general de las modificaciones post-sintéticas de los materiales laminares [118].

En la figura 1.9 se representan de manera esquemática todos los materiales con estructura cristalina MWW obtenidos a partir del precursor laminar MCM-22(P). Esta metodología se puede aplicar igualmente a otros materiales laminares con otro tipo de estructura cristalina. De esta manera, utilizando la misma metodología que en el caso de la obtención de la zeolita ITQ-2 se pueden obtener diversos materiales como por ejemplo la zeolita ITQ-6 a partir de la PREFER, la zeolita ITQ-18 a partir de la NU-6(1) o la zeolita ITQ-20 a partir de la ITQ-19 [119–121].

### 1.2.1.6. Proceso ADOR

Algunas de las estructuras zeolíticas que existen hoy en día no se pueden obtener mediante la síntesis directa, sino que son obtenidas a partir de un proceso post-sintético de recombinación de las láminas que conforman el material. Este proceso se conoce por sus siglas en inglés como ADOR (*Assembly, Disassembly, Organization and Reassembly*) (ver figura 1.10). Para llevar a cabo esta metodología se necesita de materiales cuyas láminas sean resistentes a las condiciones del proceso y que además estén separadas por unidades fácilmente hidrolizables. Los germanosilicatos son materiales que cumplen estas condiciones siempre y cuando se seleccionen materiales con una alta relación  $Si/Ge$  en las láminas y unidades D4R ricas en Ge que actúen separando las láminas.

Tras el tratamiento de deslaminación, las láminas pueden ser condensadas entre sí dando como resultado un material final con un menor tamaño de poro. Otra posibilidad es la incorporación de tetraedros de sílice, por ejemplo, que ayuden a expandir las láminas, siendo necesaria la presencia de agentes directores de estructura. En cualquiera de los casos el resultado son materiales con propiedades fisicoquímicas diferentes a la del material de partida [122].

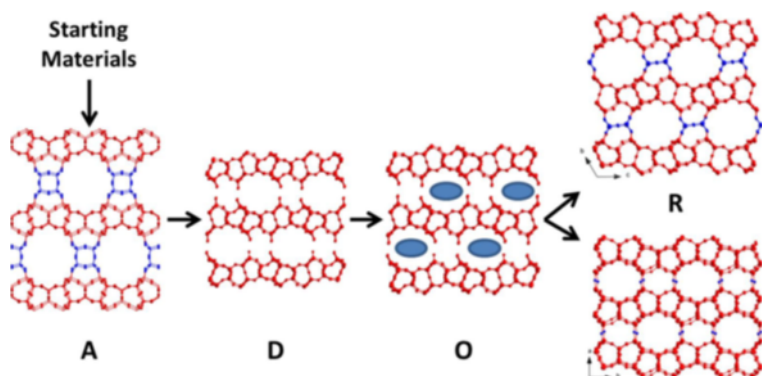


Figura 1.10: Esquema general del método ADOR [111].

Utilizando la zeolita IM-12 (ITQ-15), con estructura UTL, se consiguió llevar a cabo el proceso de deslaminación mediante hidrólisis ácida con la obtención de láminas individuales (IPC-1P) [123, 124]. Gracias a los estudios de recombinación del material IPC-1P se han conseguido obtener materiales con diferentes estructuras y porosidades, como por ejemplo las zeolitas IPC-2 (OKO), IPC-4 (PCR) e IPC-6 (\*PCS) [125]. Otras estructuras obtenidas como germanosilicatos también han sido utilizadas para llevar a cabo el proceso ADOR como por ejemplo la IWW (ITQ-22), la ITH (ITQ-13), la IWR (ITQ-24), y la ITR (ITQ-34) [126–128].

### 1.2.2. Métodos directos (Bottom-Up)

Los métodos directos o *Bottom-Up* se basan en la obtención de materiales jerarquizados mediante la síntesis hidrotérmica. Para la obtención de los materiales se podrán adecuar las condiciones de síntesis, incorporar agentes directores de estructura específicos o combinar la acción de un agente director de estructura que guíe la formación de la fase microporosa con un segundo agente que favorezca la formación de los meso- y/o macroporos.

#### 1.2.2.1. Materiales mesoporosos ordenados

La formación de los materiales mesoporosos ordenados se basa en el autoensamblaje de precursores inorgánicos alrededor de micelas formadas por moléculas orgánicas conocidas como tensioactivos o surfactantes (figura 1.11). Los tensioactivos se pueden clasificar en cinco grupos:

- catiónicos: la parte polar posee una carga positiva como por ejemplo el grupo tetraalquilamonio.
- aniónicos: la parte polar posee una carga negativa como por ejemplo los grupos sulfato, fosfato o carboxilato.
- neutros: la parte considerada como cabeza del tensioactivo es neutra aunque puede ionizarse en función del pH del medio como es el caso de los grupos amino
- no iónicos: la molécula posee grupos poli(óxido de etileno) que no son ionizables pero basan su solubilidad en la solvatación de los grupos éter.
- zwitteriónicos: coexisten grupos aniónicos y catiónicos que localizarán la carga en un grupo u otro dependiendo de las condiciones de pH.

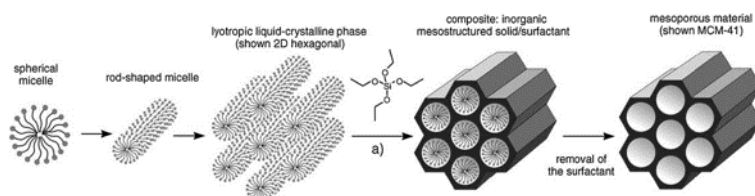


Figura 1.11: Esquema de formación del material mesoporoso MCM-41 [129].

En el año 1969, investigadores de la empresa Sylvania Electric Products desarrollaron la primera síntesis de materiales mesoporosos ordenados, a los que definieron como *silices de baja densidad*. Los materiales se obtuvieron utilizando el surfactante hexadeciltrimetilamonio y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice [130]. Debido a la falta de técnicas de caracterización adecuadas, no se pudo determinar la estructura del material, y fue 20 años más tarde cuando se observó que pertenecían a la familia de los materiales mesoporosos ordenados [131].

En 1992, investigadores de la compañía *Mobil Oil* sintetizaron una serie de silicatos y aluminosilicatos mesoporosos conocidos como M41S. Estos nuevos materiales presentaban poros con diámetros bien definidos entre los 2 y los 10 nm, además de una superficie superior a los  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Modificando las variables de síntesis: pH, temperatura, tipo de surfactante, e incluso la concentración de este último, se obtuvieron varios tipos de materiales con diferente estructura, MCM-41 con estructura hexagonal, MCM-48 con estructura cúbica y MCM-50 con estructura meso-laminar, siendo *MCM* las siglas de *Mobil Composition of Matter* [132, 133]. El material MCM-41 es posiblemente el más conocido de todos ellos, y está formado por canales rectilíneos monodireccionales y ordenados hexagonalmente.

Otro de los materiales mesoporosos ordenados más conocidos es el material SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15), preparado con el copolímero  $\text{EO}_{20}\text{PO}_7\text{EO}_{20}$  (Pluronic P123) [134]. Al igual que el material MCM-41, el material SBA-15 también presenta una estructura hexagonal, aunque con mayor diámetro de poro y unas paredes silíceas con mayor diámetro, lo que confiere una mayor estabilidad térmica a los materiales tipo SBA-15 [135].

Debido a la naturaleza amorfa de sus estructuras, estos materiales mesoporosos no presentan orden a corto alcance, como las zeolitas, sino a largo alcance. El difractograma de RX de estos materiales presenta picos característicos por debajo de los  $8^\circ$  ( $2\theta$ ) además de una banda ancha y poco intensa entre  $15$  y  $35^\circ$  ( $2\theta$ ), igual a la encontrada en sílices amorfas (figura 1.12).

Aunque estos materiales no son considerados como zeolitas, su descubrimiento ampliaba las posibilidades de difusión de moléculas de mayor tamaño. Además, la incorporación de heteroátomos en su estructura hizo que se pudieran utilizar como

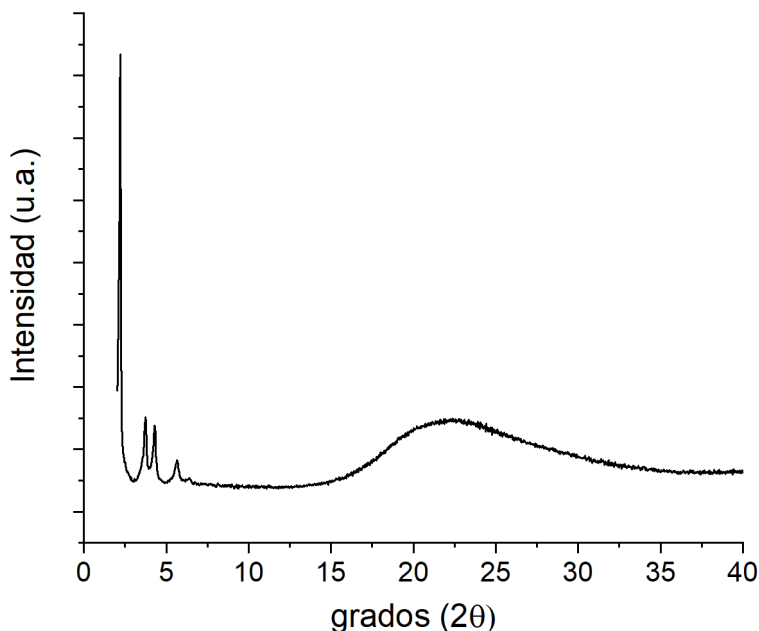


Figura 1.12: Difractograma de RX del material mesoporoso MCM-41.

catalizadores heterogéneos. Así pues, la sustitución de átomos trivalentes como por ejemplo el aluminio coordinados tetraédricamente, confiere a este material propiedades ácidas, siempre y cuando el catión de compensación sea un protón. Si el átomo isomórficamente sustituido es por ejemplo el titanio, el catalizador adquiere propiedades redox. Gracias a sus propiedades fisicoquímicas, estos materiales también se han utilizado como soportes, adsorbentes, intercambiadores iónicos, liberadores de fármacos e incluso como fase estacionaria en cromatografía [135–138].

#### 1.2.2.2. Utilización de compuestos plantilla rígidos

Los compuestos plantilla rígidos, conocidos en inglés como “hard-templates”, son matrices utilizadas para la formación de espacios meso/macroporosos en los cristales zeolíticos. Este tipo de compuestos se introducen en el gel de síntesis acompañados por un agente director de estructura que favorece la cristalización de la fase zeolítica deseada, dando lugar a la formación del material compuesto por la zeolita y el agente meso/macroestructurante.

Madsen y Jacobsen fueron los primeros en presentar un estudio donde se utilizaban los denominados compuestos plantilla rígidos en la síntesis de zeolitas. En el trabajo publicado en el año 1999 se describe la utilización de carbones mesoporosos impregnados con el gel de síntesis para la obtención de la zeolita ZSM-5 nanocris-

talina [139]. El estudio detalla como la zeolita crece en el interior de los mesoporos que restringen el crecimiento de los cristales, obteniendo cristales de zeolita en torno a los 20 nm. Tras el proceso hidrotermal, las zeolitas se recuperan mediante la combustión de los carbones. Utilizando la misma metodología, Pinnavaia y colaboradores utilizaron carbones con diferentes diámetros de mesoporo para la obtención de zeolita ZSM-5 con tamaños de cristal entre 12 y 45 nm [140].

En trabajos posteriores, Jacobsen y colaboradores utilizaron carbones nanoparticulados (Black Pearl 2000) para la formación de espacios mesoporosos en el interior de los cristales [141]. Esta vez los carbones se dispersaban en el gel de síntesis de manera que la zeolita crecía a su alrededor. Tras la eliminación del material carbonoso mediante el proceso de calcinación se obtenían mesoporos intracristalinos (figura 1.13). A pesar de la formación de estos espacios mesoporosos de diámetro modulable, las cavidades quedaban aisladas unas de otras, por lo que se dificultaba la accesibilidad y catálisis de moléculas voluminosas.

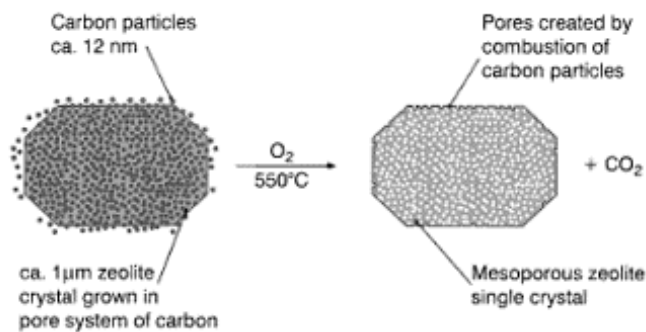


Figura 1.13: Crecimiento de la zeolita alrededor de las partículas de carbón y posterior eliminación mediante la combustión para formar los espacios mesoporosos en el interior del cristal [141].

Para solucionar los problemas de la baja conectividad entre los mesoporos, se impulsó el uso de nanotubos y nanofibras de carbono [142, 143]. Al utilizar estos carbones se reducían los problemas difusionales producidos al utilizar el primer tipo de carbones amorfos, aunque el coste de estos materiales es más elevado.

Tras la aparición de los materiales inorgánicos mesoporosos, estos se utilizaron como plantilla para la obtención de carbones ordenados mesoestructurados (CMK), que replicaban los canales de los materiales inorgánicos. De esta manera se obtuvieron el carbón CMK-1 a partir del material MCM-48, y el carbón CMK-3 a partir del material SBA-15, ambos utilizados en la síntesis de zeolitas jerarquizadas [144–146]. Mediante el uso de aerogeles monolíticos se sintetizaron aerogeles de carbón, los cuales a su vez se utilizaron en la síntesis de cristales zeolíticos mesoestructurados [147]. Al contrario que los carbones CMK, los aerogeles de carbón permitían la formación de



materiales zeolíticos con paredes más gruesas, lo que aumentaba estabilidad a los cristales [148, 149].

Jacobsen describe la utilización de poliestireno (PS) para la formación de mesoporos en las zeolitas [150, 151]. Con este material se pueden obtener esferas de distinto diámetro, generando con ello mesoporos de hasta  $0,5 \mu\text{m}$  en los cristales zeolíticos. Otra de las ventajas es la modificación de la química de la superficie de las esferas de una manera simple y económica. Todo esto lo convierte en un material interesante para su utilización en la síntesis de zeolitas [152, 153].

Una estrategia para evitar los procesos de combustión para la eliminación de los agentes mesoestructurantes de dentro de las zeolitas, los cuales pueden afectar a la integridad del material final, fue la utilización de esferas mesoporosas de sílice como agente director de mesoporos y fuente de precursores inorgánicos. Las esferas de sílice, con un tamaño determinado, eran impregnadas con el agente director de estructura y sometidas a un proceso de cristalización mediante vapor. En consecuencia, las esferas de sílice cristalizaban dando lugar a la zeolita dejando en el interior de los cristales el espacio vacío que anteriormente ocupaban las esferas. Mediante esta técnica se pudieron llegar a combinar los tres niveles de porosidad, micro-, meso- y macroporo (figura 1.14) [154, 155].

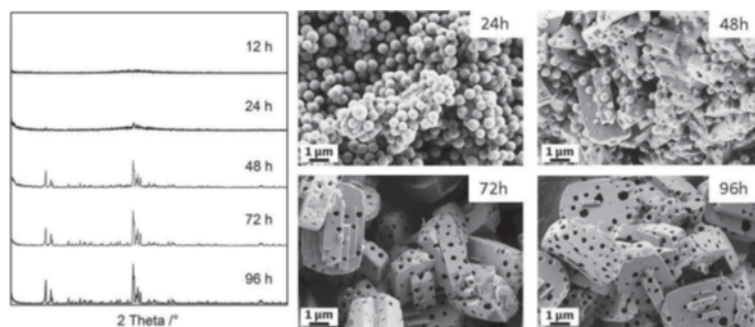


Figura 1.14: Evolución de las esferas mesoporosas de sílice hacia la formación del material cristalino con diferente grado de porosidad [155].

Otro ejemplo de “hard-template” son las esferas de  $\text{CaCO}_3$  nanométricas (50 - 100 nm) que se utilizaron por primera vez en la síntesis de la zeolita Silicalita-1 [156]. La ventaja de la utilización de este tipo de esferas es que su eliminación se lleva a cabo mediante un simple lavado con ácido.

Materiales biológicos, como la luffa, también han sido utilizados en la formación de macroestructuras zeolíticas jerarquizadas. La luffa, planta de la familia de las cucurbitáceas, presenta una estructura fibrosa que permite la cristalización de las zeolitas a su alrededor, dando como resultado la creación de espacios meso/macroporosos tras

su calcinación [157].

### 1.2.2.3. Utilización de compuestos plantilla flexibles

Otra metodología empleada para la obtención de materiales jerarquizados es la basada en la utilización de compuestos plantilla flexibles, conocidos en inglés como “*soft-templates*”. Al contrario que los “*hard-templates*”, las moléculas orgánicas utilizadas son especies flexibles, modulables en tamaño y funcionalidad que interaccionan con la fase inorgánica permitiendo la formación de espacios mesoporosos (intra o intercrystalinos) durante la etapa de cristalización.

Basándose en la metodología utilizada para la síntesis de materiales mesoporosos ordenados, se empezaron a llevar a cabo síntesis donde se combinaban los agentes directores de estructura, necesarios para la formación de la zeolita, con agentes generadores de mesoporosidad como los copolímeros y los surfactantes. Al introducir ambos elementos en el mismo gel de síntesis se producía la segregación de fases, cristalina y mesoporosa, durante el proceso de cristalización [158, 159].

Xiao y colaboradores utilizaron una mezcla de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) junto con el polímero cloruro de polidialildimetilamonio (PDADMAC) con el fin de sintetizar la zeolita Beta [160]. El resultado fue la obtención de cristales de Beta en torno a los 300 nm con canales mesoporosos entre los 5 y los 40 nm. Estos canales mesoporosos estaban interconectados entre sí y también con la superficie de la zeolita, facilitando la difusión de moléculas de reactivo y producto durante la reacción de alquilación de benceno con 2-propanol respecto a la zeolita beta convencional.

Diferentes zeolitas jerarquizadas se han sintetizado utilizando otro tipo de polímeros como por ejemplo el copolímero de acrilamida de cloruro de amonio dimetildialílico para la síntesis de la ZSM-5 [160], el butiral de polivinilo (PVB) para la síntesis de las zeolitas Beta y ZSM-11 [161], el óxido de polietileno (PEO) y el óxido de propileno (PPO) para la síntesis de la zeolita Theta-1 [162] o el copolímero *Tween 20* para la obtención de la zeolita TS-1 con un tamaño de partícula en torno a los 150 nm [163].

Los organosilanos son moléculas con una alta afinidad por las especies silicato y aluminosilicato, permitiendo su unión a través de los grupos silanoles. Estas moléculas presentan una gran versatilidad gracias a la posibilidad de modificar la cadena alquílica, obteniéndose organosilanos con diferente polaridad, funcionalidad y longitud de cadena.

La reactividad de los organosilanos con las especies formadas en los primeros estadios del proceso de cristalización (protozeolitas) fue aprovechada por el grupo de Serrano para la obtención de zeolitas con un tamaño de cristal nanométrico. El método de síntesis de zeolitas propuesto por el grupo mediante la utilización de los organosilanos consistía en cuatro etapas:

- I formación de las protozeolitas mediante un proceso de cristalización del gel de síntesis con las variables de tiempo y temperatura controladas
- II introducción del organosilano en el medio de síntesis para la funcionalización de la superficie externa de las protozeolitas
- III cristalización completa del material para la obtención de las zeolitas
- IV calcinación del material para la eliminación de la parte orgánica y obtención de la zeolita en su forma ácida

Mediante esta metodología los autores consiguieron obtener las zeolitas ZSM-5 y beta en su forma nanocristalina. Para el caso de la ZSM-5, se preparó un gel inicial utilizando el hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) como agente director de estructura. Después de una primera etapa de formación de la protozeolita a  $90^{\circ}\text{C}$  se añadió el organosilano fenilaminopropiltrimetoxisilano (PHAPTMS) y la mezcla resultante se sometió a un proceso hidrotermal a  $170^{\circ}\text{C}$  durante un periodo de 5 días. El material obtenido presentaba un tamaño de partícula inferior a los 10 nm alcanzando unos valores de área externa cercanos a los  $480\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $390\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  superiores a los obtenidos para la misma zeolita preparada siguiendo el método clásico [164].

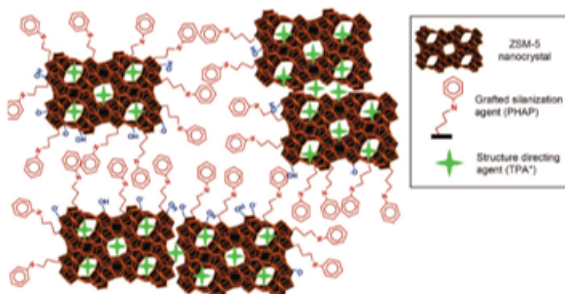


Figura 1.15: Representación de la zeolita ZSM-5 nanocristalina obtenida mediante el uso de organosilanos [165].

Utilizando las ventajas que aportaban los polímeros para la formación de espacios mesoporosos intracristalinos y la afinidad de los organosilanos por las zeolitas, Pinnavaia y colaboradores emplearon polímeros sililados para la obtención de zeolitas mesoporosas [166]. De esta forma se evitaban los problemas de segregación de fase durante el proceso de cristalización de las zeolitas al utilizar un surfactante como agente formador de mesoporos. Este concepto fue aplicado en la síntesis de la zeolita ZSM-5 incorporando el polímero sililado obtenido tras la reacción del (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano con la polietilenimina [166]. Los materiales obtenidos tras el proceso de calcinación, presentaban una distribución estrecha del diámetro de mesoporo en torno a los 2 - 3 nm.

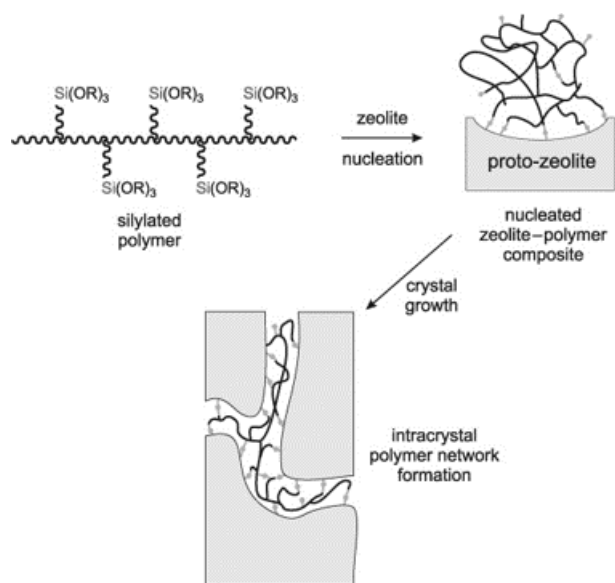


Figura 1.16: Efecto generador de mesoporosidad intracrystalina de un polímero sililado [166].

Por su parte, el grupo liderado por Ryoo optó por la utilización de organosilanos anfipáticos alegando problemas de separación de fases al utilizar conjuntamente surfactantes y agentes directores de estructura. Como organosilano utilizaron el cloruro de [3-(trimetoxisilil)propil]hexadecildimetilamonio (TPHAC) juntamente con el bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) para la síntesis de la zeolita ZSM-5 mesoporosa [167]. La parte polar del organosilano está formada por un grupo amonio cuaternario, el cual confiere solubilidad en el medio acuoso a la molécula, y por el grupo trimetoxisilil, que permite el anclaje a la fase inorgánica. La parte apolar la conforma una cadena de 16 átomos de carbono que favorece la formación de mesoporos en un rango entre 3 y 8 nm. Otros silanos, como por ejemplo el TPOAC (3-(trimetoxisilil)propyloctaacyldimethylammonium Chloride), han sido utilizados recientemente como generadores de mesoporosidad en zeolitas como la MCM-22 y la ferrierita [168, 169].

Desarrollando la idea de las moléculas anfipáticas, el mismo grupo de Ryoo presentó el concepto de surfactantes bifuncionales. Como el nombre indica, estas moléculas presentan una doble funcionalidad, la parte polar del surfactante está formada por al menos dos grupos amonio cuaternarios, con un espaciador entre ellos, que favorecen la cristalización de la zeolita. Por el contrario, la parte apolar es la encargada de evitar el crecimiento del cristal en la dirección en la que se ancla el surfactante. En concreto, utilizando el surfactante bifuncional  $C_{22}H_{45} - N^+(CH_3)_2 - C_6H_{12} - N^+(CH_3)_2 - C_6H_{13}$ , también llamado  $C_{22-6-6}$  (figura 1.17), consiguieron sintetizar la zeolita MFI unilaminar [170]. Estas láminas de pentasilos presentaban un espesor de 2 nm a lo

largo del eje  $b$ . Además, mediante el ajuste de la concentración del surfactante y del catión  $Na^+$  se puede modular el contenido de láminas en cada uno de los cristales, pudiendo preparar el material en su forma uni- o multilaminar (figura 1.18) [171, 172].

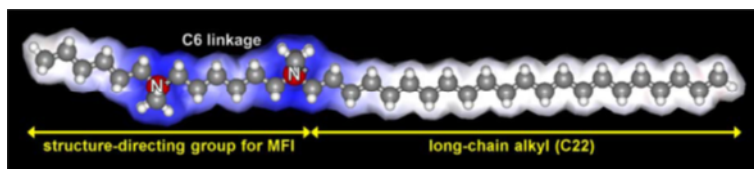


Figura 1.17: Surfactante bifuncional  $C_{22-6-6}$  [170].

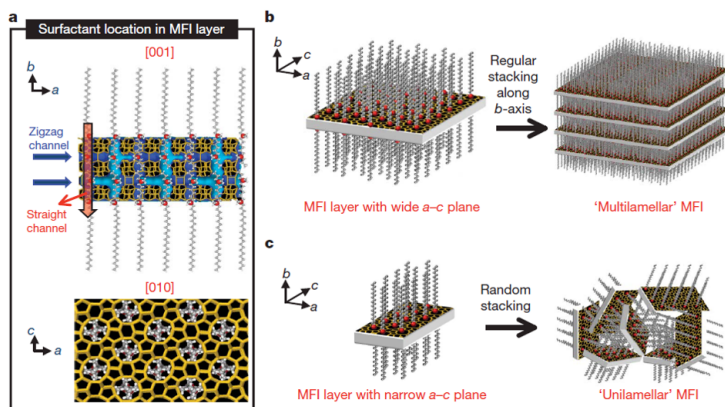


Figura 1.18: Material ZSM-5 mono o multilaminar según la cantidad de surfactante utilizada durante la síntesis [170].

Este tipo de moléculas modulares permite el ensamblaje de múltiples grupos amonio espaciados normalmente por cadenas lineales entre 2 y 6 carbonos, aunque también es posible utilizar para-xilenos para tal efecto. Las cadenas terminales de la molécula pueden ser simétricas o asimétricas, pudiendo anclar sustituyentes desde 1 hasta 22 átomos de carbono [173, 174]. Uno de los surfactantes bifuncionales simétricos utilizados fue el  $C_{18}-N_3-C_{18}$ , con tres grupos amonio espaciados por dos cadenas de 6 átomos de carbono y dos cadenas de 18 átomos de carbono de longitud en ambos extremos. Esta molécula se utilizó en la síntesis de la zeolita ZSM-5 laminar, obteniendo un material mesoestructurado con empaquetamiento hexagonal. El material ofrece un área BET de  $1190 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Otro ejemplo de surfactante bifuncional simétrico es el  $N_4-Phe$  con cuatro amonios intermedios separados por dos cadenas de 6 átomos de carbono entre los amonios 1-2 y 3-4, y un grupo xileno como espaciador entre los amonios 2-3. En cada uno de los extremos de la molécula existen cadenas de

22 átomos de carbono. Con este surfactante se obtuvo la zeolita beta, con  $940 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  de área BET [174].

A parte de las zeolitas ZSM-5 (MFI) y beta (BEA), con este tipo de surfactantes se han sintetizado otras zeolitas como son mordenita (MOR), ZSM-12(MTW), ZSM-48 (MRE), y también aluminofosfatos como AIPO-5 (AFI) [171, 175, 176].

Este tipo de moléculas bifuncionales se han utilizado también acompañadas por agentes directores de estructura específicos para la síntesis de determinadas zeolitas como por ejemplo la zeolita chabazita. En este ejemplo concreto se utilizaron los surfactantes dicatiónicos  $C_{22-4-4}$  y  $C_{22-6-6}$ , así como el monocatiónico  $C_{22-4}$ , consiguiendo una reducción en el tamaño de los cristales, mejorando la actividad catalítica de los materiales en la reacción MTO (metanol a olefinas) [177].

Estas moléculas multicatiónicas presentan limitaciones importantes para su empleo en la síntesis de zeolitas, como son la dificultad y el alto coste de su preparación. Por ello, será de interés diseñar surfactantes monocatiónicos, que variando la parte polar de la molécula, dirijan a la formación de zeolitas con tamaños de cristal nanométricos, sin que se produzca una segregación de fases micro y mesoporosa, como ocurre cuando se usa el surfactante CTABr [36, 177–179].

En la presente tesis doctoral se exponen los resultados del estudio sobre la síntesis y utilización de surfactantes monocatiónicos específicos para la obtención de las zeolitas ITQ-2 y ferrierita de tamaños de cristal nanométricos. Ambas zeolitas son de alto interés en el campo de la catálisis.

# Bibliografía

- [1] W. Loewenstein. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 39(1-2):92–96, 1954.
- [2] A. F. Cronstedt. *Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm*, 17:120, 1756.
- [3] R. M Barrer. *Journal of the Chemical Society*, pages 127–132, 1948.
- [4] R. M. Barrer and P. J. Denny. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 971–982, 1961.
- [5] T. Tatsumi, K. Yanagisawa, K. Asano, M. Nakamura, and H. Tominaga. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 83, pages 417–424. Elsevier, 1994.
- [6] L. Bieseki, R. Simancas, J. L. Jordá, P. J. Bereciartua, Á. Cantín, J. Simancas, S. B. Pergher, S. Valencia, F. Rey, and A. Corma. *Chemical Communications*, 54:2122–2125, 2018.
- [7] L. Nemeth, J. Moscoso, N. Erdman, S.R. Bare, A. Oroskar, S.D. Kelly, A. Corma, S. Valencia, and M. Renz. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 154, pages 2626–2631. Elsevier, 2004.
- [8] Z. Gabelica, J.B. Nagy, and G. Debras. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 19, pages 113–121. Elsevier, 1984.
- [9] K. J. Chao, S. P. Sheu, L.H. Lin, M. J. Genet, and M. H. Feng. *Zeolites*, 18(1):18–24, 1997.
- [10] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen. *Journal of the American Chemical Society*, 104(4):1146–1147, 1982.
- [11] E.P. Ng, J.P. Ghoy, H. Awala, A. Vicente, R. Adnan, T. C. Ling, and S. Mintova. *CrystEngComm*, 18(2):257–265, 2016.
- [12] S. Chatterjee, P. Bhanja, L. Paul, M. Ali, and A. Bhaumik. *Dalton Transactions*, 47(3):791–798, 2018.

- [13] M. Musa, D. M. Dawson, S. E. Ashbrook, and R. E. Morris. *Microporous and Mesoporous Materials*, 239:336–341, 2017.
- [14] E. M. Flanigen and R. L. Patton, 1978. US Patent 4,073,865.
- [15] J.L. Guth, H. Kessler, P. Caullet, J. Hazm, A. Merrouche, and J. Patarin. In R. von Ballmoos, J.B. Higgins, and M.M.J. Treacy, editors, *Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference*, pages 215–222. Butterworth-Heinemann, 1993.
- [16] <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [17] S. A. I. Barri, G. W. Smith, D. White, and D. Young. *Nature*, 312(5994):533–534, 1984.
- [18] S. Vortmann, B. Marler, H. Gies, and P. Daniels. *Microporous Materials*, 4(2-3):111–121, 1995.
- [19] J.B. Higgins, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, and W.J. Rohrbaugh. *Zeolites*, 8(6):446–452, 1988.
- [20] P. J. Bereciartua, A. Cantín, A. Corma, J. L. Jordá, M. Palomino, F. Rey, S. Valencia, E. W. Corcoran, P. Kortunov, P. I. Ravikovitch, A. Burton, C. Yoon, Y. Wang, C. Paur, J. Guzman, A. R. Bishop, and G. L. Casty. *Science*, 358(6366):1068–1071, 2017.
- [21] A. Sala, E. Pérez-Botella, J. L. Jordá, A. Cantín, F. Rey, and S. Valencia. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(21):11745–11750, 2021.
- [22] M. Lee, S. Hong, D. Kim, E. Kim, K. Lim, J. C. Jung, H. Richter, J.H. Moon, N. Choi, J. Nam, and J. Choi. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(4):3946–3960, 2019.
- [23] G. Mondino, C. A. Grande, R. Blom, and . O. Nord. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 85:58–70, 2019.
- [24] V. J. Inglezakis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(1):68–79, 2005.
- [25] R. T. Pabalan and F. P. Bertetti. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45(1):453–518, 01 2001.
- [26] A. A. Ismail, R.M. Mohamed, I.A. Ibrahim, G. Kini, and B. Koopman. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 366(1):80–87, 2010.
- [27] E. Kusriani, N.M. Mualim, A. Rahman, and A. Usman. *AIP Conference Proceedings*, 2255(1):060012, 2020.
- [28] P. Liu, H. Wu, N. Yuan, Y. Liu, D. Pan, and W. Wu. *Journal of Molecular Liquids*, 234:40–48, 2017.
- [29] V. Swarnkar and R. Tomar. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33(6):913–918, 2012.



- [30] M. Rožić, Š Cerjan-Stefanović, S. Kurajica, V. Vančina, and E. Hodžić. *Water Research*, 34(14):3675–3681, 2000.
- [31] Z. Li. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61(1):181–188, 2003. ZEOLITE '02 (Proceedings of the 6th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites).
- [32] A. Corma. *Chemical Reviews*, 95(3):559–614, 1995.
- [33] R. T. Sanderson. *Journal of Chemical Education*, 65(2):112, 1988.
- [34] E. Vogt and B. Weckhuysen. *Chemical Society reviews*, 44, 09 2015.
- [35] C. Martínez, E.J. Dorskocil, and A. Corma. *Topics in Catalysis*, 57(6-9):668–682, 2014.
- [36] L. Wu and E. J.M. Hensen. *Catalysis Today*, 235:160 – 168, 2014. Recent developments in catalyst design and activation.
- [37] E. Catizzone, Z. Cirelli, A. Aloise, P. Lanzafame, M. Migliori, and G. Giordano. *Catalysis Today*, 304:39–50, 2018.
- [38] Y. Wang, Y. Gao, W. Chu, D. Zhao, F. Chen, X. Zhu, X. Li, S. Liu, S. Xie, and L. Xu. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(13):7573–7580, 2019.
- [39] Z. S.B. Sousa, C. O. Veloso, C. A. Henriques, and V. Teixeira da Silva. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 422:266–274, 2016. Contributions of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis in Biorefining: Special Issue in Honor of Prof. Ulf Schuchardt.
- [40] A. Garcia-Ortiz, K. S. Arias, M. J. Climent, A. Corma, and S. Iborra. *ChemSusChem*, 11(17):2870–2880, 2018.
- [41] A. Corma, M. Renz, and M. Susarte. *Topics in Catalysis*, 52:1182–1189, 08 2009.
- [42] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, and L. Marti. *ChemCatChem*, 8(7):1335–1345, 2016.
- [43] C. P. Gordon, H. Engler, A. S. Tragl, M. Plodinec, T. Lunkenbein, A. Berkessel, J. H. Teles, A.N. Parvulescu, and C. Copéret. *Nature*, 586(7831):708–713, 2020.
- [44] M. Moliner and A. Corma. *Microporous and Mesoporous Materials*, 189:31–40, 2014.
- [45] P. S. F. Mendes, J. M. Silva, M. F. Ribeiro, A. Daudin, and C. Bouchy. *Catalysis Today*, 356:260–270, 2020.
- [46] Z. Feng, W. Wang, Y. Wang, X. Bai, X. Su, L. Yang, and W. Wu. *Microporous and Mesoporous Materials*, 274:1–8, 2019.
- [47] J. I. Mirena, J. W. Thybaut, G. B. Marin, J. A. Martens, and V. V. Galvita. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(18):6357–6378, 2021.

- [48] P. B. Weisz and V. J. Frilette. *The Journal of Physical Chemistry*, 64(3):382–382, 1960.
- [49] M. Boronat and A. Corma. *ACS Catalysis*, 9(2):1539–1548, 2019.
- [50] D. Kerstens, B. Smeyers, J. Van Waeyenberg, Q. Zhang, J. Yu, and B. F. Sels. *Advanced Materials*, 32(44):2004690, 2020.
- [51] W. Schwieger, A. G. Machoke, T. Weissenberger, A. Inayat, T. Selvam, M. Klumpp, and A. Inayat. *Chemical society reviews*, 45(12):3353–3376, 2016.
- [52] R. Chal, C. Gerardin, M. Bulut, and S. van Donk. *ChemCatChem*, 3(1):67–81, 2011.
- [53] G. T. Kerr. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(12):4155–4156, 1967.
- [54] G. T. Kerr and G. F. Shipman. *The Journal of Physical Chemistry*, 72(8):3071–3072, 1968.
- [55] C. V. McDaniel and P. K. Maher. Stabilized zeolites, June 10 1969. US Patent 3,449,070.
- [56] H. Stach, U. Lohse, H. Thamm, and W. Schirmer. *Zeolites*, 6(2):74–90, 1986.
- [57] B. H. Wouters, T. Chen, and P. J. Grobet. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(6):1135–1139, 2001.
- [58] R. L. Hartman and H. S. Fogler. *Langmuir*, 23(10):5477–5484, 2007.
- [59] A. E. W. Beers, J. A. van Bokhoven, K. M. de Lathouder, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn. *Journal of Catalysis*, 218(2):239–248, 2003.
- [60] D. Verboekend, G. Vilé, and J. Pérez-Ramírez. *Advanced Functional Materials*, 22(5):916–928, 2012.
- [61] X. Lin, Y. Fan, Z. Liu, G. Shi, H. Liu, and X. Bao. *Catalysis Today*, 125(3):185–191, 2007. Catalysts and Processes for Heavy Oil Upgrading.
- [62] A. H. Janssen, A. J. Koster, and K. P. de Jong. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(6):1102–1104, 2001.
- [63] F. Lónyi and J. H. Lunsford. *Journal of Catalysis*, 136(2):566–577, 1992.
- [64] G. Garralon, V. Fornes, and A. Corma. *Zeolites*, 8(4):268–272, 1988.
- [65] J. R. Sohn, S. J. DeCanio, P. O. Fritz, and J. H. Lunsford. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(20):4847–4851, 1986.
- [66] J. Groen, L. Peffer, J. Moulijn, and J. Perez-Ramirez. *Microporous and Mesoporous Materials*, 69(1-2):29–34, 2004.
- [67] Y. D. Arthur, June 20 1967. US Patent 3,326,797.

- [68] J. Groen, T. Bach, U. Ziese, A. Paulaime-van Donk, K. de Jong, J. Moulijn, and J. Perez-Ramirez. *Journal of the American Chemical Society*, 127(31):10792–10793, 2005.
- [69] P. del Campo, P. Beato, F. Rey, M. T. Navarro, U. Olsbye, K. P. Lillerud, and S. Svelle. *Catalysis Today*, 299:120–134, 2018. Special Issue of Catalysis Today for NGCS 11 Tromsø.
- [70] J. C. Groen, J. C. Jansen, J. A. Moulijn, and J. Perez-Ramirez. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(35):13062–13065, 2004.
- [71] M. Ogura, S.Y. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, E. Kikuchi, and M. Matsukata. *Chemistry letters*, 29(8):882–883, 2000.
- [72] J. C. Groen, R. Caicedo-Realpe, S. Abelló, and J. Pérez-Ramírez. *Materials Letters*, 63(12):1037–1040, 2009.
- [73] R. Caicedo-Realpe and J. Pérez-Ramírez. *Microporous and Mesoporous Materials*, 128(1):91–100, 2010.
- [74] A. Bonilla, D. Baudouin, and J. Pérez-Ramírez. *Journal of Catalysis*, 265(2):170–180, 2009.
- [75] K. Möller and T. Bein. *Chemical Society Reviews*, 42(9):3689–3707, 2013.
- [76] J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, and S. Abelló. *Advanced Functional Materials*, 19(24):3972–3979, 2009.
- [77] D. Verboekend and J. Pérez-Ramírez. *Chemistry – A European Journal*, 17(4):1137–1147, 2011.
- [78] J. Garcia-Martinez, M. Johnson, J. Valla, K. Li, and J. Y. Ying. *Catalysis Science & Technology*, 2(5):987–994, 2012.
- [79] A. Sachse, A. Grau-Atienza, E. O. Jardim, N. Linares, M. Thommes, and J. García-Martínez. *Crystal Growth and Design*, 17(8):4289–4305, 2017.
- [80] J. Pérez-Ramírez, S. Abello, A. Bonilla, and J. C. Groen. *Advanced Functional Materials*, 19(1):164–172, 2009.
- [81] R. Zhang, P. Zhong, H. Arandiyana, Y. Guan, J. Liu, N. Wang, Y. Jiao, and X. Fan. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, pages 1–13, 2020.
- [82] K. W. Kolasinski. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(9):J99, 2005.
- [83] A. K. Ghosh and R. A. Kydd. *Journal of Catalysis*, 103(2):399–406, 1987.
- [84] Z. Qin, L. Lakiss, J.P. Gilson, K. Thomas, J.M. Goupil, C. Fernandez, and V. Valtchev. *Chemistry of Materials*, 25(14):2759–2766, 2013.
- [85] Y. Goto, Y. Fukushima, P. Ratu, Y. Imada, Y. Kubota, Y. Sugi, M. Ogura, and M. Matsukata. *Journal of Porous Materials*, 9(1):43–48, 2002.

- [86] I. I. Ivanova, A. S. Kuznetsov, V. V. Yuschenko, and E. E. Knyazeva. *Pure and applied chemistry*, 76(9):1647–1657, 2004.
- [87] I. I. Ivanova and E. E. Knyazeva. *Chemical Society Reviews*, 42(9):3671–3688, 2013.
- [88] O. A. Ponomareva, I. A. Kasyanov, E. E. Knyazeva, S. V. Konnov, and I. I. Ivanova. *Petroleum Chemistry*, 56(9):819–826, 2016.
- [89] I. I. Ivanova, E. E. Knyazeva, A. A. Maerle, and I. A. Kasyanov. *Kinetics and Catalysis*, 56(4):549–561, 2015.
- [90] L.H. Chen, X.Y. Li, G. Tian, Y. Li, J.C. Rooke, G.S. Zhu, S.L. Qiu, X.Y. Yang, and B.L. Su. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(47):11156–11161, 2011.
- [91] L.H. Chen, X.Y. Li, G. Tian, Y. Li, J. C. Rooke, G.S. Zhu, S.L. Qiu, X.Y. Yang, and B.L. Su. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(47):11156–11161, 2011.
- [92] W. Xu, J. Dong, J. Li, J. Li, and F. Wu. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (10):755–756, 1990.
- [93] K. R. Kloetstra and J. C. Jansen. *Chemical Communications*, (23):2281–2282, 1997.
- [94] D. Trong On and S. Kaliaguine. *Angewandte Chemie*, 113(17):3348–3351, 2001.
- [95] D. T. On, D. Lutic, and S. Kaliaguine. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44:435–444, 2001.
- [96] N. D. Lysenko, V. G. Il'in, and P. S. Yaremov. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 47(4):257–263, 2011.
- [97] M. B. Yue, L. B. Sun, T. T. Zhuang, X. Dong, Y. Chun, and J. H. Zhu. *Journal of Materials Chemistry*, 18:2044–2050, 2008.
- [98] J. Zhou, J. Teng, L. Ren, Y. Wang, Z. Liu, W. Liu, W. Yang, and Z. Xie. *Journal of Catalysis*, 340:166–176, 2016.
- [99] X.Y. Yang, G. Tian, L.H. Chen, Y. Li, J. C. Rooke, Y.X. Wei, Z.M. Liu, Z. Deng, G. Van Tendeloo, and B.L. Su. *Chemistry—A European Journal*, 17(52):14987–14995, 2011.
- [100] L.H. Chen, X.Y. Li, G. Tian, Y. Li, H.Y. Tan, G. Van Tendeloo, G.S. Zhu, S.L. Qiu, X.Y. Yang, and B.L. Su. *ChemSusChem*, 4(10):1452–1456, 2011.
- [101] S. Goel, S. I. Zones, and E. Iglesia. *Chemistry of Materials*, 27(6):2056–2066, 2015.
- [102] K. P. Dey, S. Ghosh, and M. K. Naskar. *Ceramics International*, 39(2):2153–2157, 2013.

- [103] T. Wakihara and J. Tatami. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 56(4):206–213, 2013.
- [104] L. E. Burris and M. C.G. Juenger. *Cement and Concrete Composites*, 65:163–170, 2016.
- [105] S. Gopalakrishnan, S. Yada, J. Muench, T. Selvam, W. Schwieger, M. Sommer, and W. Peukert. *Applied Catalysis A: General*, 327(2):132–138, 2007.
- [106] C. Kosanović, J. Bronić, A. Čižmek, B. Subotić, I. Šmit, M. Stubičar, and A. Tonejc. *Zeolites*, 15(3):247–252, 1995.
- [107] K. Akcay, A. Sirkecioglu, M. Tatler, O. Savaşçı, and A. Erdem-Şenatalar. *Powder technology*, 142(2-3):121–128, 2004.
- [108] T. Wakihara, R. Ichikawa, J. Tatami, A. Endo, K. Yoshida, Y. Sasaki, K. Komeya, and T. Meguro. *Crystal Growth and Design*, 11(4):955–958, 2011.
- [109] L. Schreyeck, P. Caullet, J. C. Mougénel, J. L. Guth, and B. Marler. *Microporous Materials*, 6(5):259–271, 1996.
- [110] D. L. Dorset and G. J. Kennedy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(39):15216–15222, 2004.
- [111] W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, and J. Čejka. *Chemical Reviews*, 114(9):4807–4837, 2014.
- [112] M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, and M. K. Rubin. *Science*, 264(5167):1910–1913, 1994.
- [113] S. Nicolopoulos, J. M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, A. Corma, C. Corell, J. M. Guil, and J. Perez-Pariente. *Journal of the American Chemical Society*, 117(35):8947–8956, 1995.
- [114] W. J. Roth, C. T. Kresge, J. C. Vartuli, M. E. Leonowicz, A. S. Fung, and S. B. McCullen. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 94, pages 301–308. Elsevier, 1995.
- [115] J. O. Barth, A. Jentys, J. Kornatowski, and J. A. Lercher. *Chemistry of Materials*, 16(4):724–730, 2004.
- [116] A. Corma, U. Diaz, T. Garcia, G. Sastre, and A. Velty. *Journal of the American Chemical Society*, 132(42):15011–15021, 2010.
- [117] A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen, and J. G. Buglass. *Nature*, 396(6709):353–356, 1998. 10.1038/24592.
- [118] L. Xu and J. Sun. *Advanced Energy Materials*, 6(17):1600441, 2016.
- [119] U. Diaz and A. Corma. *Dalton Transactions*, 43(27):10292–10316, 2014.
- [120] A. Corma, U. Diaz, M. E. Domine, and V. Fornés. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(8):1499–1501, 2000.

- [121] A. Corma, V. Fornes, and U. Diaz. *Chemical Communications*, 24:2642–2643, 2001.
- [122] J. Čejka, R. Millini, M. Opanasenko, D. P. Serrano, and W. J. Roth. *Catalysis Today*, 345:2–13, 2020. 8th Czech-Italian-Spanish Symposium on Zeolites and Catalysis.
- [123] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, F. Rey, S. Nicolopoulos, and K. Boulahya. *Chemical Communications*, (12):1356–1357, 2004.
- [124] W. J. Roth, O. V. Shvets, M. Shamzhy, P. Chlubná, M. Kubů, P. Nachtigall, and J. Čejka. *Journal of the American Chemical Society*, 133(16):6130–6133, 2011. PMID: 21456511.
- [125] P. Eliášová, M. Opanasenko, P. S. Wheatley, M. Shamzhy, M. Mazur, P. Nachtigall, W. J. Roth, R. E. Morris, and J. Čejka. *Chemical Society Reviews*, 44:7177–7206, 2015.
- [126] O. Veselý, P. Eliášová, R. E. Morris, and J. Čejka. *Materials Advances*, 2021.
- [127] P. Chlubna-Eliasova, Y. Tian, A. B. Pinar, M. Kubu, J. Čejka, and R. E. Morris. *Angewandte Chemie*, 126(27):7168–7172, 2014.
- [128] M. Shamzhy, M. Opanasenko, Y. Tian, K. Konyshva, O. Shvets, R. E. Morris, and J. Čejka. *Chemistry of Materials*, 26(19):5789–5798, 2014.
- [129] L. T. Gibson. *Chemical Society Reviews*, 43(15):5163–5172, 2014.
- [130] V. Chiola, J.E. Ritsko, and C.D. Vanderpool, 1971. U.S. Patent 3556725.
- [131] F. Di Renzo, H. Cambon, and R. Dutartre. *Microporous Materials*, 10(4):283–286, 1997.
- [132] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck. *Nature*, 359(6397):710–712, 1992.
- [133] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27):10834–10843, 1992.
- [134] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky. *Science*, 279(5350):548–552, 1998.
- [135] V. Chaudhary and S. Sharma. *Journal of Porous Materials*, 24(3):741–749, 2017.
- [136] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo, and F. Rey. *Journal of Catalysis*, 183(1):76–82, 1999.
- [137] Z. Zhang, D. L. Santangelo, G. Ten Brink, B. J. Kooi, J. A. Moulijn, and I. Melián-Cabrera. *Materials Letters*, 131:186–189, 2014.

- 
- [138] B. J. Melde and B. J. Johnson. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398(4):1565–1573, 2010.
- [139] C. Madsen and C. J. H. Jacobsen. *Chemical Communications*, (8):673–674, 1999.
- [140] S.S. Kim, J. Shah, and T. J. Pinnavaia. *Chemistry of Materials*, 15(8):1664–1668, 2003.
- [141] C. J. H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, and A. Carlsson. *Journal of the American Chemical Society*, 122(29):7116–7117, 2000.
- [142] I. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Ståhl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, and C. J. H. Jacobsen. *Chemistry of materials*, 13(12):4416–4418, 2001.
- [143] A.H. Janssen, I. Schmidt, C.J.H. Jacobsen, A.J. Koster, and K.P. de Jong. *Microporous and Mesoporous Materials*, 65(1):59–75, 2003.
- [144] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, and O. Terasaki. *Journal of the American Chemical Society*, 122(43):10712–10713, 2000.
- [145] H. S. Cho and R. Ryoo. *Microporous and Mesoporous Materials*, 151:107–112, 2012.
- [146] Z. X. Yang, Y. D. Xia, and R. Mokaya. *Advanced Materials*, 16(8):727–732, 2004.
- [147] Y. Tong, T. Zhao, F. Li, and Y. Wang. *Chemistry of materials*, 18(18):4218–4220, 2006.
- [148] Y. Tao, H. Kanoh, and K. Kaneko. *Journal of the American Chemical Society*, 125(20):6044–6045, 2003.
- [149] Y. Tao, M. Endo, and K. Kaneko. *Journal of the American Chemical Society*, 131(3):904–905, 2009.
- [150] B. T. Holland, L. Abrams, and A. Stein. *Journal of the American Chemical Society*, 121(17):4308–4309, 1999.
- [151] L. Xu, S. Wu, J. Guan, H. Wang, Y. Ma, K. Song, H. Xu, H. Xing, C. Xu, Z. Wang, et al. *Catalysis Communications*, 9(6):1272–1276, 2008.
- [152] V. Valtchev. *Chemistry of Materials*, 14(3):956–958, 2002.
- [153] X. D. Wang, W. L. Yang, Y. Tang, Y. J. Wang, S. K. Fu, and Z. Gao. *Chemical Communications*, (21):2161–2162, 2000.
- [154] A. Dong, Y. Wang, Y. Tang, Y. Zhang, N. Ren, and Z. Gao. *Advanced Materials*, 14(20):1506–1510, 2002.

- [155] A. G. Machoke, A. M. Beltrán, A. Inayat, B. Winter, T. Weissenberger, N. Kruse, R. Güttel, E. Spiecker, and W. Schwieger. *Advanced Materials*, 27(6):1066–1070, 2015.
- [156] H. Zhu, Z. Liu, Y. Wang, D. Kong, X. Yuan, and Z. Xie. *Chemistry of Materials*, 20(3):1134–1139, 2008.
- [157] A. Zampieri, G. T.P. Mabande, T. Selvam, W. Schwieger, A. Rudolph, R. Hermann, H. Sieber, and P. Greil. *Materials Science and Engineering: C*, 26(1):130–135, 2006.
- [158] N. Petkov, M. Hözl, T. H. Metzger, S. Mintova, and T. Bein. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(10):4485–4491, 2005. PMID: 16851522.
- [159] L. Huang, W. Guo, P. Deng, Z. Xue, and Q. Li. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(13):2817–2823, 2000.
- [160] F.S. Xiao, L. Wang, C. Yin, K. Lin, Y. Di, J. Li, R. Xu, D. S. Su, R. Schlögl, T. Yokoi, et al. *Angewandte Chemie*, 118(19):3162–3165, 2006.
- [161] H. Zhu, Z. Liu, D. Kong, Y. Wang, and Z. Xie. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(44):17257–17264, 2008.
- [162] M. Okamoto, Y. Nishimura, M. Takahashi, and W.H. Chen. *Crystal Growth & Design*, 18(11):6573–6580, 2018.
- [163] R.B. Khomane, B.D. Kulkarni, A. Paraskar, and S.R. Sainkar. *Materials Chemistry and Physics*, 76(1):99–103, 2002.
- [164] D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, J. M. Rodriguez, and A. Peral. *Chemistry of Materials*, 18(10):2462–2464, 2006.
- [165] D. P. Serrano, J. Aguado, G. Morales, J. M. Rodriguez, A. Peral, M. Thommes, J. D. Epping, and B. F. Chmelka. *Chemistry of Materials*, 21(4):641–654, 2009.
- [166] H. Wang and T. J. Pinnavaia. *Angewandte Chemie*, 118(45):7765–7768, 2006.
- [167] M. Choi, H. S. Cho, R. Srivastava, C. Venkatesan, D.H. Choi, and R. Ryoo. *Nature materials*, 5(9):718–723, 2006.
- [168] C. H. L. Tempelman, M. T. Portilla, M. E. Martínez-Armero, B. Mezari, N. G. R. de Caluwé, C. Martínez, and E. J. M. Hensen. *Microporous and Mesoporous Materials*, 220:28–38, 2016.
- [169] P. Wuamprakhon, C. Wattanakit, C. Warakulwit, T. Yutthalekha, W. Wannapakdee, S. Ittisanronnachai, and J. Limtrakul. *Microporous and Mesoporous Materials*, 219:1–9, 2016.
- [170] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, and R. Ryoo. *Nature*, 461(7261):246–249, 2009. 10.1038/nature08288.
- [171] R. Ryoo, M. Choi, and N. Kyungsu, 2010. WO2010150996.



- 
- [172] Y. Kim, K. Kim, and R. Ryoo. *Chemistry of Materials*, 29(4):1752–1757, 2017.
- [173] W. Park, D. Yu, K. Na, K. E. Jelfs, B. Slater, Y. Sakamoto, and R. Ryoo. *Chemistry of Materials*, 23(23):5131–5137, 2011.
- [174] K. Na, C. Jo, J. Kim, K. Cho, J. Jung, Y. Seo, R. J. Messinger, B. F. Chmelka, and R. Ryoo. *Science*, 333(6040):328–332, 2011.
- [175] C. Jo, J. Jung, H. S. Shin, J. Kim, and R. Ryoo. *Angewandte Chemie*, 125(38):10198–10201, 2013.
- [176] W. Kim, J.C. Kim, J. Kim, Y. Seo, and R. Ryoo. *ACS Catalysis*, 3(2):192–195, 2013.
- [177] L. Wu, V. Degirmenci, P. C. M. M. Magusin, B. M. Szyja, and E. J. M. Hensen. *Chemical Communications*, 48(76):9492–9494, 2012.
- [178] A. Bolshakov, D. E. Romero Hidalgo, A. J. F. van Hoof, N. Kosinov, and E. J. M. Hensen. *ChemCatChem*, 11(12):2803–2811, 2019.
- [179] A. Bolshakov, R. van de Poll, T. van Bergen-Brenkman, S. C.C. Wiedemann, N. Kosinov, and E. J.M. Hensen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 263:118356, 2020.



## Capítulo 2

# Objetivos

Las zeolitas con estructura cristalina MWW y FER son dos zeolitas utilizadas en reacciones industriales de petroquímica y refino, así como también en reacciones de química fina, para la obtención de productos de alto valor añadido. Ambas estructuras presentan limitaciones difusionales que dificultan el transporte de reactivos y productos a través de los canales de los cristales. Por lo tanto, el objetivo principal de esta tesis consiste en la obtención, vía síntesis directa, de las zeolitas con estructura MWW y FER nanocristalinas con propiedades fisicoquímicas mejoradas respecto a las conocidas hasta el momento. Mediante la obtención de los materiales optimizados vía síntesis directa se pretende evitar tratamientos post-sintéticos que pueden afectar tanto a la integridad estructural como a la composición química del material final. Para ello se propone la utilización de tensioactivos diseñados específicamente para cada una de las estructuras en estudio, los cuales permitirán un control sobre el crecimiento de los cristales en las diferentes direcciones espaciales. Además, también se evaluará el comportamiento catalítico de los diferentes materiales optimizados comparándose con los materiales de referencia.

La primera parte de esta tesis se centrará en la obtención de la zeolita deslaminada ITQ-2 vía síntesis directa, a la que llamaremos DS-ITQ-2. La estructura MWW, a la que pertenece esta zeolita, tiene la particularidad de estar formada por láminas microporosas con semicavidades de 12 miembros de apertura a ambos lados de esta. Estas semicavidades tienen un especial interés ya que en ellas se pueden llevar a cabo reacciones catalíticas donde los estados de transición sean relativamente grandes. La superposición de las láminas da como resultado un material tridimensional con supercavidades que se forman al unir las semicavidades de dos láminas contiguas y que están comunicadas por ventanas de 10 miembros, dificultando que los productos de reacción puedan difundir a través de los canales de los cristales. Con el fin de obtener un material lo más deslaminado posible, y por lo tanto con un mayor número de semicavidades expuestas en la superficie del cristal, se introducirán tensioactivos en el gel

de síntesis para evitar la superposición de las láminas durante la síntesis hidrotermal. Además, se estudiarán y modificarán variables del gel de síntesis como la concentración del agente director de estructura, la longitud de la cadena del tensioactivo, la parte polar de este, y su concentración. Por último, se evaluará el comportamiento catalítico de los materiales en las reacciones de alquilación de benceno con propileno para la obtención de cumeno, y la síntesis de p-xileno a partir de la reacción del 2,5-dimetilfurano con etileno, siendo ambas reacciones de interés industrial. Además, en la segunda reacción catalítica se utilizarán cálculos DFT para demostrar la ventaja de esta estructura frente a otras tradicionalmente utilizadas para llevar a cabo esta reacción.

La segunda parte de la tesis se centrará en la reducción del tamaño de cristal de la zeolita ferrierita (estructura FER) vía síntesis directa. Tal y como se explicará en el Capítulo 5, esta zeolita presenta canales rectilíneos de 10 miembros conectados perpendicularmente a las “cavidades ferrierita” a través de ventanas de 8 miembros. La longitud de los canales de 10 miembros que atraviesan los cristales determina la difusividad de las moléculas a través de ellos acrecentando además los problemas de desactivación del catalizador. Esta desactivación puede deberse a la formación de especies orgánicas demasiado grandes como para difundir hacia el exterior del cristal, bloqueando de esta manera los canales. Para evitar este tipo de problemas la solución es obtener cristales más pequeños, disminuyendo de esta manera la longitud de los canales. Para ello se utilizarán una serie de tensioactivos que actúen inhibiendo el crecimiento de los cristales durante la síntesis hidrotermal. Además, se utilizarán combinaciones de agentes directores de estructura orgánicos, pertenecientes a la familia de las aminas cíclicas, junto a los tensioactivos derivados de estas. También se modificarán otras variables de síntesis como por ejemplo la concentración de las moléculas orgánicas en el gel de síntesis, el tiempo o la temperatura a la cual se llevan a cabo los procesos de cristalización. Los materiales obtenidos se caracterizarán, comparando las propiedades fisicoquímicas de cada uno de ellos para obtener así un material optimizado para su aplicación catalítica. Por último, el comportamiento catalítico de los materiales se evaluará en las reacciones de oligomerización de penteno e isomerización de 1-buteno. En la primera de ellas se podrá comparar el aumento de la actividad catalítica entre la zeolita ferrierita de referencia y las consideradas como óptimas. En la segunda reacción, en la que la zeolita ferrierita se utiliza como catalizador industrial, se compararán el catalizador comercial y el sintetizado de manera óptima.

## Capítulo 3

# Procedimiento experimental

### 3.1. Reactivos utilizados

- Acetonitrilo (grado HPLC, *Fisher*)
- Ácido Fórmico (88 % en agua, *Sigma-Aldrich*)
- Agua Ultrapura “Milli-Q”
- Aluminato sódico (58,9%  $Al_2O_3$ , 38,7%  $Na_2O$ , 2,4%  $H_2O$ , *Carlo Erba*)
- Benceno (99 %, *Sigma-Aldrich*)
- 1-Bromododecano (98 %, *Acros Organics*)
- 1-Bromohexadecano (97 %, *Acros Organics*)
- 1-Bromohexano (98 %, *Sigma-Aldrich*)
- DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano) (99 %, *Sigma-Aldrich*)
- Dietiléter (*Scharlau*)
- 2,5-dimetilfurano (99 %, *Sigma-Aldrich*)
- Dodecano (99 %, *Sigma-Aldrich*)
- Etanol (Absoluto, *Scharlau*)
- Formaldehído (37 % en agua, *Sigma-Aldrich*)
- Hexametileneimina (99 %, *Sigma-Aldrich*)
- N-metilpirrolidina (98 %, *Sigma-Aldrich*)

- N-metilpiperidina (99 %, *Sigma-Aldrich*)
- NaOH (98 %, *Scharlau*)
- n-heptano (99 %, *Sigma-Aldrich*)
- Piperidina (99 %, *Sigma-Aldrich*)
- Pirrolidina (99 %, *Sigma-Aldrich*)
- Sílice fumante (tamaño de partícula = 0,007 $\mu$ m, *Sigma-Aldrich*)
- Sílice coloidal Ludox AS-40 (40 %, *Sigma-Aldrich*)
- Sulfato de Aluminio  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  (*Panreac*)

## 3.2. Síntesis de los surfactantes bifuncionales

### 3.2.1. Síntesis del surfactante $C_6DC_1$

La molécula  $C_6DC_1$  se obtiene a partir de dos etapas de síntesis sucesivas. La primera conlleva una alquilación con una cadena de 6 átomos de carbono sobre uno de los nitrógenos de la molécula 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), mientras que la segunda también es una alquilación que tiene lugar sobre el otro átomo de nitrógeno, siendo el agente alquilante un metilo.

Para obtener la molécula  $C_6D$  se disuelven, en un matraz de vidrio de fondo redondo de 1L de capacidad, 0,1 moles de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano en 250 mL de acetonitrilo. A continuación, se añaden a esta disolución 0,1 moles de 1-bromohexano. La mezcla se mantiene durante toda la noche en agitación y reflujo a  $40^\circ C$ . El sólido monometilado se obtiene por precipitación con dietileter y posterior secado a  $50^\circ C$  y vacío. El rendimiento de la síntesis es del 99 %, siendo el peso molecular del producto de 277,24 g/mol. En la figura 3.1 se muestra el espectro de  $^1H$ -RMN de la molécula  $C_6D$ .

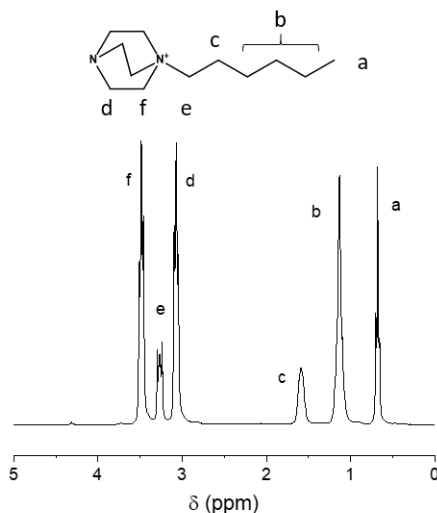


Figura 3.1: Espectro de  $^1H$ -RMN de la molécula  $C_6D$  en  $CDCl_3$ .

En un segundo paso, 0,1 moles del primer compuesto ( $C_6D$ ) se disuelven en 250 mL de etanol en un matraz de vidrio de fondo redondo de 500 mL y se añaden 0,12 moles de yodometano. La mezcla reactiva se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El producto final se obtiene por precipitación con dietileter

y posterior secado a  $50^{\circ}\text{C}$  y vacío. El rendimiento es del 99 %, siendo el peso molecular del producto  $C_6DC_1$  de 419,18 g/mol. En la figura 3.2 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la molécula  $C_6DC_1$ .

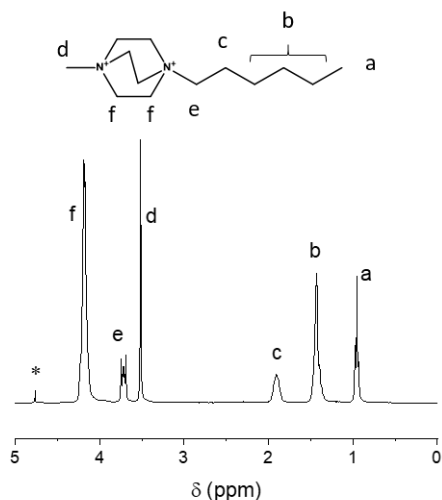


Figura 3.2: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la molécula  $C_6DC_1$  en  $D_2O$ .

### 3.2.2. Síntesis del surfactante $C_{12}DC_1$

La molécula  $C_{12}DC_1$  se obtiene a partir de dos etapas de síntesis sucesivas, la primera consta de una alquilación con una cadena de 12 átomos de carbono sobre uno de los nitrógenos de la molécula 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), mientras que la segunda también es una alquilación que tiene lugar sobre el otro átomo de nitrógeno, siendo el agente alquilante un metilo.

Para obtener la molécula  $C_{12}D$  se disuelven, en un matraz de vidrio de fondo redondo de 1L de capacidad, 0,1 moles de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano en 250 mL de acetonitrilo. A continuación, se añaden a esta disolución 0,1 moles de 1-bromododecano. La mezcla se mantiene durante toda la noche en agitación y reflujo a  $40^{\circ}\text{C}$ . El sólido monometilado se obtiene por precipitación con dietileter y posterior secado a  $50^{\circ}\text{C}$  y vacío. El rendimiento de la síntesis es del 99 %, siendo el peso molecular del producto de 361,40 g/mol. En la figura 3.3 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la molécula  $C_{12}D$ .



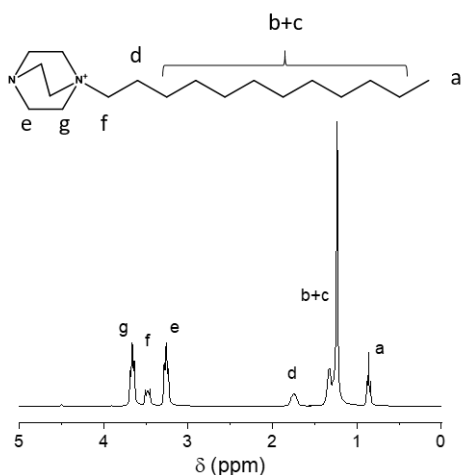


Figura 3.3: Espectro de  $^1H$ -RMN de la molécula  $C_{12}D$  en  $CDCl_3$ .

En un segundo paso, 0,1 moles del primer compuesto ( $C_{12}D$ ) se disuelven en 250 mL de etanol en un matraz de vidrio de fondo redondo de 500 mL y se añaden 0,12 moles de iodometano. La mezcla reactiva se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El producto final se obtiene por precipitación con dietileter y posterior secado a  $50^\circ C$  y vacío. El rendimiento es del 99 %, siendo el peso molecular del producto  $C_{12}DC_1$  de 503,34 g/mol. En la figura 3.4 se muestra el espectro de  $^1H$ -RMN de la molécula  $C_{12}DC_1$ .

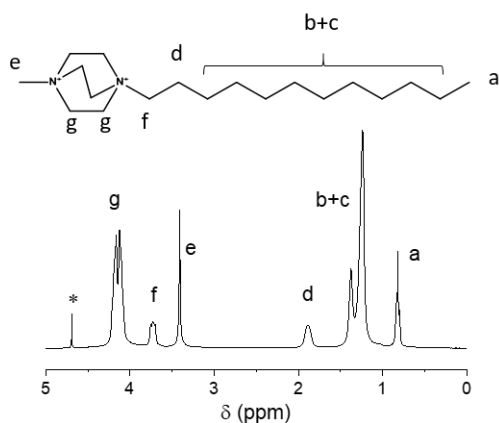


Figura 3.4: Espectro de  $^1H$ -RMN de la molécula  $C_{12}DC_1$  en  $D_2O$ .

### 3.2.3. Síntesis del surfactante $C_{16}DC_1$

La molécula  $C_{16}DC_1$  se obtiene a partir de dos etapas de síntesis sucesivas, la primera consta de una alquilación con una cadena de 16 átomos de carbono sobre uno de los nitrógenos de la molécula 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), mientras que la segunda también es una alquilación que tiene lugar sobre el otro átomo de nitrógeno, siendo el agente alquilante un metilo.

Para obtener la molécula  $C_{16}D$  se disuelven, en un matraz de vidrio de fondo redondo de 1L de capacidad, 0,1 moles de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano en 250 mL de acetonitrilo. A continuación, se añaden a esta disolución 0,1 moles de 1-bromohexadecano. La mezcla se mantiene durante toda la noche en agitación y reflujo a  $70^\circ C$ . El sólido monometilado se obtiene por precipitación con dietileter y posterior secado a  $50^\circ C$  y vacío. El rendimiento de la síntesis es del 99 %, siendo el peso molecular del producto de 417,51 g/mol. En la figura 3.5 se muestra el espectro de  $^1H$ -RMN de la molécula  $C_{16}D$ .

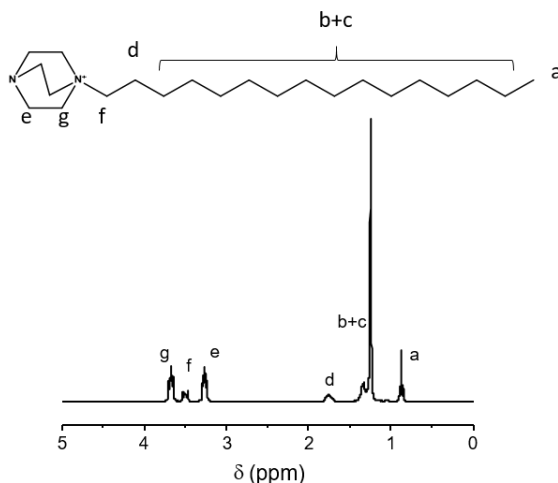


Figura 3.5: Espectro de  $^1H$ -RMN de la molécula  $C_{16}D$  en  $CDCl_3$ .

En un segundo paso, 0,1 moles del primer compuesto ( $C_{16}D$ ) se disuelven en 250 mL de etanol en un matraz de vidrio de fondo redondo de 500 mL y se añaden 0,12 moles de yodometano. La mezcla reactiva se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El producto final se obtiene por precipitación con dietileter y posterior secado a  $50^\circ C$  y vacío. El rendimiento es del 99 %, siendo el peso molecular del producto  $C_{16}DC_1$  de 559,45 g/mol. En la figura 3.6 se muestra el espectro de  $^1H$ -RMN de la molécula  $C_{16}DC_1$ .

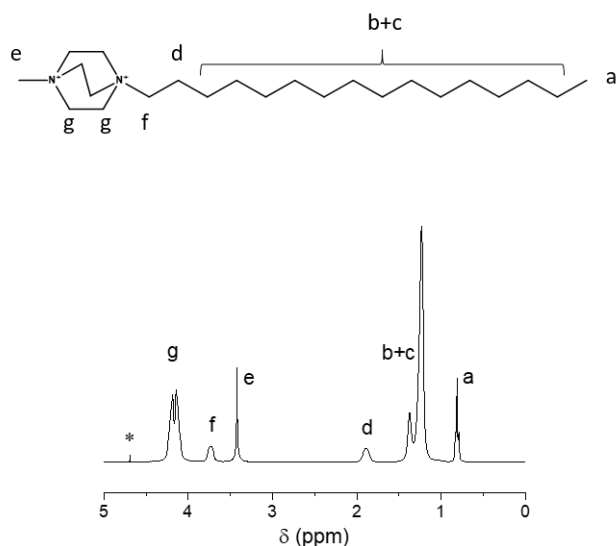


Figura 3.6: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la molécula  $\text{C}_{16}\text{DC}_1$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .

### 3.2.4. Síntesis del surfactante $\text{C}_{16}\text{MH}$

La molécula  $\text{C}_{16}\text{MH}$  se obtiene a partir de dos etapas de síntesis sucesivas, la primera consta de una metilación sobre el nitrógeno de la amina secundaria hexametileneimina (HMI), mientras que la segunda también es una alquilación que tiene lugar sobre el nitrógeno de la amina terciaria utilizando la molécula 1-bromohexadecano.

Para obtener la molécula N-metilhexametileneimina se disuelven, en un matraz de vidrio de fondo redondo de 250 mL de capacidad, 0,2 moles de hexametileneimina (HMI) y 0,4 moles de formaldehído. Mediante un embudo de presión compensada, y manteniendo la mezcla en agitación continua, se añaden 0,4 moles de ácido fórmico gota a gota. Tras la adición, el sistema se lleva a reflujo ( $100^\circ\text{C}$ ) durante 16 horas. Transcurrido el tiempo se enfría el sistema hasta temperatura ambiente y se adiciona una disolución preparada previamente de NaOH 8 M hasta  $\text{pH}=14$ . Tras la aparición de una doble fase, la parte orgánica se extrae 3 veces con 100 mL de cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), se lava con salmuera, se seca con  $\text{MgSO}_4$  y se filtra a gravedad con papel de filtro. La disolución final se concentra en el rotavapor hasta conseguir la amina terciaria N-metilhexametileneimina en forma líquida. El rendimiento de esta primera parte de la síntesis es del 96 %, siendo el peso molecular del producto de 113,20 g/mol. En la figura 3.7 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la molécula N-metilhexametileneimina.

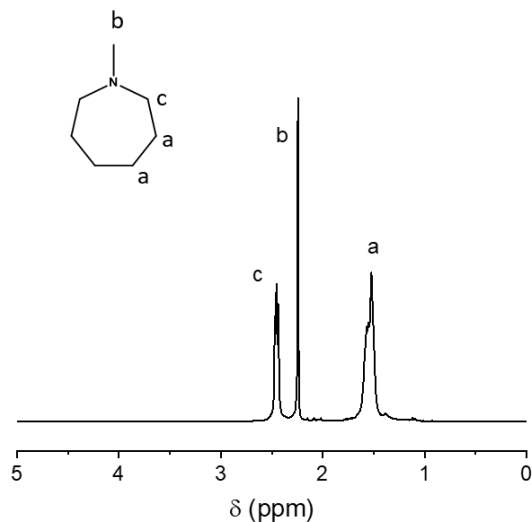


Figura 3.7: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la molécula N-metilhexametileimina en  $\text{CDCl}_3$ .

En un segundo paso, 0,05 moles de N-metilhexametileimina se disuelven en 150 ml de acetonitrilo en un matraz de vidrio de fondo redondo de 500 mL y se añaden 0,05 moles de 1-bromohexadecano. La mezcla reactiva se conecta a un sistema de reflujo y se deja bajo agitación continua a  $80^\circ\text{C}$  durante 16 horas. Tras completar la reacción, la disolución se enfría a temperatura ambiente, se concentra mediante el uso de un rotavapor y se añade dietiléter para favorecer la precipitación del producto formado. El sólido blanco obtenido se filtra a vacío utilizando una placa filtrante del número 3 y se lava posteriormente con más dietiléter. El producto final se seca a  $50^\circ\text{C}$  y vacío. El rendimiento es del 96 %, siendo el peso molecular del producto de 418,55 g/mol. En la figura 3.8 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la molécula  $\text{C}_{16}\text{MH}$ .

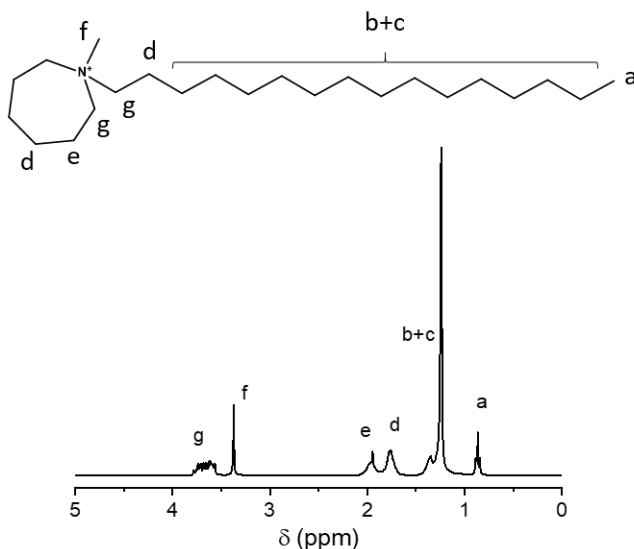


Figura 3.8: Espectro de  $^1H$ -RMN de la molécula  $C_{16}MH$  en  $CDCl_3$ .

### 3.2.5. Síntesis del surfactante $C_{16}MPy$

Para la síntesis de la molécula bromuro de hexadecilmetilpirrolidinio ( $C_{16}MPy$ ) se disuelven, en un matraz de vidrio de fondo redondo de 500 mL de capacidad, 150 mL de acetonitrilo, 0,05 moles de 1-Bromohexadecano y 0,06 moles de N-metilpirrolidina. El matraz se conecta a un sistema de reflujo y la mezcla reactiva se calienta a  $80^\circ C$  durante 16 horas bajo agitación continua. Transcurrido el tiempo establecido, la disolución se enfría a temperatura ambiente, se concentra mediante el uso de un rotavapor y se añade dietiléter para favorecer la precipitación del producto formado. El sólido blanco obtenido se filtra a vacío utilizando una placa filtrante del número 3 y se lava posteriormente con más dietiléter. El sólido obtenido se seca a  $50^\circ C$  y vacío. El rendimiento es del 95 %, siendo el peso molecular del producto de 390,48 g/mol. En la figura 3.9 se muestra el espectro de  $^1H$ -RMN de la molécula  $C_{16}MPy$ .

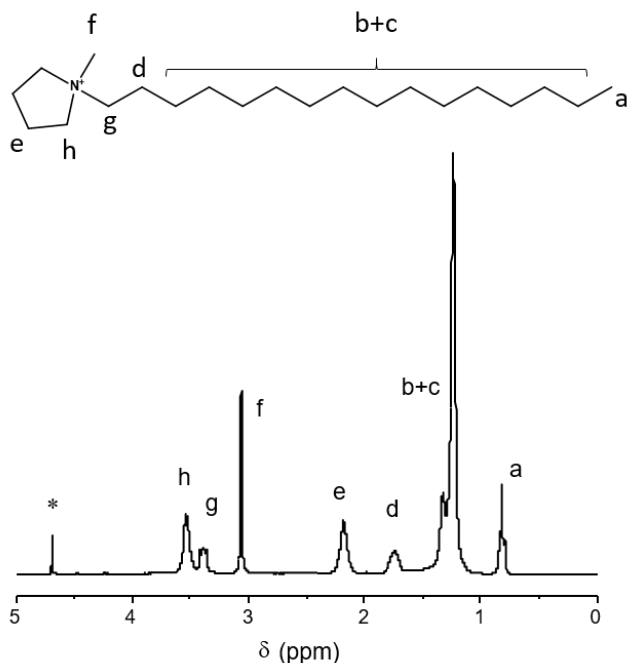


Figura 3.9: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la molécula  $C_{16}\text{MPy}$  en  $D_2O$

### 3.2.6. Síntesis del surfactante $C_{16}\text{MPip}$

Para la síntesis de la molécula bromuro de hexadecilmetilpiperidinio ( $C_{16}\text{MPip}$ ) se disuelven, en un matraz de vidrio de fondo redondo de 500 mL de capacidad, 150 mL de acetonitrilo, 0,05 moles de 1-Bromohexadecano y 0,06 moles de N-metilpiperidina. El matraz se conecta a un sistema de reflujo y la mezcla reactiva se calienta a  $80^\circ\text{C}$  durante 16 horas bajo agitación continua. Trascurrido el tiempo establecido, la disolución se enfría a temperatura ambiente, se concentra mediante el uso de un rotavapor y se añade dietiléter para favorecer la precipitación del producto formado. El sólido blanco obtenido se filtra a vacío utilizando una placa filtrante del número 3 y se lava posteriormente con más dietiléter. El sólido obtenido se seca a  $50^\circ\text{C}$  y vacío. El rendimiento es del 98%, siendo el peso molecular del producto de 404,51 g/mol. En la figura 3.10 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la molécula  $C_{16}\text{Mpip}$ .

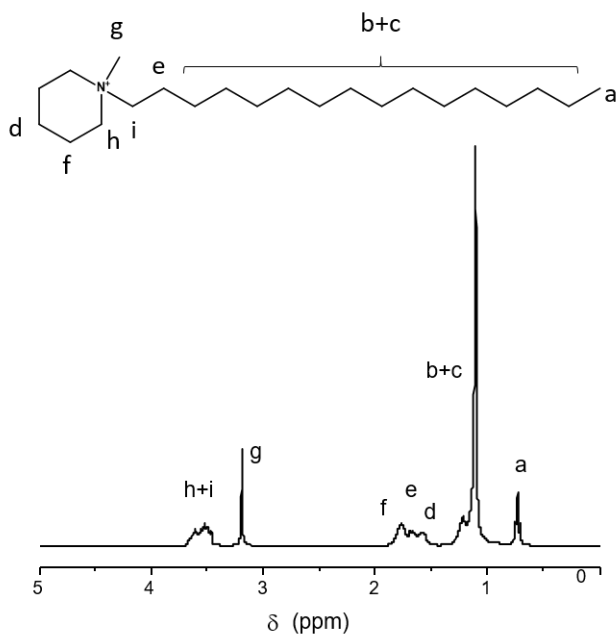


Figura 3.10: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la molécula  $C_{16}\text{MPip}$  en  $\text{CDCl}_3$ .

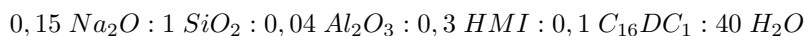
Para la obtención de los compuestos bromuro de hexilmetilpiperidinio ( $C_6\text{MPip}$ ), con una masa molecular de 264,25 g/mol, y bromuro de dodecilmetilpiperidinio ( $C_{12}\text{MPip}$ ), con una masa molecular de 348,41 g/mol, se sigue el mismo procedimiento de síntesis descrito que en el caso del  $C_{16}\text{MPip}$ .

### 3.3. Síntesis de las zeolitas

#### 3.3.1. Síntesis de la zeolita DS-ITQ-2

Todas las zeolitas DS-ITQ-2 que han sido objeto de estudio durante el presente capítulo se han preparado utilizando la misma metodología, pudiendo variar tanto el contenido de agentes directores de estructura como la naturaleza de los mismos.

Como ejemplo se muestra la preparación de la zeolita DS-ITQ-2 considerando la relación molar del gel:



Para ello, a 1,708 g de una disolución acuosa de NaOH (10 % en peso,  $4,27 \cdot 10^{-3}$  moles) preparada previamente, se le adicionan 12,821 g de agua ultrapura. A continuación se adicionan 0,138 g de aluminato sódico (58,9 %  $Al_2O_3$ , 37,8 %  $Na_2O$ , 2,4 %  $H_2O$ ) a la disolución anterior bajo agitación continua. Una vez la disolución del aluminato está completada, se añaden 1,119 g del tensioactivo  $C_{16}DC_1$  a la disolución y se continua agitando hasta que se disuelve completamente. Por último, se añaden 1,202g de sílice fumante (0,02 moles,  $0,007 \mu m$  de tamaño de partícula) seguidos de 0,595g de hexametileneimina (0,006 moles). La mezcla resultante se cubre para evitar la evaporación de la amina y se deja agitando vigorosamente 1 hora.

El gel obtenido se transfiere a un autoclave de acero de 35 mL con camisa de teflón y se calienta a  $150^\circ C$  manteniendo el sistema en agitación a 60 rpm durante 7 días. Transcurrido el tiempo establecido, el autoclave se enfría a temperatura ambiente y el sólido obtenido se recupera por filtración, se lava con agua destilada hasta  $pH < 9$  y por último se seca en estufa a  $100^\circ C$  durante toda la noche.

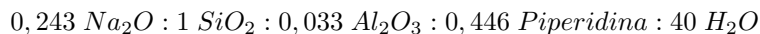
Para la obtención de la zeolita en su forma ácida, esta se calcina a  $560^\circ C$  durante 10 horas en un horno de calcinación con un flujo de aire de  $200 ml \cdot min^{-1}$  y una rampa de calentamiento de  $3^\circ C \cdot min^{-1}$ . La muestra calcinada se intercambia con una disolución 2,5 M de  $NH_4Cl$  durante 2 horas a  $80^\circ C$  en proporción 10 : 1 (líquido : sólido) para la eliminación de los cationes  $Na^+$ . Después de filtrar y lavar la zeolita intercambiada con agua destilada hasta ausencia de cloruros, se seca en estufa a  $100^\circ C$  y se vuelve a calcinar de igual forma en horno de flujo de aire a la temperatura de  $560^\circ C$  durante 8 horas.

#### 3.3.2. Síntesis de la zeolita ferrierita de referencia (R-FER)

La zeolita ferrierita de referencia (R-FER) se prepara siguiendo el procedimiento descrito por Beyer [1]. Para ello, se adicionan 8,795 g de agua ultrapura a 3,888 g de una disolución acuosa de NaOH (10 % en peso, 0,00972 moles) preparada previamente. A continuación se adicionan 3,005 g de sílice coloidal (Ludox AS-40, 0,02 moles) bajo



agitación continua, seguidos de 0,444 g de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  ( $6,67 \cdot 10^{-4}$  moles). Por último, se añaden 0,760 g de piperidina (0,0089 moles). El gel resultante, con la composición en relación molar:

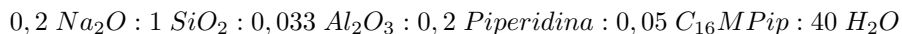


se agita a 450 rpm durante 4 horas a temperatura ambiente. Tras el periodo estipulado, el gel se transfiere a un autoclave de acero de 35 mL con camisa de teflón y se calienta a  $150^\circ C$  manteniendo el sistema en agitación a 60 rpm durante 5 días. Transcurrido el tiempo establecido, el autoclave se enfría a temperatura ambiente, el sólido obtenido se recupera por filtración y se lava con agua destilada hasta  $pH < 9$ . Por último, se seca en estufa a  $100^\circ C$  durante toda la noche.

Para la obtención de la zeolita en su forma ácida, esta se calcina a  $550^\circ C$  durante 10 horas en un horno de calcinación con un flujo de aire de  $200 ml \cdot min^{-1}$  y una rampa de calentamiento de  $3^\circ C \cdot min^{-1}$ . La muestra calcinada se intercambia con una disolución 2,5 M de  $NH_4Cl$  durante 2 horas a  $80^\circ C$  en proporción 10 : 1 (líquido : sólido) para la eliminación de los cationes  $Na^+$ . Después de filtrar y lavar la zeolita intercambiada con agua destilada hasta ausencia de cloruros, se seca en estufa a  $100^\circ C$  y se vuelve a calcinar también en horno de flujo a la temperatura de  $550^\circ C$  durante 8 horas.

### 3.3.3. Síntesis de la zeolita nano-Ferrierita (N-FER-150)

Como ejemplo ilustrativo se describe la preparación de la zeolita N-FER-150, siendo 150 la temperatura en  $^\circ C$  a la cual tiene lugar la síntesis del material. Para ello se añaden 9,429 g de agua ultrapura a 3,200 g de una disolución acuosa de NaOH (10 % en peso, 0,008 moles) preparada previamente. A continuación se adicionan 3,005 g de sílice coloidal (Ludox AS-40, 0,02 moles) bajo agitación continua seguidos por 0,405 g del surfactante  $C_{16}MPip$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  moles). Con el surfactante completamente disuelto, se procede a la adición de 0,444 g de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  ( $6,67 \cdot 10^{-4}$  moles). Por último, se añaden 0,341 g de piperidina (0,004 moles). El gel resultante, con la composición en relación molar:



se agita a 450 rpm durante 4 horas a temperatura ambiente. El gel obtenido se transfiere a un autoclave de acero de 35 mL con camisa de teflón y se calienta a  $150^\circ C$  manteniendo el sistema en agitación a 60 rpm durante 7 días. Transcurrido el tiempo establecido, el autoclave se enfría a temperatura ambiente y el sólido obtenido se recupera por filtración, se lava con agua destilada hasta  $pH < 9$  y por último se seca en estufa a  $100^\circ C$  durante toda la noche.

Para la obtención de la zeolita en su forma ácida, esta se calcina a  $550^\circ C$  durante 10 horas en un horno de calcinación con un flujo de aire de  $200 ml \cdot min^{-1}$  y una rampa de calentamiento de  $3^\circ C \cdot min^{-1}$ . La muestra calcinada se intercambia con una

disolución 2,5 M de  $NH_4Cl$  durante 2 horas a  $80^\circ C$  en proporción 10 : 1 (líquido : sólido) para la eliminación de los cationes  $Na^+$ . Después de filtrar y lavar la zeolita intercambiada con agua destilada hasta ausencia de cloruros, se seca en estufa a  $100^\circ C$  y se vuelve a calcinar también en horno de flujo a la temperatura de  $550^\circ C$  durante 8 horas.

## 3.4. Ensayos catalíticos

### 3.4.1. Alquilación de benceno con propileno

La reacción de alquilación de benceno con propileno se lleva a cabo en fase líquida a la temperatura de  $125^{\circ}\text{C}$ , a una presión de 3,5 MPa y a velocidades espaciales de 50 y  $100\text{ h}^{-1}$ . Para ello se utiliza un reactor continuo de lecho fijo de acero inoxidable, siendo la relación entre el benceno y el propileno en la mezcla reactiva de 3,5 (mol/mol). Las diferentes zeolitas se prensan, molturan y tamizan seleccionando un tamaño de partícula de 0,2 - 0,4 mm.

Los líquidos obtenidos se analizan mediante un cromatógrafo de gases (Varian-450) conectado en línea a la salida del reactor, equipado con una columna capilar de 30 metros (5% fenil/95% dimetilpolisiloxano) conectada a un detector de ionización de llama.

### 3.4.2. Producción de aromáticos a partir de biomasa

Los experimentos catalíticos se llevan a cabo en un reactor discontinuo de tanque agitado *Parr* comercial de alta presión con una capacidad de 50 mL. Los catalizadores (30 mg) son activados dentro del reactor bajo atmósfera de nitrógeno a la temperatura de  $300^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas. Después, se cargan 20,6 g de una disolución 0,5 M de dimetilfurano en heptano, ajustando la presión de reacción a 52 *bar* con etileno a  $240^{\circ}\text{C}$ . Las muestras se toman a las 3 y 20 horas de empezar la reacción y se analizan en un cromatógrafo de gases Varian CP-3800, equipado con una columna *Carbowax* de 30 m y un detector de ionización de llama, utilizando dodecano como patrón interno.

### 3.4.3. Isomerización de 1-buteno

Los experimentos catalíticos para la isomerización del 1-buteno a isobuteno se llevan a cabo en un reactor continuo de lecho fijo a presión atmosférica. Se utiliza una relación molar  $\text{N}_2/1\text{-buteno}$  de 3, una temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$  y una velocidad espacial (WHSV) de  $15\text{ h}^{-1}$ .

Las diferentes zeolitas se prensan, molturan y tamizan seleccionando un tamaño de partícula de 0,2 - 0,4 mm. Posteriormente se mezclan con carburo de silicio hasta un volumen de lecho constante de  $4,6\text{ cm}^3$ . Antes de empezar los test catalíticos, los catalizadores son activados *in situ* durante 5 h en aire a  $550^{\circ}\text{C}$  ( $400^{\circ}\text{C}$  en el caso de la zeolita parcialmente calcinada) y después bajo un flujo de nitrógeno seco a  $200^{\circ}\text{C}$ . La composición de la mezcla reactiva se determina mediante el análisis en línea utilizando un cromatógrafo de gases VARIAN equipado con dos FID conectados

a la salida de una columna CP- $Al_2O_3/Na_2SO_4$  y de una columna CP-Sil PONA. Tanto el cis-2-buteno como el trans-2-buteno no son considerados como productos para la determinación de la conversión del 1-buteno.

#### 3.4.4. Oligomerización de 1-penteno

Para llevar a cabo la reacción se utiliza un reactor de lecho fijo, con una alimentación compuesta por un 40 % de 1-penteno y un 60 % de heptano. La temperatura de trabajo es de  $200^\circ C$  a la presión de 40 bares (4 MPa). En estas condiciones de trabajo la reacción se produce en fase líquida. Las diferentes zeolitas se prensan, molturan y tamizan seleccionando un tamaño de partícula de 0,2 - 0,4 mm. Las velocidades espaciales utilizadas son de 7,7 y  $50 h^{-1}$ .

Para el cálculo de la selectividad, los productos se analizan mediante destilación simulada utilizando un cromatógrafo BRUKER 450GC con sistema de inyección “on column” y siguiendo el método ASTM-D2887. El cromatógrafo está equipado con una columna metálica Agilent J&W GC column CP Simdist CP7882 de 10 m de longitud y 0,53 mm de diámetro interno. Los puntos de corte de las diferentes fracciones son:

Nafta: hasta  $173,9^\circ C$

Diésel:  $173,9 - 391,1^\circ C$

Pesados:  $391,1 - 1000^\circ C$

## 3.5. Técnicas de caracterización

### 3.5.1. Difracción de Rayos X

Las zeolitas son materiales cristalinos, por lo que una de las técnicas esenciales para determinar su estructura es la Difracción de Rayos X en polvo. Cada estructura cristalina presenta un patrón de difracción de rayos X característico, lo que permite la correcta identificación de la fase cristalina analizada.

Cada una de las líneas obtenidas en el difractograma está relacionada con las distancias interplanares del cristal mediante la ecuación de Bragg (3.1):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de incidencia sobre la muestra [2].

Los difractogramas de rayos X de las muestras analizadas se obtuvieron en un difractómetro CUBIX Pro (Panalytical) a temperatura ambiente, utilizando radiación monocromática ( $K_{\alpha 1,2}$  del Cu, siendo  $\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$  y  $\lambda_2 = 1,5444 \text{ \AA}$ ), un paso de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) en un rango de  $2^\circ$  a  $40^\circ$  ( $2\theta$ ), con rendija variable, un voltaje de 45 kV y una intensidad de 40 mA.

### 3.5.2. Análisis térmico

El análisis térmico es un conjunto de técnicas aplicadas a una sustancia en la que se mide alguna de las propiedades físicas en función de la temperatura a la que es sometida. Entre las diferentes técnicas se citan dos, el análisis termogravimétrico (ATG) y el análisis térmico diferencial (ATD) [3].

En el análisis termogravimétrico (ATG) se registra la diferencia de masa de la muestra al ser sometida a un incremento lineal de temperatura con el tiempo bajo una atmósfera controlada, y se representa como porcentaje en masa frente a la temperatura.

En el análisis térmico diferencial (ATD) se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y una sustancia de referencia, y todo ello se representa frente a la temperatura de la muestra. Cuando se observan las representaciones, se pueden distinguir dos tipos de picos, los máximos son el resultado de procesos exotérmicos, mientras que los mínimos son el resultado de procesos endotérmicos.

Los análisis térmicos de las muestras se llevaron a cabo en un equipo Mettler

Toledo TGA/SDTA851e. Las medidas de las muestras, con un peso entre 5 y 10 mg, se realizaron en un intervalo de temperaturas entre 20 y 800°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min y bajo corriente de aire con un flujo de 20 ml/min.

### 3.5.3. Análisis Elemental (AE)

Esta técnica es utilizada para determinar el contenido de materia orgánica en los materiales. Con ella se obtiene el porcentaje en peso del carbono (C), nitrógeno (N), hidrógeno (H) y azufre (S) en el material, con lo que se pueden establecer las relaciones molares entre ellos. Los análisis se llevaron a cabo en un equipo Fisons EA1108 utilizando la sulfanilamida como referencia.

### 3.5.4. Análisis químico

Para la detreminación de la composición química de las muestras se utilizó la espectroscopía de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). Esta técnica es una de las más importantes y ampliamente utilizada para la determinación de la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Esto es debido a que las altas temperaturas a las cuales se excitan los átomos permiten obtener buenas intensidades de emisión incluso en pequeñas concentraciones de los elementos [4]. También permite el análisis simultaneo de varios elementos. En nuestro caso particular se ha utilizado un equipo Varian 710-ES.

Las muestras sólidas (30 mg aprox.) fueron disgregadas en 30 mL de una disolución de HNO<sub>3</sub> (65 %) : HF (40 %) : HCl (30 %) con proporciones volumétricas 1 : 1 : 3. El calibrado para cada analito se realizó mediante el uso de disoluciones patrón comerciales.

### 3.5.5. Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) permite determinar el entorno estructural del átomo que se analiza. Este átomo, el cual debe tener un momento magnético nuclear diferente a 0 ( $I \neq 0$ ), interacciona con un campo magnético externo ( $B_0$ ), produciendo un desdoblamiento de sus niveles energéticos. Cuando se interrumpe el campo magnético externo, los niveles de energía vuelven a su estado inicial produciendo una señal cuya frecuencia depende de la diferencia de energía entre estados. Estas señales dependen de la interacción con los núcleos cercanos, por lo que se producirán modificaciones en la forma y posición de las señales [5].

Cuando se aplica esta técnica sobre muestras líquidas, las señales que aparecen en los espectros son estrechas debido al rápido movimiento de las moléculas, ya que las

interacciones nucleares se promedian. En el caso de los espectros obtenidos con muestras sólidas, las señales obtenidas son anchas y conllevan una pérdida de resolución. Las interacciones que producen este ensanchamiento de las señales son las interacciones dipolares, las interacciones cuadrupolares y la anisotropía del desplazamiento químico [6–8].

Para minimizar los efectos de estas interacciones y obtener espectros con mayor resolución, se desarrollaron técnicas como por ejemplo el método MAS-NMR [9]. Esta técnica consiste en la rotación de la muestra a un ángulo “mágico” (Magic Angle Spinning) de  $54^{\circ}44'$  con respecto al campo externo. Otra técnica que se aplica para mejorar la relación señal/ruido de los espectros en los átomos poco abundantes es la técnica de polarización cruzada (CP), ya que permite la transferencia de magnetización de una especie más abundante, normalmente  $^1\text{H}$ , a una menos abundante.

Entre los átomos más importantes que se pueden estudiar por RMN en lo que se refiere a este trabajo de tesis son el  $^1\text{H}$ , el  $^{13}\text{C}$ , el  $^{27}\text{Al}$  y el  $^{29}\text{Si}$ . Así, el estudio por RMN de líquidos del  $^1\text{H}$  y del  $^{13}\text{C}$  se utilizará para caracterizar las moléculas utilizadas como agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) en la síntesis de los materiales zeolíticos.

Cuando se estudia el  $^{27}\text{Al}$  presente en las zeolitas mediante la RMN de sólidos, principalmente aparecen dos señales muy características, la primera en torno a los 50 ppm, producida por el aluminio que se encuentra en posiciones tetraédricas de la red cristalina, y la segunda en torno a los 0 ppm, producida por el aluminio en coordinación octaédrica, el cual estaría ocupando posiciones fuera de la red cristalina [10]. En cuanto al  $^{29}\text{Si}$ , existe una correlación entre el desplazamiento químico y el número de heteroátomos, como por ejemplo el Al, a los que está unido a través de átomos de oxígeno. Así pues, se podrán distinguir entre las diferentes especies  $\text{Si}(n\text{Al})$ , donde  $n$  es el número de átomos de aluminio a los que está unido, pudiendo variar entre 0 y 4.

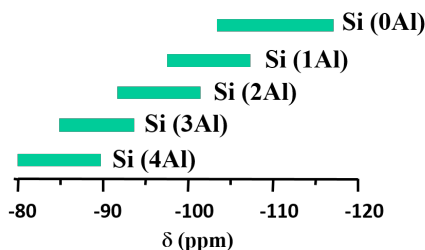


Figura 3.11: Desplazamientos químicos de las diferentes especies de  $\text{Si}(n\text{Al})$ .

Los espectros de RMN de líquidos del  $^1\text{H}$  y del  $^{13}\text{C}$  se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Avance-300 Ultrashield. Para ello se disolvieron las diferentes moléculas

Tabla 3.1: Condiciones de adquisición de espectros de RMN aplicado a sólidos de pulso simple.

Núcleo	I	Abundancia natural (%)	Frecuencia a $B_0 = 9,4T$ (MHz)	Referencia de $\delta$	Velocidad de giro (kHz)
$^1\text{H}$	1/2	99,985	400,0	$D_2O$	30
$^{13}\text{C}$	1/2	1,108	100,6	Adamantano	5
$^{29}\text{Si}$	1/2	4,7	79,5	TMS	5
$^{27}\text{Al}$	5/2	100	103,8	$AlNO_3 \cdot 9H_2O$	30

en los disolventes deuterados adecuados ( $D_2O$ ,  $MeOD$  o  $CDCl_3$  entre otros).

Para la obtención de los espectros de las muestras sólidas, las medidas se realizaron en un espectrómetro Bruker AV400.

### 3.5.6. Propiedades texturales

Las propiedades texturales de las zeolitas se determinan mediante la adsorción de gases, como el nitrógeno ( $N_2$ ) o el argón (Ar). Con esta técnica se puede obtener información sobre el área específica, el volumen de poro e incluso el diámetro de este último.

Para la determinación del área específica se utilizó el método BET (Brunauer-Emmet-Teller) [11] aplicando el criterio de Rouquerol [12]. Aunque el método BET está únicamente recomendado para sólidos no porosos, ofrece una idea aproximada de su valor real, por lo que sirve a modo comparativo entre diferentes muestras del mismo tipo de material. Para la determinación del volumen de microporo se utilizó el método *t*-plot [13–15].

La ecuación propuesta por Brunauer, Emmet y Teller se expresa de la siguiente forma:

$$n = \frac{n_m \cdot C_{BET} \cdot p}{p^0 - p \cdot \left[ 1 + (C_{BET} - 1) \cdot \left( \frac{p}{p^0} \right) \right]} \quad (3.2)$$

donde:

- $n$  es la cantidad de gas adsorbido.
- $n_m$  es la cantidad necesaria para completar la monocapa.



- $C_{BET}$  es una constante relacionada con el calor de adsorción de la primera capa.
- $p$  es la presión a la que se obtiene  $n$ .
- $p^0$  es la presión de saturación del gas a la temperatura de adsorción.

Al linealizar la ecuación (3.2), se obtiene:

$$\frac{p}{V \cdot (p^0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{V_m \cdot C_{BET}} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (3.3)$$

siendo:

- $V_m$  el Volumen adsorbido de monocapa

Ahora, si se compara con la ecuación de la recta  $y = i + mx$ , se tiene que:

$$y = \frac{P}{V \cdot (p^0 - p)} \quad (3.4)$$

$$x = \frac{p}{p^0} \quad (3.5)$$

$$i = \frac{1}{V_m \cdot C_{BET}} \quad (3.6)$$

$$m = \frac{C_{BET} - 1}{V_m \cdot C_{BET}} \quad (3.7)$$

de donde se obtiene:

$$C_{BET} = \frac{m}{i} + 1 \quad (3.8)$$

$$V_m = \frac{1}{m + i} \quad (3.9)$$

Por lo que resolviendo el sistema de ecuaciones se puede calcular la superficie BET tal y como se representa en la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{M} \quad (3.10)$$

siendo:

- $N_A$  el Número de Avogadro
- $A_m$  el área de cada molécula adsorbida ( $16,2 \text{ \AA}^2$  para el  $N_2$ )
- $M$  el volumen que ocupa un gas en condiciones ideales

Aunque este método BET es el que se utiliza normalmente para la determinación del área de las zeolitas, aparecen errores asociados a un  $C_{BET}$  negativo que puede darse cuando el rango de presiones  $p/p^0$  no es el adecuado. Rouquerol y colaboradores propusieron un criterio para poder corregir dichos errores. Así pues, se debe representar  $V \cdot (1 - p/p^0)$  de tal manera que  $C_{BET}$  siempre debe ser positivo y además el término  $V \cdot (1 - p/p^0)$  debe crecer con el aumento de  $p/p^0$  (figura 3.12).

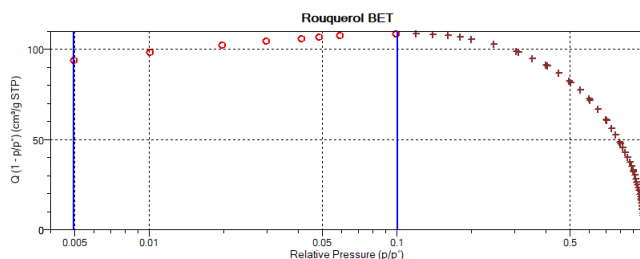


Figura 3.12: Representación del intervalo  $p/p^0$  según el criterio de Rouquerol. La imagen se ha obtenido utilizando el programa MicroActive, por lo que  $V$ , está representado como  $Q$  en el eje de ordenadas y  $p/p^0$  está en escala logarítmica.

Para la determinación del volumen de microporo se utiliza el método *t*-plot desarrollado por de Boer. El método representa el volumen adsorbido de nitrógeno frente al espesor medio de la monocapa ( $t$ ) en  $\text{\AA}$ . El valor se obtiene recurriendo a la ecuación de Harkins Jura (ecuación 3.11) [16].

$$t(\text{\AA}) = \left[ \frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{p}{p^0}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

Así, si se representa el volumen adsorbido frente a  $t$ , se obtiene una recta que corta el eje de ordenadas en el valor  $Y$ . Si ahora se multiplica este valor por el factor de densidad del  $N_2$  a la temperatura de adsorción ( $-196^\circ C$ ) que es  $0.0015468 \text{ cm}^3/g$ , se obtiene el volumen de microporo ( $V_{micro}$ ) tal y como se puede ver en la ecuación 3.12:

$$V_{micro}(\text{cm}^3/g) = 0,0015468 \cdot Y \quad (3.12)$$

Las isotermas de adsorción se obtuvieron en un equipo Micromeritics ASAP 2420 utilizando nitrógeno como adsorbato a una temperatura de  $-196^\circ C$  (77 k). Para ello se introdujeron 250 mg de muestra calcinada, tamizada (0,2-0,4 mm) y previamente sometida a un tratamiento de vacío y  $400^\circ C$  durante 24 horas antes de la medida.

### 3.5.7. Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) es una de las técnicas utilizadas para la caracterización de materiales zeolíticos.

Los espectros de infrarrojo tomados entre  $4000$  y  $1300 \text{ cm}^{-1}$  ofrecen diferente información dependiendo de la región que se esté analizando [17–19]. Así pues, se puede dividir el espectro en dos grandes regiones:  $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  y  $1700 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ .

A continuación se describen las bandas más características correspondientes a los hidroxilos superficiales, así como a la interacción de los mismos con moléculas sonda (piridina y dterbutilpiridina) que utilizaremos con el fin de determinar la acidez de los distintos hidroxilos de la zeolita.

#### Región $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$

- $3760 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ : Una banda centrada en torno a  $3746 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a los grupos silanoles terminales. Estos grupos OH presentan una acidez débil.
- $3680 - 3630 \text{ cm}^{-1}$ : La aparición de una pequeña banda en esta región está asociada a la presencia de especies OH unidas a aluminios extrarred.
- $3630 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ : Una banda ancha con un máximo en torno a  $3601 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a grupos hidroxilo puente (Si-OH-Al). Estos grupos hidroxilo presentan un carácter ácido fuerte.
- $3425 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ : Cuando se utiliza la dterbutilpiridina como molécula sonda, esta interacciona con los centros ácidos Brønsted superficiales dando lugar

a la especie diterbutilpiridinio, activa en el espectro de infrarrojo. La banda característica de esta molécula aparece en torno a  $3370\text{ cm}^{-1}$ . [20].

### Región $1700 - 1300\text{ cm}^{-1}$

- $1560 - 1520\text{ cm}^{-1}$ : Cuando se utiliza la piridina como molécula sonda y esta interacciona con un centro Brönsted, se produce una transferencia del protón del grupo hidroxilo puente a la molécula de piridina dando lugar a la formación del ión piridinio ( $PyH^+$ ). Esta especie ( $PyH^+$ ) es activa en el infrarrojo y da lugar a una banda con un máximo centrado en torno a  $1545\text{ cm}^{-1}$ .
- $1470 - 1440\text{ cm}^{-1}$ : Esta banda, centrada en torno a los  $1455\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a la interacción de la molécula de piridina con los centros Lewis de la zeolita. En este caso, la molécula piridina queda coordinada al centro ácido por la donación del par electrónico solitario del nitrógeno al átomo metálico.

Los espectros de infrarrojo se adquirieron en un espectrómetro Nicolet 710FTIR. Las muestras se prepararon en pastillas autoconsistentes de aproximadamente 10 mg de peso y un diámetro de 13 mm. Las muestras se trataron a  $400^\circ\text{C}$  y a un vacío de  $10^{-5}$  mbar durante toda la noche para eliminar cualquier resto de agua o moléculas orgánicas que haya en el sólido. Antes de introducir la molécula sonda se adquiere el primer espectro de IR, utilizándose como espectro base. A continuación la pastilla se expone a vapor de la molécula sonda a la presión de 6,5 mbar y a temperatura ambiente durante unos minutos. Seguidamente la pastilla es sometida a vacío y a una temperatura creciente de  $150^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$  tomando medidas en cada una de estas temperaturas. En el caso de la diterbutilpiridina, la única temperatura a la cual se tomó una medida, una vez adsorbida la molécula sonda, fue a  $150^\circ\text{C}$ . Todos los espectros obtenidos se normalizaron según el peso de la pastilla preparada, siendo el factor de corrección  $10/\text{peso}$  de la pastilla en mg.

## 3.5.8. Microscopía electrónica

En nuestro caso, la microscopía electrónica permite la determinación del tamaño, la morfología, la estructura y la composición de las muestras de zeolita sintetizadas y activadas.

### 3.5.8.1. Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión se basa en la formación de imágenes cuando un haz de electrones, lo suficientemente acelerado y modulado mediante unas lentes electromagnéticas, atraviesa la muestra debidamente emplazada. Tanto el espesor de la muestra como su composición atómica influirán en la cantidad de electrones que la atraviesan, siendo las muestras más delgadas y compuestas por átomos con un

menor peso atómico, las que dejarán pasar una mayor cantidad de electrones a través de ellas. Las imágenes obtenidas corresponden a la “sombra” del material, mostrándose en una amplia gama de grises. Los microscopios utilizados en esta técnica se conocen como TEM (Transmission Electron Microscope).

Para su visualización, las muestras de zeolita se prepararon suspendiendo una pequeña cantidad de material en una disolución de isopropanol. Las disoluciones se introdujeron en ultrasonidos durante aproximadamente 10 minutos o hasta que las muestras estuvieran completamente disgregadas. Una pequeña alícuota de dichas disoluciones se depositó sobre una rejilla de Cu de 300 mesh recubierta con una película de carbono y se dejó evaporar completamente el líquido antes de ser introducida en el microscopio.

Los microscopios utilizados para esta técnica fueron el *Philips CM10* y el *JEOL JEM-1010*.

### 3.5.8.2. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

El equipo de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) utilizado fue el *JEOL JEM 2100F*. Este equipo tiene un potencial de 200 kV de aceleración y está dotado con un cañón de electrones de emisión de campo (FEG). Dispone de una cámara CCD de alta resolución (2048 x 2048 pixels) de la marca *GATAN*, modelo *SC200* para la obtención de imágenes y el software *Digital Micrograph* para su control de adquisición y procesado. Además, el microscopio está equipado con la unidad STEM y los detectores de imagen de campo claro y de campo oscuro de alto ángulo (HAADF), que facilita la observación de contraste de fases con distinto número atómico. La caracterización química se completa con el detector de EDS X-Max 80 de Oxford Instruments, con una resolución de 127 eV y dotado para la ejecución de análisis elemental de áreas puntuales y distribución espacial de los elementos en la muestra (mapeo).

### 3.5.8.3. Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido se basa en la adquisición de imágenes de la superficie de la muestra seleccionada. El microscopio utilizado en esta técnica se conoce como SEM (Scanning Electron Microscope).

En la presente tesis se ha utilizado un equipo más avanzado de la misma técnica, el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM). Este instrumento, equipado con un cañón de emisión de electrones, nos permite una mayor resolución que un SEM convencional trabajando a muy bajos potenciales (0,02 - 5 kV), lo que permite minimizar el efecto de carga en muestras no conductoras y evitar daños en las muestras sensibles a los electrones.

El equipo utilizado para la adquisición de imágenes fue el *ZEISS ULTRA 55* que cuenta con los siguientes detectores:

- Detector de electrones secundarios *SE2*
- Detector de electrones secundarios *in lens*
- Detector de electrones retrodispersados *AsB*
- Detector de electrones retrodispersados *in lens EsB*
- Detector de energía dispersiva de Rayos X, *EDS*

Las muestras se prepararon mediante el pegado del polvo de los materiales a unos portamuestras cilíndricos utilizando cinta de doble cara. El exceso de muestra se retiró mediante una pera sopladora. En ningún caso se recubrieron con metales.

# Bibliografía

- [1] G. Pál-Borbély, H. K. Beyer, Y. Kiyozumi, and F. Mizukami. *Microporous and Mesoporous Materials*, 22(1):57 – 68, 1998.
- [2] V. Pecharsky and P. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer US, 2 edition, 2009.
- [3] M. Faraldos and C. Goberna. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. 2019.
- [4] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, and M.C.M. Gómez. *Principios de análisis instrumental*. McGraw-Hill, 2000.
- [5] N. E. Jacobsen. *NMR spectroscopy explained: simplified theory, applications and examples for organic chemistry and structural biology*. John Wiley & Sons, 2007.
- [6] M. Stocker. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 102, pages 141–189. Elsevier, 1996.
- [7] M. Hunger and E. Brunner. In *Characterization I*, pages 201–293. Springer, 2004.
- [8] M. J. Duer. *Introduction to solid-state NMR spectroscopy*. Blackwell Oxford, 2004.
- [9] E. R. Andrew, A. Bradbury, and R. G. Eades. *Nature*, 182(4650):1659–1659, 1958.
- [10] A. Omegna, M. Vasic, J. Anton van Bokhoven, G. Pirngruber, and R. Prins. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(2):447–452, 2004.
- [11] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2):309–319, 1938.
- [12] J. Rouquerol, P. Llewellyn, and F. Rouquerol. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 160:49–56, 2007.
- [13] J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, and Th. J. Osinga. *Journal of Colloid and Interface Science*, 21(4):405 – 414, 1966.

- [14] A. Galarneau, F. Villemot, J. Rodriguez, F. Fajula, and B. Coasne. *Langmuir*, 30(44):13266–13274, 2014.
- [15] B.C Lippens, B.G Linsen, and J.H.de Boer. *Journal of Catalysis*, 3(1):32 – 37, 1964.
- [16] W. D Harkins and G. Jura. *Journal of the American Chemical Society*, 66(8):1366–1373, 1944.
- [17] H. V. Thang, J. Vaculík, J. Přeč, M. Kubů, J. Čejka, P. Nachtigall, R. Bulánek, and L. Grajciar. *Microporous and Mesoporous Materials*, 282:121 – 132, 2019.
- [18] C. A. Emeis. *Journal of Catalysis*, 141(2):347–354, 1993.
- [19] L. Domokos, L. Lefferts, K. Seshan, and J. A. Lercher. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 162(1–2):147–157, 2000.
- [20] K. Góra-Marek, K. Tarach, and M. Choi. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(23):12266–12274, 2014.



# Capítulo 4

## Zeolita DS-ITQ-2

### 4.1. Introducción

La estructura MWW, de celda unidad hexagonal y con los parámetros que se muestran en la tabla 4.1, está compuesta por 72 átomos  $T$  y pertenece al grupo espacial  $P6/mmm$  [1, 2].

Tabla 4.1: Parámetros de la celda unidad.

$$\begin{array}{lll} a = 14,3900 \text{ \AA} & b = 14,3900 \text{ \AA} & c = 25,1980 \text{ \AA} \\ \alpha = 90,000^\circ & \beta = 90,000^\circ & \gamma = 120,000^\circ \end{array}$$

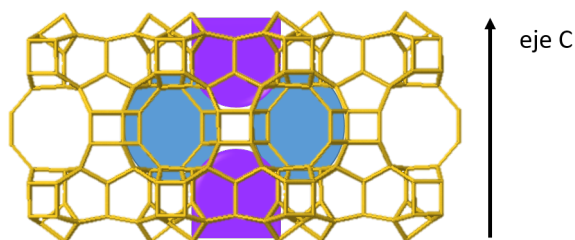


Figura 4.1: Lámina de la estructura MWW.

Cuando la celda unidad se expande a lo largo del plano  $a - b$  se forman las láminas características de esta estructura (figura 4.1). Estas láminas, con una altura en el eje

$c$  de 2,5 nm, contienen un sistema de canales sinusoidales intralaminares delimitados por anillos de 10 tetraedros con aperturas de poro de  $5,1 \times 4,1 \text{ \AA}$  (figura 4.2 izquierda). Además, en ambas caras de la lámina aparecen unas hemicavidades con aperturas de 12 tetraedros de  $7,1 \text{ \AA}$  de diámetro conocidas como “copas” y que están unidas por su base mediante un doble anillo de 6 tetraedros.

Cuando al menos dos de las láminas se apilan a lo largo del eje  $c$ , se forma una estructura tridimensional que da lugar a un nuevo sistema de canales y cavidades. El nuevo sistema de canales, en este caso interlaminar, es totalmente independiente del sistema de canales intralaminar y está delimitado por anillos de 10 tetraedros con aperturas de poro de  $5,5 \times 4,0 \text{ \AA}$  (figura 4.2), los cuales unen las supercavidades que se forman al enfrentar dos copas de láminas opuestas tal y como se muestra en la figura 4.3.

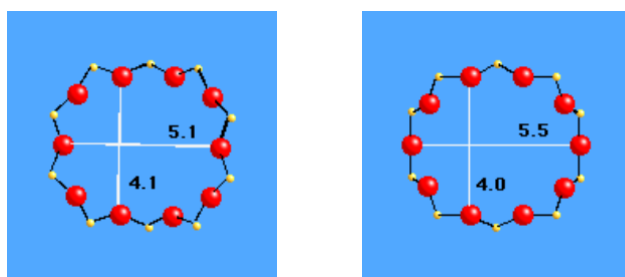


Figura 4.2: Dimensiones de las aperturas de poro intralaminares (izquierda) e interlaminares (derecha) medidas en  $\text{\AA}$ .

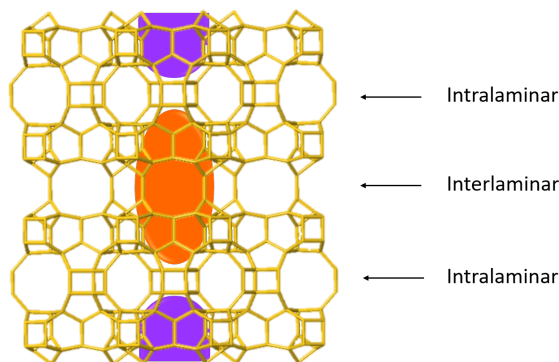


Figura 4.3: Estructura MWW tridimensional donde se señalan los canales intra- e interlaminares, las supercavidades y las “copas”.

El patrón de difracción de RX característico de la estructura MWW presenta cuatro reflexiones a ángulo bajo relacionadas con el apilamiento, distancia y orden entre

las láminas. En la figura 4.4 se muestran los difractogramas, entre  $4$  y  $12^\circ(2\theta)$  de tres de los materiales más importantes con estructura MWW: MCM-22, MCM-49 y MCM-56. En los difractogramas se señalan los picos correspondientes a las reflexiones más características. El pico (002) es consecuencia de la distancia interlamilar que hay entre las láminas en los materiales antes de ser calcinados. El pico (100) corresponde a la reflexión a lo largo del eje  $a$ . Por último, los picos (101) y (102) son las reflexiones interplanares. Cuando las láminas están apiladas de una manera ordenada, estos últimos picos aparecen bien definidos, pero cuando aumenta el desorden entre ellas, los picos tienden a coalescer en un único pico ancho [3].

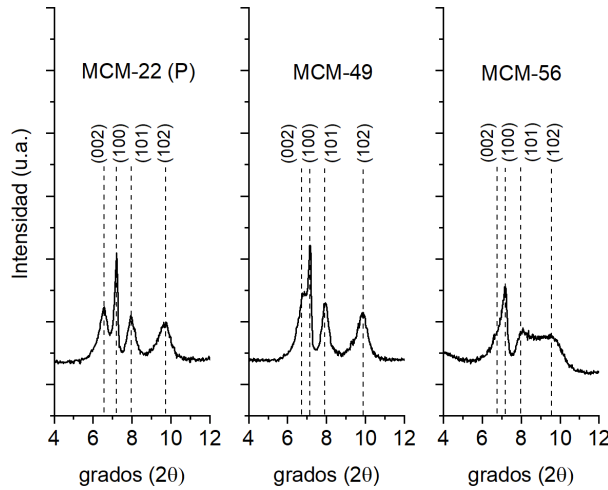


Figura 4.4: Difractogramas de RX de las zeolitas MCM-22(P), MCM-49 y MCM-56 donde se marcan las reflexiones más relevantes de la estructura MWW.

El primer material con estructura MWW que se conoce fue patentado en el año 1984 por Puppe y Weisser con el nombre de PSH-3 [4]. Este material se preparó con la molécula hexametileneimina (HMI) como agente director de estructura orgánico (ADEO). En 1987, Zones patentaba el material SSZ-25 con la misma estructura pero esta vez preparado con el catión orgánico trimetiladamantanamonio (TMAd) [5, 6]. En la figura 4.5 se pueden ver las representaciones de los agentes directores de estructura hexametileneimina (a) y trimetiladamantanamonio (b).

Posteriormente, en el año 1990, Rubin y Chu patentaron la zeolita MCM-22 utilizando hexametileneimina como agente director de estructura orgánico. La zeolita MCM-22 es posiblemente el material con mayor relevancia de todas las que presentan la estructura MWW. Debido a su complejidad en cuanto al doble sistema de canales independientes, a las supercavidades y a las “copas” de la superficie externa, no fue hasta el año 1994 cuando se pudo resolver su estructura [7–10].

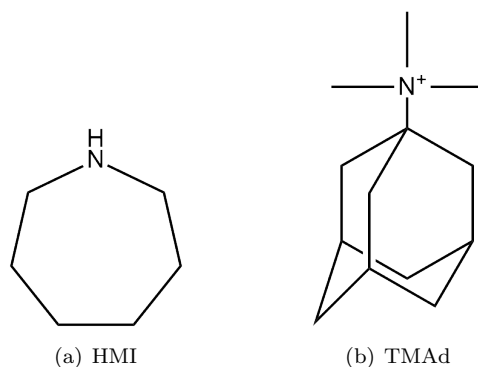


Figura 4.5: Agentes directores de estructura orgánicos: hexametileneimina (HMI) (a) y trimetiladamantanamonio (TMAd) (b).

En el caso de la MCM-22, al material obtenido tras el proceso de síntesis se le conoce como MCM-22(P) debido a que es un precursor laminar. Las láminas se apilan a lo largo del eje  $c$  y quedan unidas mediante puentes de hidrógeno de los silanoles enfrentados, quedando moléculas de *HMI* entre dichas láminas tal y como se representa en la figura 4.6. Cuando el material es calcinado, los silanoles que forman los puentes de hidrógeno condensan y se forma la estructura tridimensional conocida como MCM-22 (figura 4.3) [11].

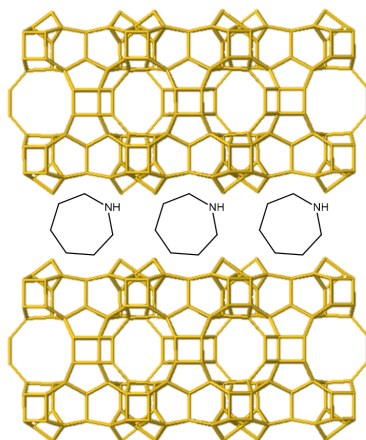


Figura 4.6: Representación del precursor laminar MCM-22(P).

La zeolita MCM-49 se obtiene directamente en su forma tridimensional utilizando también HMI como agente director de estructura. Esta zeolita se obtiene cuando la relación molar entre los agentes directores de estructura orgánicos y las cationes inorgánicas es menor de 2, además, el rango  $Si/Al$  en el que se obtiene también disminuye con respecto al de la zeolita MCM-22(P). Aunque el material MCM-49

presenta un patrón de difracción de RX muy similar a la zeolita MCM-22(P), se observan ligeras diferencias en el difractograma de RX y más específicamente en el pico (002). Este pico, desplazado a mayor ángulo  $2\theta$ , se muestra como un hombro del pico (100), lo que implica una distancia interlamilar  $0,6 \text{ \AA}$  menor que la distancia interlamilar en la zeolita MCM-22 [12]. Una vez calcinada la zeolita MCM-49, el material resultante es isoestructural a la zeolita MCM-22.

La zeolita MCM-56, patentada en el año 1994 [13], se obtuvo también utilizando la molécula HMI como agente director de estructura al igual que en el caso de la zeolita MCM-22(P). A diferencia de la zeolita MCM-22(P), la zeolita MCM-56 se obtiene en un rango más ajustado de composición y tiempo de cristalización, entre 34 y 48 horas frente a los 7 días de la zeolita MCM-22(P). En cuanto a la disposición de las láminas, los cristales presentan un apilamiento de estas a lo largo del eje  $c$  aunque de manera desordenada entre ellas. Este desorden interlamilar fue estudiado por Polozij y colaboradores mediante cálculos DFT (Density Functional Theory) llegando a la conclusión de que las láminas estaban “*sumergidas*” unas respecto a las otras. Como sumergidas se entiende a dos láminas donde los grupos silanoles de estas láminas adyacentes no están enfrentados creando puentes de hidrógeno, sino que dichos grupos están desplazados lateralmente respecto a la lámina opuesta y las interacciones débiles se forman entre los grupos silanoles de una lámina y los oxígenos de la estructura de la lámina enfrentada. Esta inmersión de unas láminas con respecto a las otras explica por qué el difractograma de RX de la zeolita MCM-56 presenta, por una parte, un pico ancho ascendente en el lugar del pico (002), y por otra, un solapamiento entre los picos (101) y (102) dando como resultado un único pico (figura 4.4).

Además de estas zeolitas tridimensionales más conocidas se han sintetizado una gran variedad de materiales, todos ellos con estructura MWW. Algunos de los ejemplos que se pueden encontrar en la literatura son la zeolita ERB-1 preparada con boro y utilizando piperidina como agente director de estructura [14, 15], el galosilicato Ga-MCM-22 [16], la zeolita ITQ-30 preparada con germanio [17], y las zeolitas Ti-MWW [18–21], B-Ti-MWW [22] y EMM-10 [23] entre muchas otras.

La presencia de hemicavidades en ambos lados de la lámina hace que la estructura MWW presenta un interés adicional en catálisis. Así, al presentar una apertura de 12 tetraedros en las hemicavidades o “copas”, es posible llevar a cabo reacciones en las que las moléculas más voluminosas pueden interaccionar fácilmente con los centros catalíticos situados en las copas abiertas a la superficie externa. Es por tanto muy importante desde el punto de vista catalítico maximizar el número de estas hemicavidades o “copas”. Con este fin, y aprovechando que en la zeolita MCM-22(P) las láminas no están unidas covalentemente, Roth y colaboradores describieron un método de hinchado del espacio interlamilar con el surfactante hexadeciltrimetilamonio (CTMA), seguido de un pilareado con  $\text{SiO}_2$ , obteniendo así la zeolita MCM-36 [24]. El resultado es una zeolita con un área BET en torno a los  $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  frente a los  $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  de la zeolita MCM-22, y una alta accesibilidad a los centros catalíticos situados en las hemicavidades. También siguiendo la misma línea, se han realizado estudios de intercalado de surfactantes (hinchado) con diferentes longitudes de cadena

de los surfactantes con el fin de obtener materiales con un espaciado entre láminas controlado [25–27].

Investigadores del Instituto de Tecnología Química desarrollaron un método para la obtención de un material con estructura MWW pero totalmente deslaminado, es decir, formado por láminas aisladas dando lugar a la primera zeolita 2D. Este material se obtuvo separando las láminas de la estructura MCM-22(P). Con hexametiltrimetilamonio y mediante un tratamiento con ultrasonidos, o mediante agitación vigorosa, se separaba las láminas formando un material zeolítico 2D (ITQ-2) [28–30]. El material ITQ-2 presentaba un área BET cercana a los  $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , de los cuales más de  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  correspondían a área superficial externa, lo que maximizaba el número de hemicavidades o “copas” expuestas en la cara externa del material.

Esta zeolita ITQ-2 se puede utilizar directamente como catalizador así como siemiente para la síntesis de la zeolita MCM-22 permitiendo modificar el mecanismo de cristalización de la zeolita, obteniendo una MCM-22 con menor longitud de cristal y menor número de láminas apiladas [31].

En el año 2011, Ogino y colaboradores desarrollaron una nueva metodología para la deslaminación de los precursores laminares tipo MCM-22(P) utilizando condiciones más suaves de pH. A diferencia de los procesos de hinchado y deslaminación para la obtención de la zeolita ITQ-2, en este proceso se utilizan mezclas de bromuro de cetiltrimetilamonio, cloruro y fluoruro de tetrabutilamonio e hidróxido de tetrapropilamonio para ajustar el pH de la disolución a un valor de 9 [32]. El mismo tratamiento se utilizó para la deslaminación de la zeolita SSZ-70 [33–36] preparada con aluminio o boro para la obtención de las zeolitas UCB-3 y UCB-4 respectivamente [35]. Nótese que en este caso se requirieron tres agentes orgánicos y la presencia de iones fluoruro.

Otra estrategia sintética llevada a cabo para aumentar la accesibilidad a los centros catalíticos fue la de reducir el tamaño de los cristales minimizando la longitud de los canales de 10 tetraedros mediante el uso de diferentes moléculas orgánicas. En este sentido, polímeros como el cloruro de polidialildimetilamonio [37], o el surfactante cloruro de dimetil-octadecil-(3-trimetoxisilpropil)amonio (TPOAC) han sido introducidos en el gel de síntesis para poder reducir el tamaño de los cristales en las tres direcciones espaciales. La molécula butilmetilhexametileneimina, sintetizada de manera racionalizada a partir de la molécula HMI, ha sido otro ADEO utilizado con el mismo fin [38].

Recientemente se ha descrito un material semejante a la ITQ-2 por síntesis directa utilizando el surfactante bifuncional *Ada-4-16* (figura 4.7) [39]. Para ello se basaron en trabajos previos para la síntesis de la zeolita chabazita (CHA) nanocristalina a partir de surfactantes dicuaternarios [40]. Aunque su objetivo real era la obtención de la zeolita chabazita de dimensiones nanocristalinas, la obtención de la estructura MWW no fue ninguna sorpresa debido a que la parte polar del surfactante es en realidad un adamantanamonio, utilizado en la síntesis de las zeolitas SSZ-25 e ITQ-1 (zeolita pura sílice isoestructural a la zeolita MCM-22 [41]), por lo que se ajusta

perfectamente a las hemicavidades, impidiendo el crecimiento del material en el eje *c*.

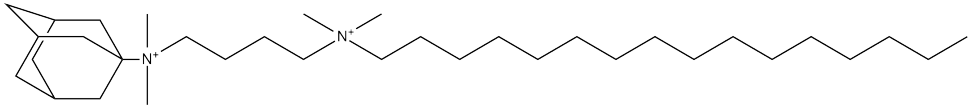
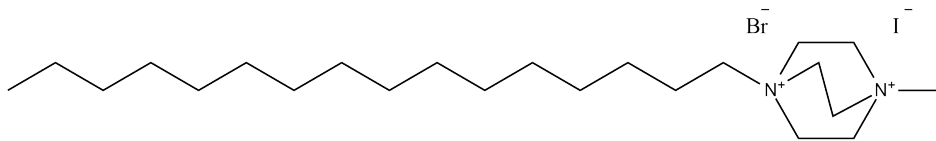
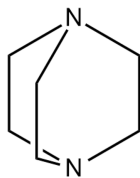


Figura 4.7: ADEO (Ada-4-16) utilizado en la síntesis de la zeolita MIT-1.

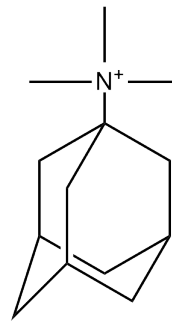
Paralela e independientemente a este trabajo, en el ITQ desarrollamos en los inicios de esta tesis doctoral una vía alternativa para la obtención de la fase MWW deslamada vía síntesis directa. Así pues utilizamos el surfactante dicatiónico  $C_{16}DC_1$  (figura 4.8a) basado en la molécula 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) (figura 4.8b) [42]. Se opta por este tipo de surfactante porque la parte polar (DABCO) tiene un volumen semejante al de la molécula trimetiladamantanamonio (figura 4.8c), con la que ya se ha descrito que se puede obtener la estructura MWW. El surfactante  $C_{16}DC_1$ , actuaría situando a la parte polar en el interior de las hemicavidades mientras que la cadena apolar quedaría fuera de la estructura cristalina impidiendo el apilamiento de las láminas. En nuestro trabajo se evitó la utilización del catión trimetiladamantanamonio como parte polar del surfactante pues supone una relación  $C/N$  total de 28, lo que lo haría completamente insoluble en medio acuoso.



(a)  $C_{16}DC_1$



(b) DABCO



(c) TMA<sup>+</sup>

Figura 4.8: Agentes directores de estructura: N-hexadecil-N'-metil-DABCO ( $C_{16}DC_1$ ), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) y trimetiladamantanamonio (TMA<sup>+</sup>).

Así pues, a lo largo del presente capítulo se presentará detalladamente este procedimiento de síntesis así como también un estudio de la optimización del gel de síntesis para la obtención mediante la síntesis directa de la zeolita deslaminada con estructura MWW (DS-ITQ-2). Durante el estudio se mostrará no solo la influencia de las relaciones  $HMI/Si$  y  $C_{16}DC_1/Si$  del gel de síntesis, sino también la influencia de la parte polar y apolar del tensioactivo sobre el material final obtenido. Por último, se evaluará la actividad catalítica de los materiales en las reacciones de obtención de p-xilenos a partir del 2,5-dimetilfurano y de obtención de cumeno mediante la alquilación de benceno con propileno.



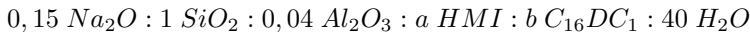
## 4.2. Estudio de síntesis y caracterización de los materiales con estructura MWW

### 4.2.1. Estudio de la concentración de la molécula HMI en el gel de síntesis

El agente director de estructura hexametileneimina (HMI) juega un papel esencial tanto en la formación de la estructura MWW como en la disposición de sus láminas unas respecto a otras [1]. Debemos por tanto controlar la concentración de este ADEO en el gel de síntesis, encontrando un óptimo entre el mínimo necesario para formar el material, y un máximo que favorecería la formación de la estructura apilada, sin alejarnos del objetivo de obtener un material con el mayor número de láminas aisladas posible.

Con el fin de obtener un material deslaminado, utilizando la molécula  $C_{16}DC1$  como surfactante, se estudió la influencia que ejerce la concentración de hexametileneimina en el gel de síntesis sobre el material final. Para ello se diseñaron una serie de experimentos donde se comparó el material sintetizado con la molécula HMI como único agente director de estructura orgánico ( $a = 0,5$  y  $b = 0$ ) con otros materiales obtenidos mediante la sustitución parcial de la molécula de HMI por la del surfactante  $C_{16}DC_1$  ( $a = 0,2-0,4$  y  $b = 0,1$ ).

Para la preparación de los geles se utilizó la relación molar descrita en el apartado 3.3.1:



Recuperados los materiales tras la síntesis hidrotérmal, se identificaron las fases mediante difracción de RX de polvo tal y como se muestra en la figura 4.9. El material obtenido con una relación  $HMI/Si$  igual a 0,2 es un sólido amorfo (difractograma d). Este resultado indica que el contenido del agente director de estructura en el gel de síntesis en las condiciones estudiadas no es suficiente para obtener la fase MWW. Cuando la relación  $HMI/Si$  fue igual o superior a 0,3 se obtuvo la fase deseada (MWW) tal y como muestran los difractogramas  $a$ ,  $b$  y  $c$  preparados con relaciones  $HMI/Si$  de 0,5, 0,4 y 0,3 respectivamente.

El análisis detallado de los difractogramas en la zona de ángulos bajos de las muestras obtenidas que presentan la fase cristalina MWW muestra ligeras diferencias entre los tres materiales. El primer pico, situado a  $6,6^\circ$  ( $2\theta$ ), muestra una mayor intensidad en el difractograma  $a$ . Este pico, asociado a la distancia interlaminar, aumenta en intensidad a medida que lo hace el número de láminas apiladas a lo largo del eje  $c$ , por lo que se deduce que el material preparado con una relación  $HMI/Si$  de 0,5 (difractograma  $a$ ), estará compuesto por cristales con un mayor número de láminas que los preparados con relación  $HMI/Si$  de 0,3 y 0,4. Comparando los difractogramas de los materiales anteriores con los obtenidos cuando se incorpora el tensioactivo (difrac-

togramas *b* y *c*), se puede observar como el preparado con una relación  $HMI/Si$  de 0,4 presenta una intensidad del pico (002) algo mayor que en el caso del material preparado con una relación  $HMI/Si$  de 0,3, indicando un mayor apilamiento de láminas por cristal.

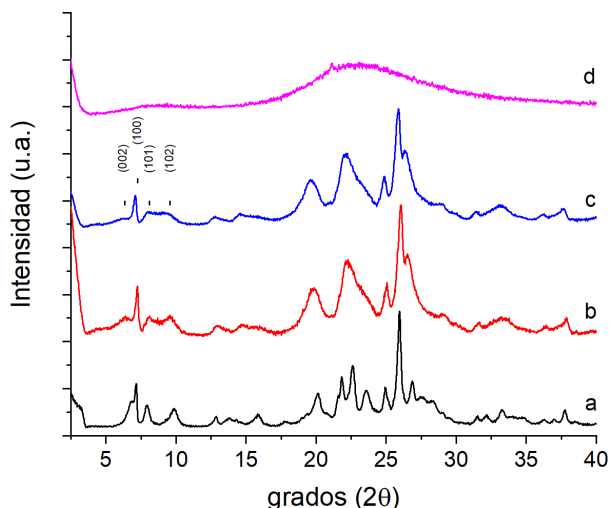


Figura 4.9: Difractogramas de Rayos X de las muestras obtenidas con una relación  $HMI/Si$  en el gel de síntesis de 0,5 (a), 0,4 (b), 0,3 (c) y 0,2 (d).

Los siguientes picos que muestran diferencias entre los difractogramas son el (101) y el (102) a  $8,0^\circ$  y  $9,9^\circ$  ( $2\theta$ ). Estos picos están asociados al ordenamiento de las láminas entre sí. El difractograma *a* muestra los picos (101) y (102) bien definidos, indicativo de un apilamiento de láminas de manera ordenada. El material preparado con una relación  $HMI/Si$  de 0,3 presenta un pico ancho fruto de la coalescencia entre los picos (101) y (102), lo que indica un mayor desorden de las láminas, asociado a su vez al menor apilamiento de estas a lo largo del eje *c*, tal y como se había observado en el pico (002). El material preparado con una relación  $HMI/Si$  de 0,4 presenta los picos (101) y (102) ligeramente más definidos que en el caso anterior, indicando un menor desorden entre las láminas.

Con el fin de obtener la forma ácida de las zeolitas, los materiales sintetizados se calcinaron a  $560^\circ\text{C}$  durante 10 horas, se intercambiaron con cloruro amónico y se calcinaron de nuevo a  $560^\circ\text{C}$  durante 8 horas. Las muestras resultantes mantenían la cristalinidad tal y como muestran los difractogramas de rayos X que aparecen en la figura 4.10. Se observa que el pico (002) presente en las muestras antes de calcinar (figura 4.9) deja de ser visible, desplazándose a mayores ángulos, concretamente a  $7,06^\circ$  ( $2\theta$ ), lo que hace que se solape con el pico (100), a  $7,2^\circ$  ( $2\theta$ ), mucho más intenso que el primero, como consecuencia de la desaparición del espacio interlaminaar al condensar los silanoles entre láminas.

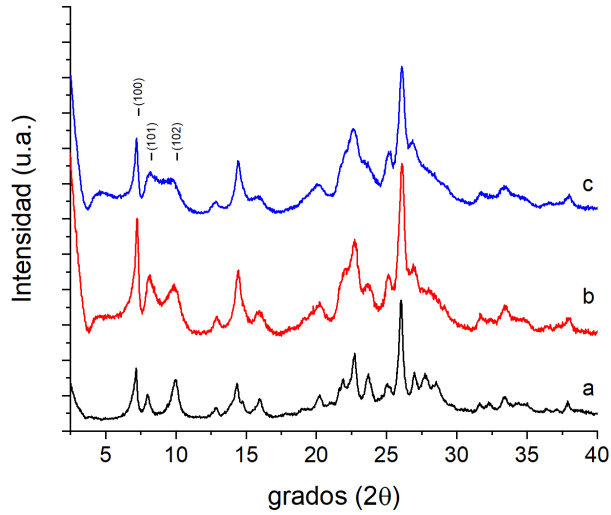


Figura 4.10: Difractogramas de Rayos X de las muestras en su forma ácida obtenidas con una relación  $HMI/Si$  en el gel de síntesis de 0,5 (a), 0,4 (b), y 0,3 (c).

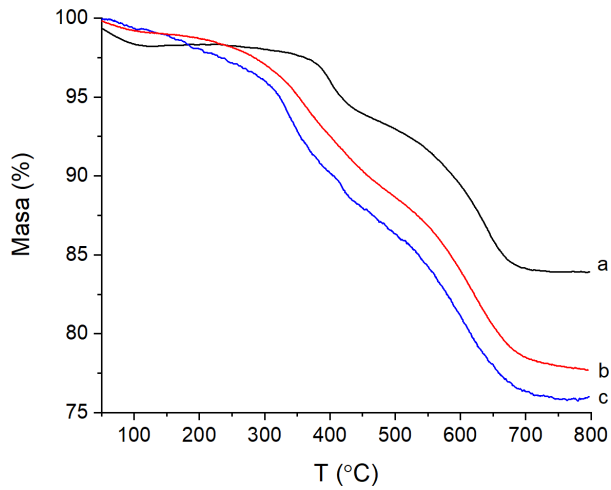


Figura 4.11: Termogramas de las muestras preparadas con una relación  $HMI/Si$  de 0,5 (a), 0,4 (b) y 0,3 (c).

Mediante las técnicas de termogravimetría y análisis elemental se determinaron tanto el contenido como la composición de la materia orgánica en los materiales sintetizados, permitiendo obtener la relación entre el agente director de estructura y el tensioactivo presentes en el material final. La figura 4.11 muestra como la zeolita

preparada con un mayor contenido en HMI ( $HMI/Si = 0,5$ ) y sin el surfactante (termograma *a*) presenta la menor pérdida de masa de todos los materiales comparados. Las muestras obtenidas mediante la combinación de la molécula HMI y el surfactante presentan pérdidas de masa superiores al 20 %, siendo la muestra preparada con una relación  $HMI/Si$  de 0,3 la que presenta una mayor pérdida de peso. Este hecho se relacionaría con que una menor presencia de la molécula de HMI favorecería una mayor incorporación del surfactante en la estructura, y por tanto con un mayor contenido de materia orgánica.

Al realizar la primera derivada de la curva de TG (ver figura 4.12), se observan diferencias en las temperaturas a las cuales tiene lugar una mayor pérdida de materia orgánica. En el caso de la zeolita preparada sin el tensioactivo (termograma *a*), las temperaturas a las cuales se aprecian estas pérdidas estarían en torno a los 400°C y 650°C. La sustitución parcial de la amina por el tensioactivo produce una disminución de la temperatura a la cual aparecen estas bandas.

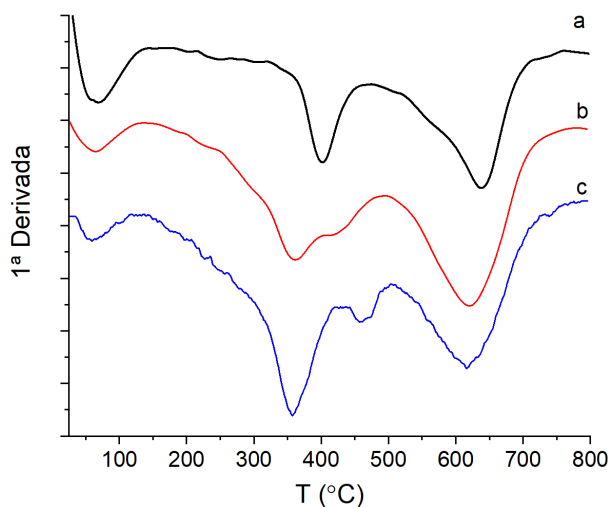


Figura 4.12: Primera derivada de la curva de los termogramas de las muestras preparadas con una relación  $HMI/Si$  de 0,5 (a), de 0,4 (b) y 0,3 (c).

La composición química de las tres muestras fue determinada mediante análisis ICP-AES y análisis elemental (ver tabla 4.2). La relación  $Si/Al$  en los tres materiales es similar, oscilando entre 11,6 y 12,2. En cuanto a la relación  $HMI/C_{16}DC_1$  final de los materiales preparados con el tensioactivo, el material preparado con una relación  $HMI/Si$  de 0,4 ( $HMI/C_{16}DC_1$  de 4), es de 4,4, mientras que en el material preparado con una relación  $HMI/Si$  de 0,3 ( $HMI/C_{16}DC_1$  de 3), es de 3,2. Estos valores indican una buena afinidad del tensioactivo en el material final, manteniéndose prácticamente invariable la relación molar inicial.

Tabla 4.2: Composición química y elemental de los materiales obtenidos con las diferentes relaciones  $HMI/Si$ .

	$Si/Al^a$	% Pérdida TG	%C	%N	C/N	HMI/Surf
<b>0,5</b>	12,2	15,2	11,1	2,1	6,1	—
<b>0,4</b>	12,4	22,2	15,2	2,3	7,6	4,4
<b>0,3</b>	11,6	23,8	19,5	2,8	8,1	3,2

<sup>a</sup>Valores obtenidos de las muestras en su forma ácida.

La estabilidad del tensioactivo durante la síntesis hidrotermal, a la temperatura de 150°C y durante un periodo de 7 días, se estudió mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^{13}C$  (ver figura 4.13). En la parte inferior de la figura se muestra el espectro de RMN de carbono del tensioactivo disuelto en  $D_2O$ . En la parte superior se representa el espectro de RMN de la molécula hexametileneimina dentro de la estructura de la zeolita sintetizada sin el tensioactivo. Este espectro presenta un desdoblamiento de las señales a 48 y 57 ppm correspondientes a los carbonos C-1, lo que indica una fuerte interacción entre la molécula y la zeolita [43]. Por último, el espectro central muestra la coexistencia de ambas moléculas orgánicas en la zeolita preparada con la HMI y el  $C_{16}DC_1$ , lo que corrobora tanto la presencia del surfactante en la zeolita como su estabilidad hidrotermal.

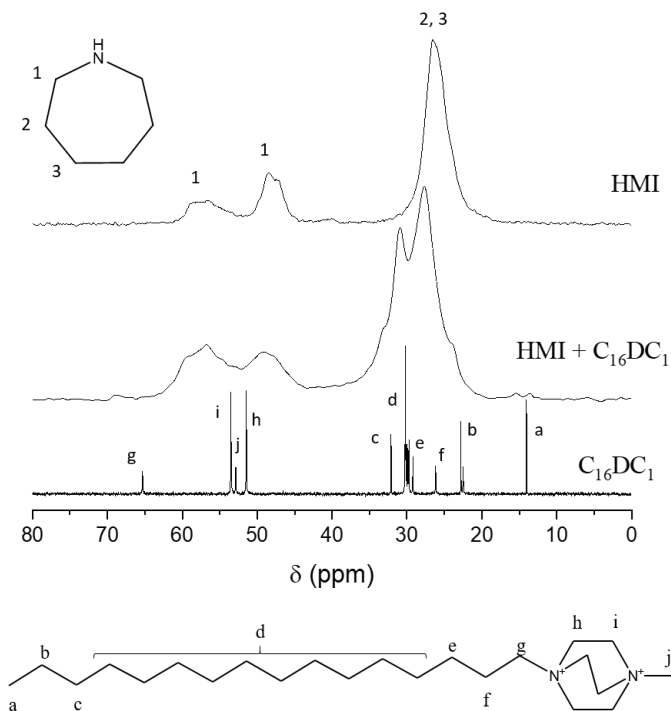


Figura 4.13: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  del surfactante disuelto en  $\text{D}_2\text{O}$  (abajo), de la hexametileneimina dentro de los cristales de la zeolita MCM-22 (arriba) y la coexistencia de ambos agentes directores de estructura en los cristales de la muestra con relación  $HMI/Si = 0,3$  y  $Surf/Si = 0,1$  (centro).

La coordinación del aluminio en las zeolitas que están siendo objeto de estudio en este apartado, se determinó mediante la técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ángulo mágico ( $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN). En la figura 4.14A se muestra como las zeolitas, donde todavía no se ha eliminado la materia orgánica de su interior muestran una única banda centrada en torno a 55 ppm, junto con un hombro en torno a 50 ppm. La señal más intensa que aparece en torno a 55 ppm corresponde a los átomos de aluminio en coordinación tetraédrica situados en las posiciones cristalográficas  $T_1$ ,  $T_3$ ,  $T_4$ ,  $T_5$  y  $T_8$ , mientras que el hombro que aparece en torno a 50 ppm corresponde al aluminio en coordinación tetraédrica en posiciones de red  $T_6$  y  $T_7$  [12, 44, 45].

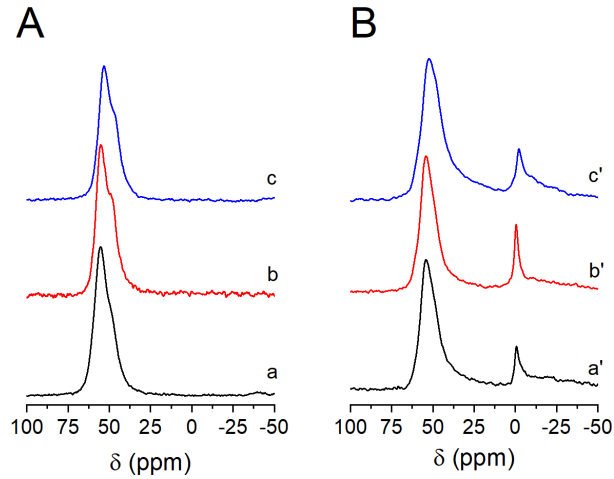


Figura 4.14: Espectros de RMN de aluminio de las muestras preparadas con relación  $HMI/Si$  de 0,5 (a), 0,4 (b) y 0,3 (c) antes (A) y después (B) de los procesos térmicos de calcinación-intercambio-calcinación.

La eliminación de la materia orgánica compuesta por los agentes directores de estructura HMI y  $C_{16}DC_1$ , así como también la eliminación de los cationes  $Na^+$  de los tres materiales, se llevó a cabo mediante los tratamientos de calcinación, intercambio y calcinación antes descritos, obteniendo los materiales en su forma ácida. Los espectros de  $^{27}Al$ -MAS-RMN de los materiales resultantes (figura 4.14B) presentan dos bandas más intensas, la primera en torno a 55 ppm, correspondiente al aluminio tetraédrico, y otra en torno a 0 ppm, indicativo de la presencia de aluminio en coordinación octaédrica. Los porcentajes de aluminio en cada una de las posiciones (tetraédrica y octaédrica) se detallan en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Porcentaje de aluminio tetraédrico y octaédrico de las muestras en su forma ácida.

$HMI/Si$	$Al_{tetra}(\%)$	$Al_{octa}(\%)$
<b>0,5</b>	75	25
<b>0,4</b>	73	27
<b>0,3</b>	73	27

Las propiedades ácidas de las zeolitas se determinaron mediante la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utilizando la piridina como molécula sonda. En la figura 4.15 se presenta la región de vibración  $OH$  en la zona  $3900 - 3400\text{ cm}^{-1}$ . En la figura A, se representan los espectros de las zeolitas

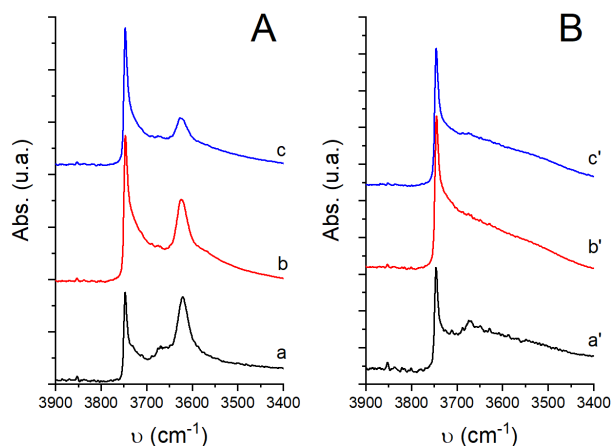


Figura 4.15: Espectros de IR en la región  $3900\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  de las muestras sometidas a  $400^\circ\text{C}$  y vacío (A) y después de adsorber la molécula de piridina a  $150^\circ\text{C}$  y vacío (B) de las muestras ácidas preparadas con las relaciones  $HMI/Si$  de 0,5 (a), 0,4 (b) y 0,3 (c).

ácidas tras un tratamiento a  $400^\circ\text{C}$  y vacío, observándose dos bandas más intensas. La primera de estas bandas, con un máximo de intensidad a  $3746\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a la presencia de silanoles terminales situados en el exterior del cristal. El material preparado sin el tensioactivo es el que presenta una menor intensidad de esta banda, lo que se relacionaría con una menor superficie externa producida por un mayor apilamiento de las láminas. La segunda banda, con un máximo de intensidad a  $3620\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración  $OH$  de los hidroxilos puente más ácidos. Esta banda alcanza un máximo de intensidad en el material preparado sin el tensioactivo. En los materiales donde se ha utilizado una relación surfactante/Si ( $Surf/Si$ ) de 0,1, la banda disminuye hasta alcanzar un mínimo cuando la relación  $HMI/Si$  es de 0,3. En la figura B se presentan los espectros obtenidos después de adsorber la piridina a temperatura ambiente y desorberla a la temperatura de  $150^\circ\text{C}$  y vacío. La desaparición de la banda a  $3620\text{ cm}^{-1}$  en el espectro IR indica que todos los grupos hidroxilo puente son accesibles a esta molécula básica e interaccionan con la piridina protonándola tal y como se verá en la zona del espectro IR asociado a la piridina.

En la figura 4.16 se muestran los espectros de infrarrojo obtenidos tras desorber la piridina a  $150^\circ\text{C}$  en la región  $1700\text{ - }1400\text{ cm}^{-1}$  de las muestras preparadas con una relación  $HMI/Si$  de 0,5, 0,4 y 0,3. Los tres espectros de infrarrojo presentan una banda a  $1545\text{ cm}^{-1}$  la cual está relacionada con la presencia del ión piridinio debido a la protonación de la piridina con un centro ácido Brönsted. Los tres espectros también presentan una banda a  $1455\text{ cm}^{-1}$  producida por la coordinación de la piridina con centros ácidos Lewis.



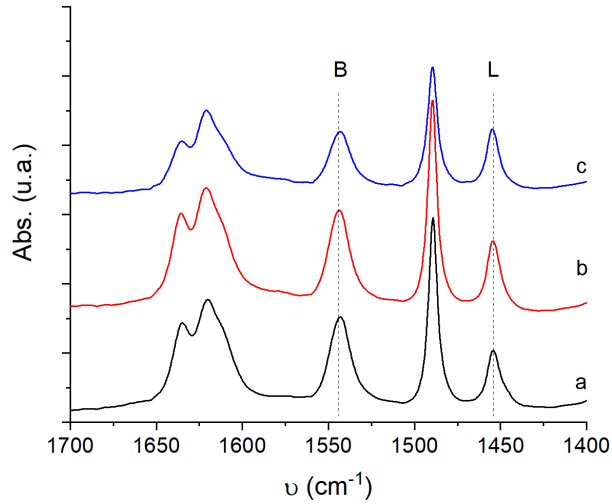


Figura 4.16: Espectros de IR en la región  $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  de las muestras preparadas con una relación  $HMI/Si$  de 0,5 (a), 0,4 (b) y 0,3 (c) tras la adsorción de la piridina y posterior desorción a  $150^{\circ}\text{C}$ .

Los valores de acidez Brönsted y Lewis obtenidos para las tres muestras en estudio a las temperaturas de desorción de  $150^{\circ}\text{C}$ ,  $250^{\circ}\text{C}$  y  $350^{\circ}\text{C}$  se muestran en la tabla 4.4. El material preparado sin el tensioactivo y con una relación  $HMI/Si$  de 0,5 es el que presenta los mayores valores de acidez Brönsted en todo el rango de temperaturas. Un mayor apilamiento de las láminas, que implica un mayor volumen microporoso total, estabiliza más fuertemente la molécula de piridina. Consecuentemente, en los materiales obtenidos con el tensioactivo, al aumentar el grado de deslaminaación se obtienen valores de acidez Brönsted menores. En cuanto a los valores de acidez Lewis obtenidos se observa la tendencia contraria, siendo el material con la relación  $HMI/Si$  de 0,3 el que presenta los mayores valores en todo el rango de temperaturas.

Tabla 4.4: Valores de acidez Brönsted y Lewis a  $150^{\circ}\text{C}$ ,  $250^{\circ}\text{C}$  y  $350^{\circ}\text{C}$  de las zeolitas en su forma ácida sintetizadas con diferente relación  $HMI/Si$ .

$HMI/Si$	Acidez Brönsted (u.a. $\times 10^3$ )			Acidez Lewis (u.a. $\times 10^3$ )		
	$150^{\circ}\text{C}$	$250^{\circ}\text{C}$	$350^{\circ}\text{C}$	$150^{\circ}\text{C}$	$250^{\circ}\text{C}$	$350^{\circ}\text{C}$
<b>0,5</b>	267	236	170	178	151	143
<b>0,4</b>	247	213	160	183	147	137
<b>0,3</b>	187	150	110	218	160	150

En la figura 4.17 se muestran las isothermas obtenidas tras la adsorción de nitrógeno a la temperatura de  $-196^{\circ}\text{C}$ . La muestra preparada con la relación  $HMI/Si = 0,5$  y sin la incorporación del tensioactivo es la que presenta una isoterma más plana (isoterma *a*) indicativo de una menor área externa, siendo esta del tipo I, típica de los materiales microporosos. Las isothermas de las dos muestras obtenidas con el surfactante presentan tendencias muy similares, siendo la preparada con una relación  $HMI/Si$  de 0,3 la que se sitúa ligeramente por encima de la muestra preparada con una relación  $HMI/Si$  de 0,4, adsorbiendo mayores cantidades de nitrógeno a lo largo del todo el rango de presiones parciales. La mayor diferencia se aprecia a presiones parciales cercanas a la unidad, donde el volumen adsorbido para  $HMI/Si = 0,3$  (isoterma *c*) es mucho mayor que el volumen adsorbido para  $HMI/Si = 0,4$  (isoterma *b*). En las muestras delaminadas aumentaría el número de cristales compuestos por un menor número de láminas, lo que daría lugar a una mayor superficie externa junto a un mayor desordenamiento de los cristales, dando como consecuencia un aumento en el número de espacios intercristalinos.

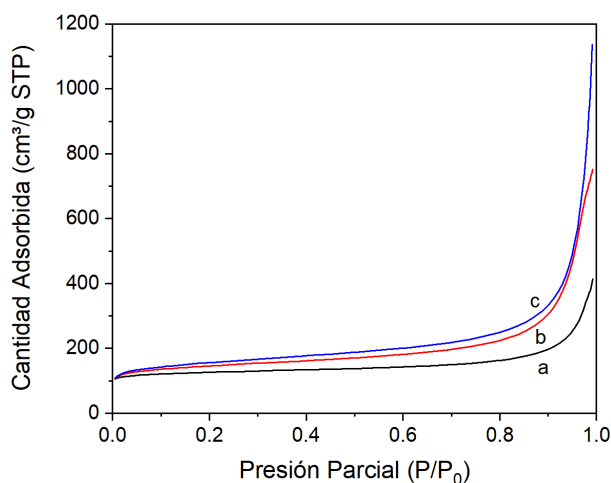


Figura 4.17: Isothermas obtenidas tras la adsorción de  $N_2$  a  $-196^{\circ}\text{C}$  de las zeolitas en su forma ácida preparadas con una relación  $HMI/Si$  de 0,5 (a), 0,4 (b) y de 0,3 (c).

En la tabla 4.5 se detallan los valores obtenidos del análisis de las isothermas mostradas en la figura 4.17. El material preparado con una relación  $HMI/Si$  de 0,5 presenta los valores de área BET y externa más bajos de toda la serie con 488 y  $81\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  respectivamente. En cuanto al volumen de microporo, el valor obtenido es de  $0,161\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ , superior al de los otros dos materiales. La disminución en la relación  $HMI/Si$ , junto con la incorporación del tensioactivo, supone el aumento del área externa hasta los 176 y  $214\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  en las zeolitas preparadas con una relación  $HMI/Si$  de 0,4 y 0,3 respectivamente. Este aumento del área externa se debe a un mayor grado de delaminación del material, lo que conlleva una disminución del volumen de microporo hasta los  $0,15\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ . En cuanto al volumen total, la zeolita preparada con una

relación  $HMI/Si$  de 0,3 y una relación  $C_{16}DC_1/Si$  de 0,1 presenta un valor de 1,758  $cm^3 \cdot g^{-1}$ , el más alto de toda la serie. Este valor se debe a la disposición aleatoria de las láminas, lo que genera un gran número de espacios intercristalinos.

Tabla 4.5: Propiedades texturales de los materiales en su forma ácida con diferente relación  $HMI/Si$ .

$HMI/Si$	Área <sub>BET</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Área <sub>micro</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Área <sub>ext</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>Tot</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>micro</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>Meso</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
<b>0,5</b>	488	407	81	0,641	0,161	0,155
<b>0,4</b>	538	362	176	1,164	0,151	0,361
<b>0,3</b>	567	353	214	1,758	0,152	0,364

La morfología de los materiales en su forma ácida se observó utilizando un microscopio electrónico de transmisión (TEM), con el que se obtuvieron las imágenes de la figura 4.18.

En las imágenes presentadas se muestran dos morfologías diferentes. La primera de ellas (imagen *a*) muestra unos cristales hexagonales dispuestos todos ellos paralelamente al plano de la imagen. Estos cristales, correspondientes a la muestra preparada con la relación  $HMI/Si = 0,5$ , presentan un cierto grado de uniformidad. Una morfología diferente se puede observar en las imágenes *b* y *c* en las que la deslaminación parcial, conseguida mediante la introducción del surfactante y la reducción de la relación  $HMI/Si$ , favorece el desorden de las láminas. En estos dos materiales las láminas se disponen en un entramado de cristales propiciando la aparición de un espacio intercristalino que explicaría los volúmenes de nitrógeno adsorbidos a presiones parciales altas. Además, esta disposición aleatoria permite observar mejor el espesor de los cristales a lo largo del eje *c*. Se aprecia un mayor desorden de las láminas en la zeolita preparada con la menor relación  $HMI/Si$  (0,3) explicando de esta manera las propiedades texturales anteriormente analizadas.

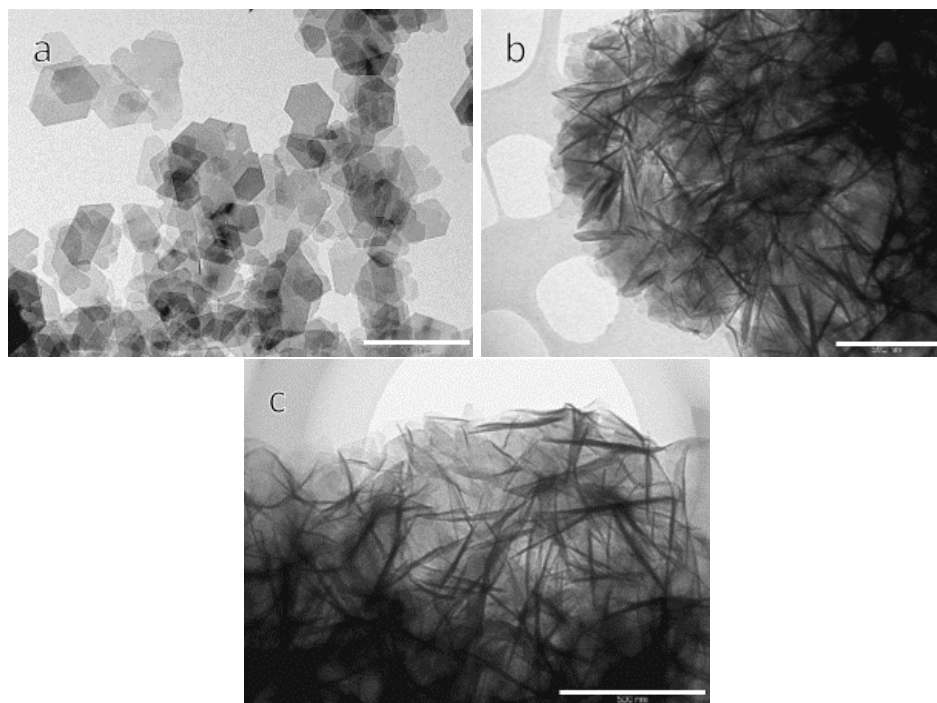


Figura 4.18: Imágenes TEM de las muestras preparadas con relaciones  $HMI/Si$  de 0,5 (a), 0,4 (b) y 0,3 (c) en su forma ácida. Barra de escala de 500 nm.

En conclusión, a lo largo de este apartado se ha podido comprobar la importancia tanto de la relación  $HMI/Si$  como de la incorporación del tensioactivo  $C_{16}DC_1$  en el gel de síntesis sobre las propiedades fisicoquímicas de la estructura zeolítica MWW. Nuestro objetivo inicial de minimizar el tamaño de los cristales a lo largo del eje  $c$ , disminuyendo el número de láminas apiladas y por consiguiente, maximizando el número de hemicavidades expuestas, se ha conseguido. Así, mediante la sustitución parcial del ADEO HMI por el surfactante se han obtenido materiales con una notable deslaminación vía síntesis directa, siendo el material preparado con la relación  $HMI/Si$  de 0,3 y  $Surf/Si$  de 0,1 el que ha resultado con una mayor área externa.

### 4.2.2. Estudio de la influencia de la parte polar del surfactante

Como ya hemos adelantado en el apartado anterior, la introducción del surfactante en el gel de síntesis juega un papel esencial en la obtención del material deslaminado evitando el apilamiento de las láminas a lo largo del eje *c*. Si la parte polar del surfactante no interacciona lo suficientemente fuerte con la zeolita, este será substituido por la hexametileneimina dando lugar a cristales con un gran número de láminas apiladas.

Tal y como hemos visto en la introducción de este capítulo, es posible sintetizar la estructura MWW con un amplio abanico de ADEOs, por lo que es posible introducir alguna de estas moléculas como parte polar del surfactante obteniendo de esta manera un surfactante con mayor fuerza de interacción con la red de la zeolita.

Para llevar a cabo este estudio utilizaremos la molécula HMI para formar el surfactante  $C_{16}MH$  y la molécula DABCO para sintetizar los surfactantes monoalquilado  $C_{16}D$  y dialquilado  $C_{16}DC_1$ . De esta manera podremos estudiar el efecto que ejerce sobre la obtención del material laminado tanto la molécula que conforma la parte polar del tensioactivo como el número de cargas de esta.

Los materiales obtenidos con cada uno de los tensioactivos se prepararon siguiendo la descripción experimental detallada en el apartado 3.3.1, siendo la composición general de los geles:

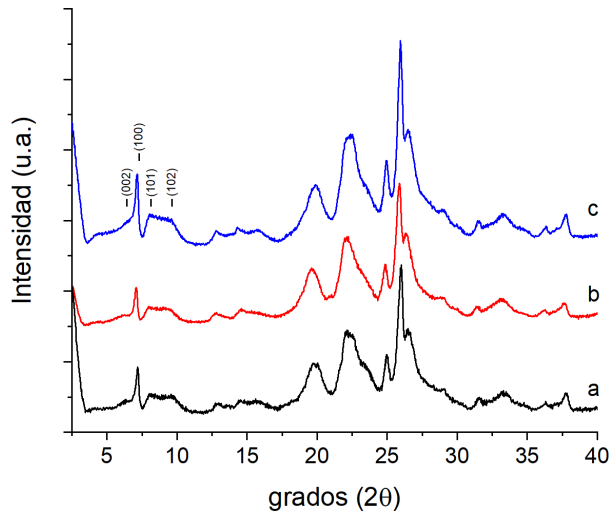
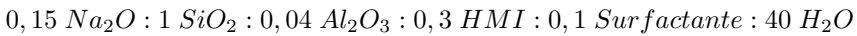


Figura 4.19: Difractogramas de RX de las muestras obtenidas empleando los surfactantes  $C_{16}DC_1$  (a),  $C_{16}D$  (b) y  $C_{16}MH$  (c).

En la figura 4.19 se representan los difractogramas de rayos X de los materiales preparados con los diferentes tensioactivos ( $C_{16}MH$ ,  $C_{16}DC_1$  y  $C_{16}D$ ). Como se puede apreciar, la única fase cristalina presente en los difractogramas es la MWW, lo que indica que ninguno de los tres surfactantes inhibe la formación de la fase deseada. Los difractogramas de los tres materiales son casi idénticos siendo el pico (002), correspondiente a la difracción producida por el apilamiento de las láminas, prácticamente inapreciable, es decir, los materiales presentan *a priori* un alto grado de deslaminación. Además, los picos (101) y (102) a  $8,0^\circ$  y  $9,9^\circ$  ( $2\theta$ ) respectivamente, se solapan dando como resultado un único pico, lo que indica un alto desorden de las láminas.

En la figura 4.20 se presentan los difractogramas de RX de las muestras después de los procesos de calcinación a  $560^\circ\text{C}$  durante 10 horas, intercambio con cloruro amónico y posterior calcinación a  $560^\circ\text{C}$  durante 8 horas. En ella se aprecia como los tres materiales preservan la fase cristalina MWW indicando una buena estabilidad térmica. Además, el pico (002) deja de ser visible debido a un desplazamiento a mayores ángulos solapando con el pico (100).

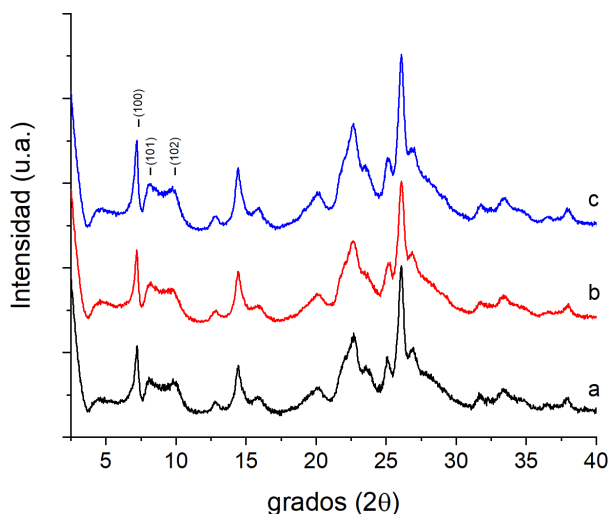


Figura 4.20: Difractogramas de RX de las muestras en su forma ácida obtenidas empleando los surfactantes  $C_{16}DC_1$  (a),  $C_{16}D$  (b) y  $C_{16}MH$  (c).

A partir de los análisis termogravimétrico y elemental se determinaron las temperaturas a las cuales se tiene una mayor pérdida de peso así como también el contenido total de materia orgánica, pudiendo obtener la relación  $HMI/Surf$  en las muestras sintetizadas. En la figura 4.21 se representan los termogramas de las tres muestras preparadas con los tensioactivos  $C_{16}DC_1$ ,  $C_{16}D$  y  $C_{16}MH$ , siendo las zeolitas obtenidas con los surfactantes  $C_{16}DC_1$  y  $C_{16}D$  las que presentan una mayor pérdida de peso.

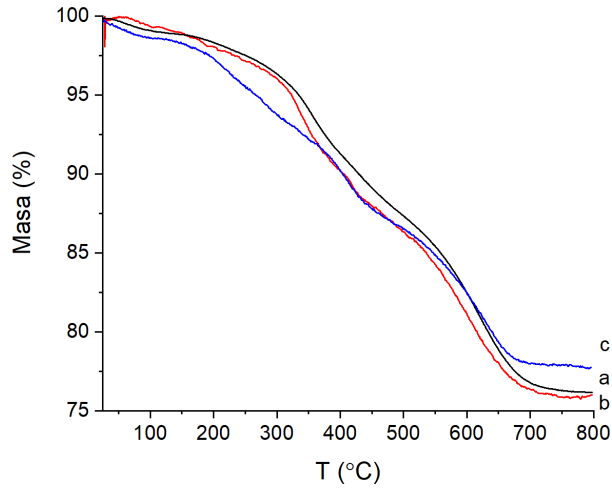


Figura 4.21: Termogramas de las muestras preparadas con los tensioactivos  $C_{16}DC_1$  (a),  $C_{16}D$  (b) y  $C_{16}MH$  (c).

En la tabla 4.6 se muestra la composición química y elemental de las zeolitas en estudio. La relación  $HMI/Surf$  varía de una relación en el gel inicial de 3 hasta una relación entre 3,2 y 3,6 en los materiales finales, indicativo de una buena afinidad de los 3 tensioactivos por la estructura MWW. Si comparamos las relaciones  $HMI/Surf$  obtenidas en el material sintetizado al utilizar cada uno de los surfactantes, se observa como los materiales preparados con los surfactantes  $C_{16}DC_1$  y  $C_{16}D$  presentan una menor relación que la obtenida en el material preparado con el surfactante  $C_{16}MH$ . Aunque esta variación podría indicar una mejor interacción de la parte polar de los surfactantes obtenidos con el DABCO, no es suficiente para concluir lo anterior definitivamente.

Tabla 4.6: Composición química y elemental de los materiales obtenidos utilizando los surfactantes con diferentes partes polares.

	Si/Al <sup>a</sup>	% Pérdida TG	%C	%N	C/N	HMI/Surf
$C_{16}MH$	11,1	21,7	14,4	1,7	9,7	3,6
$C_{16}D$	11,1	23,4	18,1	2,6	8,1	3,2
$C_{16}DC_1$	11,6	23,8	19,5	2,8	8,1	3,2

<sup>a</sup>Valores obtenidos de las muestras ácidas.

Se estudió la coordinación del aluminio de las zeolitas en su forma ácida mediante la resonancia magnética nuclear de aluminio ( $^{27}Al$ -MAS-RMN). Como se muestra en la figura 4.22, los tres espectros de los materiales presentan una banda ancha con un máximo centrado en torno a 55 ppm indicando la presencia de aluminio en

coordinación tetraédrica. Esta banda, mucho más intensa que la centrada en torno a 0 ppm, correspondiente a especies aluminio en coordinación octaédrica, denota una buena estabilidad del aluminio en la red cristalina. El porcentaje de aluminio tetraédrico oscila entre el 73 y el 76 %, indicativo de que la estabilidad en los tres materiales es similar (tabla 4.7).

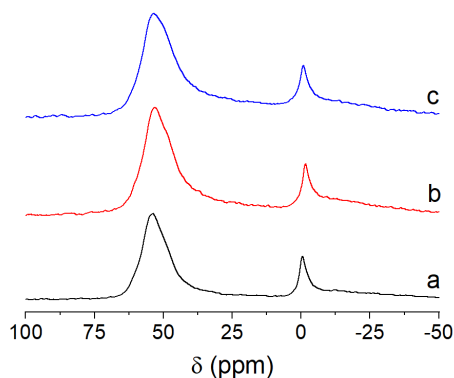


Figura 4.22: Espectros de RMN de aluminio de las muestras después de los procesos de calcinación-intercambio-calcinación de las zeolitas preparadas con los tensioactivos  $C_{16}DC_1$  (a),  $C_{16}D$  (b) y  $C_{16}MH$  (c).

Tabla 4.7: Porcentajes de aluminio en las posiciones tetraédrica y octaédrica de las muestras en forma ácida.

<i>Surfactante</i>	$Al_{tetra}$	$Al_{octa}$
$C_{16}MH$	76 %	24 %
$C_{16}D$	74 %	26 %
$C_{16}DC_1$	73 %	27 %

Las propiedades ácidas de los materiales se determinaron mediante la espectroscopía de infrarrojo utilizando la piridina como molécula sonda. En la figura 4.23, se muestra la región del espectro IR entre  $3900$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$  (zona de tensión del enlace OH). En la figura *A* aparecen los espectros de los materiales en su forma ácida tras el pretratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$  y vacío. La banda situada aproximadamente a  $3746\text{ cm}^{-1}$ , asignada a grupos silanoles terminales en la superficie externa del cristal, es ligeramente más intensa en los materiales obtenidos con los tensioactivos  $C_{16}DC_1$  y  $C_{16}MH$  que con el obtenido con el tensioactivo  $C_{16}D$ . Esto sugiere que los materiales con la mayor intensidad de banda presentan una mayor superficie externa que el



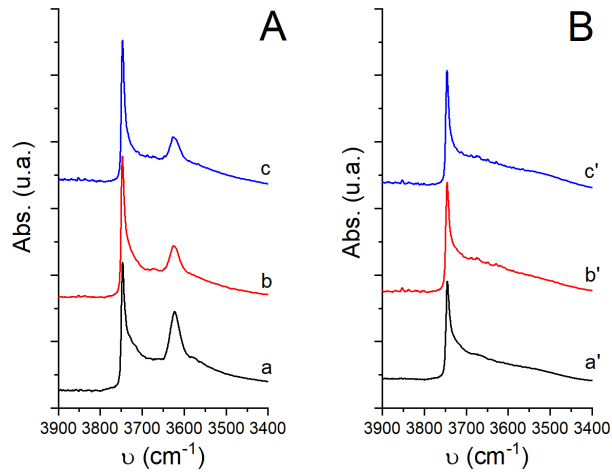


Figura 4.23: Espectros de IR en la región  $3900\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  de las muestras sometidas a  $400^{\circ}\text{C}$  y vacío (A) y después de adsorber y desorber la molécula de piridina a  $150^{\circ}\text{C}$  y vacío (B) de las muestras ácidas preparadas con los surfactantes  $C_{16}DC_1$  (a),  $C_{16}D$  (b) y  $C_{16}MH$  (c).

obtenido utilizando el tensioactivo  $C_{16}D$ . En cuanto a la banda situada en torno a los  $3620\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de los grupos hidroxilo puente, la tendencia observada es la contraria, es decir, el material preparado con el tensioactivo  $C_{16}D$  es el que presenta una mayor intensidad de banda. Estos dos hechos parecen indicar que la zeolita preparada con el surfactante  $C_{16}D$  está compuesto por cristales con un mayor número de láminas apiladas a lo largo del eje  $c$  que los otros dos materiales. La figura B, donde se presentan los espectros adquiridos después de adsorber la molécula de piridina y desorberla a vacío a la temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ , muestra la desaparición de la banda a  $3620\text{ cm}^{-1}$ , indicativo de que todos los centros ácidos tipo Brønsted son accesibles a la molécula sonda y lo suficientemente fuertes como para retenerla a dicha temperatura.

En la figura 4.24 se representan los espectros de infrarrojo tras desorber la piridina a  $150^{\circ}\text{C}$  de las muestras en su forma ácida preparadas con cada uno de los tres tensioactivos en estudio. En la tabla 4.8 se presentan los valores de acidez Brønsted y Lewis a las temperaturas de desorción de  $150^{\circ}\text{C}$ ,  $250^{\circ}\text{C}$  y  $350^{\circ}\text{C}$ . Estos valores se han obtenido tras analizar las bandas a  $1545\text{ cm}^{-1}$ , asociadas a la presencia del ión piridinio en los centros ácidos Brønsted, y a  $1455\text{ cm}^{-1}$ , asociadas a la coordinación de la piridina con los centros ácidos Lewis.

Los tres materiales presentan valores de acidez Brønsted parecidos. Si se calcula la relación entre la acidez Brønsted a  $350^{\circ}\text{C}$  y a  $150^{\circ}\text{C}$  ( $B_{350}/B_{150}$ ), los valores obtenidos son de 0,59, 0,66 y 0,68 para los materiales preparados con los surfactantes

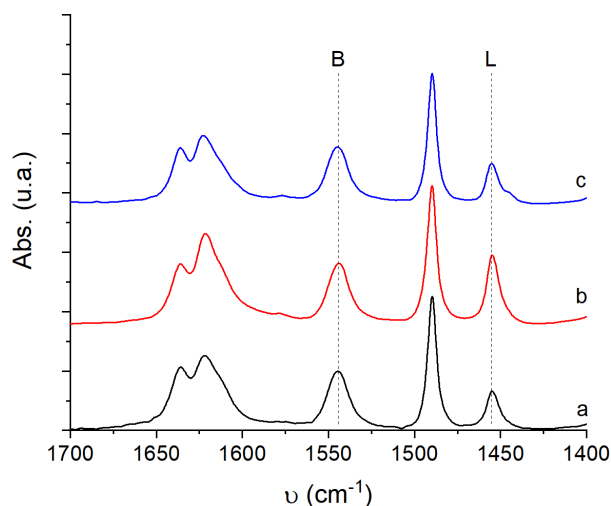


Figura 4.24: Espectros de IR en la región  $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  de las muestras ácidas preparadas con los surfactantes  $C_{16}DC_1$  (a),  $C_{16}D$  (b) y  $C_{16}MH$  (c), después de adsorber la piridina y desorberla a la temperatura de  $150^\circ\text{C}$ .

$C_{16}DC_1$ ,  $C_{16}MH$  y  $C_{16}D$  respectivamente. Estos valores pueden ser razonados en función del grado de deslaminación de cada material. La zeolita preparada con el surfactante  $C_{16}DC_1$ , con el valor más bajo de todos, sugiere que la capacidad de retención de la piridina es menor que en los otros dos materiales. Para el material preparado con el tensioactivo  $C_{16}D$ , con el menor grado de deslaminación, se tiene un mayor valor  $B_{350}/B_{150}$ . De igual forma, los mayores valores de acidez Lewis en todo el rango de temperaturas de la muestra obtenida con el tensioactivo  $C_{16}DC_1$  estarían en línea con un mayor grado de deslaminación de dicho material, de acuerdo con la influencia del confinamiento en los microporos de zeolitas sobre la estabilidad de los iones piridinio [46].

Tabla 4.8: Acidez Brønsted y Lewis a diferentes temperaturas de las zeolitas en su forma ácida sintetizadas utilizando los tres surfactantes con diferente parte polar.

	Acidez Brønsted (u.a. $\times 10^3$ )			Acidez Lewis (u.a. $\times 10^3$ )		
	$150^\circ\text{C}$	$250^\circ\text{C}$	$350^\circ\text{C}$	$150^\circ\text{C}$	$250^\circ\text{C}$	$350^\circ\text{C}$
$C_{16}MH$	174	146	114	125	121	119
$C_{16}D$	182	167	124	137	123	119
$C_{16}DC_1$	187	150	110	218	160	150

Las propiedades texturales de los materiales obtenidos con los tres tensioactivos presentados en este apartado, se determinaron a partir de las isotermas de adsorción de

$N_2$  a  $77K$  (figura 4.25). Todos ellos presentan isothermas muy parecidas, con elevados volúmenes de  $N_2$  adsorbidos a presiones parciales altas, indicativo de la presencia de espacios intercristalinos. Además, el material preparado con el tensioactivo  $C_{16}DC_1$  (isoterma *a*) se sitúa ligeramente por encima del resto a lo largo de todo el rango de presiones parciales, lo que se traduce en una mayor área externa. En el extremo opuesto se encuentra el material preparado con el tensioactivo  $C_{16}D$  (isoterma *b*), cuya isoterma se sitúa por debajo del resto, indicativo de una menor área externa.

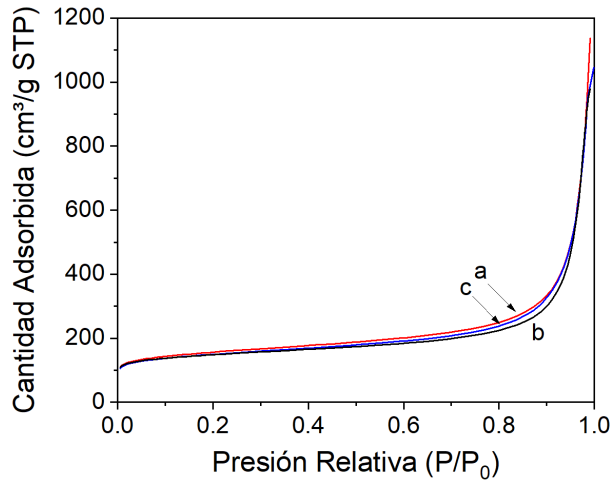


Figura 4.25: Isothermas de adsorción de  $N_2$  de las muestras obtenidas con los tensioactivos  $C_{16}DC_1$  (*a*),  $C_{16}D$  (*b*) y  $C_{16}MH$  (*c*).

Tabla 4.9: Propiedades texturales de los materiales preparados con los tensioactivos con diferente parte polar.

	Área <sub>BET</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Área <sub>micro</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Área <sub>ext</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>Tot</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>micro</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>Meso</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
$C_{16}MH$	543	342	201	1,617	0,147	0,378
$C_{16}D$	545	371	174	1,513	0,157	0,326
$C_{16}DC_1$	567	353	214	1,758	0,152	0,364

A partir de las isothermas de adsorción, se obtuvieron los valores tanto de superficie como de volumen de poro de los tres materiales en su forma ácida. Los tres materiales presentan volúmenes totales de adsorción elevados, variando entre los  $1,51 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$  del material preparado con el  $C_{16}D$  y los  $1,76 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$  del preparado con el  $C_{16}DC_1$ . Destacar que el material obtenido con el surfactante  $C_{16}DC_1$  presenta un área externa de  $214 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$ , siendo la mayor de los materiales obtenidos. Esto evidencia que dicho material está más deslaminado, tal y como se había sugerido previamente.

Por último se presentan las imágenes obtenidas mediante la microscopía electrónica de transmisión y de barrido (figura 4.26). Las imágenes TEM (*a* y *c*), correspondientes a las muestras preparadas con los surfactantes  $C_{16}MH$  y  $C_{16}DC_1$  respectivamente, muestran la presencia de un gran número de cristales con un bajo espesor de láminas. Estos cristales, más flexibles que los conformados por un mayor número de láminas, se disponen aleatoriamente en el espacio construyendo agregados de cristales en forma de castillo de naipes tal y como se aprecia en las imágenes FESEM *b* y *d*.

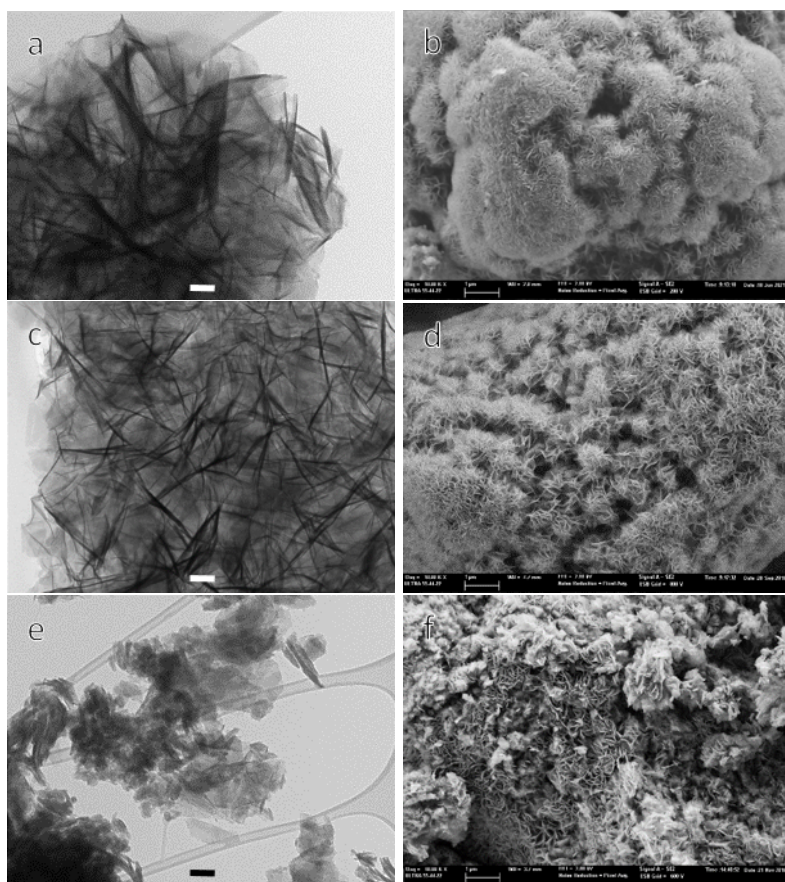


Figura 4.26: Imágenes TEM (izquierda) y FESEM (derecha) de las muestras preparadas con los tensioactivos  $C_{16}MH$  (*a* y *b*),  $C_{16}DC_1$  (*c* y *d*) y  $C_{16}D$  (*e* y *f*). Con una barra de escala en TEM de 100 nm y en FESEM de 1  $\mu$ m.

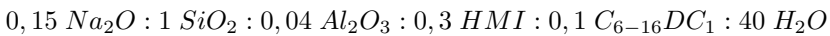
Por lo que respecta al material obtenido con el tensioactivo monocatiónico  $C_{16}D$ , las imágenes *e* y *f* muestran cristales de mayor espesor que los anteriores. Estos cristales más compactos explicarían los valores de área externa obtenidos con respecto a los otros dos materiales.

Como resumen, en este apartado se ha realizado un estudio sobre la influencia de la parte polar del tensioactivo sobre las propiedades fisicoquímicas del material MWW deslaminado. Como se ha podido comprobar, los tres tensioactivos utilizados favorecen la formación de la fase deseada. Al comparar los dos tensioactivos monocatiónicos  $C_{16}D$  y  $C_{16}MH$ , el preparado a partir de la HMI da como resultado un material con un área externa mayor que el preparado a partir del DABCO. Cuando se comparan los materiales preparados con los tensioactivos  $C_{16}MH$  (monocatiónico) y  $C_{16}DC_1$  (dicatiónico), es con este último con el que se obtienen los mayores valores de área externa. Hemos pues comprobado la hipótesis inicial según la cual, la utilización de una molécula voluminosa como el DABCO con los dos nitrógenos cargados positivamente permitiría una separación más eficiente de las láminas durante la etapa de formación del material, obteniendo de esta manera un material con un menor espesor de láminas a lo largo del eje  $c$ .

### 4.2.3. Estudio de la longitud de la cadena alquílica del surfactante

La longitud de la cadena alquílica del surfactante es otro de los factores a estudiar a la hora de obtener una mayor o menor separación entre las láminas [47]. Así pues, en este apartado estudiaremos la influencia de la longitud de la cadena del surfactante  $C_xDC_1$ , donde  $x$  corresponde a 6, 12 o 16 átomos de carbono, sobre el crecimiento de los cristales a lo largo del eje  $c$ .

Los materiales se prepararon utilizando la misma composición molar de gel, variando la longitud de la cadena alquílica del surfactante entre 6 y 16 átomos de carbono, siendo esta:



En la figura 4.27 se muestran los difractogramas de Rayos X de las muestras obtenidas con los surfactantes preparados con las tres longitudes de cadena diferentes. A ángulos bajos, entre  $6^\circ$  y  $12^\circ$  ( $2\theta$ ), se observa una clara diferencia entre la muestra preparada con el surfactante  $C_6DC_1$  y las muestras obtenidas con los surfactantes  $C_{12}DC_1$  y  $C_{16}DC_1$ . La muestra preparada con el  $C_6DC_1$  presenta los picos (002), (100), (101) y (102) bien definidos. El pico (002), situado a  $6,6^\circ$  ( $2\theta$ ), indica el apilamiento de las láminas a lo largo del eje  $c$  del cristal. Además, la presencia de los picos (101) y (102) situados a  $8,0^\circ$  y  $9,9^\circ$  ( $2\theta$ ) claramente definidos, indica un alto grado de ordenamiento entre estas mismas láminas. Todo esto indica que este material presenta una baja deslaminación.

En los materiales obtenidos con los surfactantes  $C_{12}DC_1$  y  $C_{16}DC_1$ , el pico (002) correspondiente al apilamiento de las láminas a lo largo del eje  $c$  es casi imperceptible, lo que indica que los materiales obtenidos presentan un alto grado de deslaminación. Además, los picos (101) y (102) coalescen en un único pico, lo que se interpreta como

un alto desorden entre las láminas.

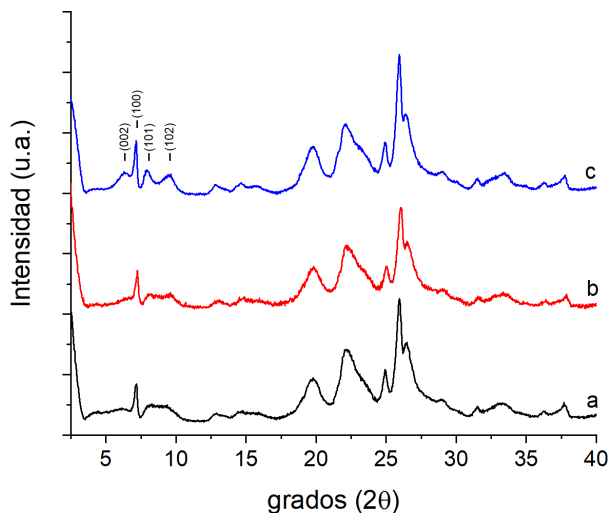


Figura 4.27: Difractogramas de RX de las muestras obtenidas empleando los surfactantes  $C_{16}DC_1$  (a),  $C_{12}DC_1$  (b) y  $C_6DC_1$  (c).

En la figura 4.28 se muestran los difractogramas de los tres materiales en su forma ácida. Tal y como se observa, los tres materiales presentan una buena estabilidad frente a los procesos de calcinación, intercambio y calcinación. El material preparado con el tensioactivo  $C_6DC_1$  presenta los picos (101) y (102) bien definidos, indicativo de un alto grado de ordenamiento de las láminas apiladas a lo largo del eje  $c$ . Además, el pico (002) deja de ser visible ya que se desplaza a ángulos mayores hasta solapar con el pico (100). Este desplazamiento se produce por la disminución del espacio interlamilar.

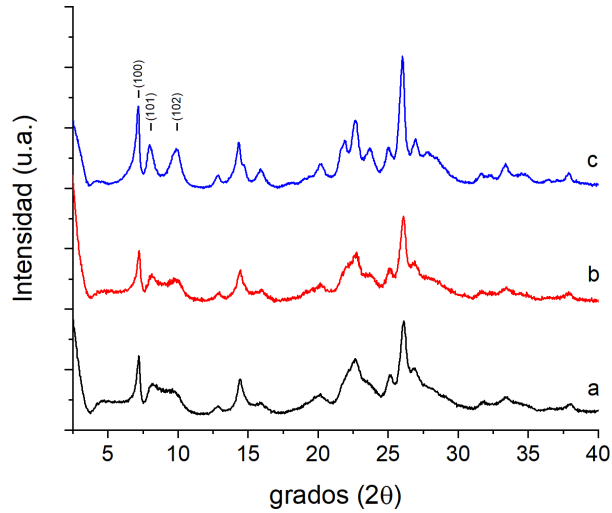


Figura 4.28: Difractogramas de RX de las muestras obtenidas empleando los surfactantes  $C_{16}DC_1$  (a),  $C_{12}DC_1$  (b) y  $C_6DC_1$  (c) en su forma ácida.

El análisis termogravimétrico realizado a las tres muestras indica que hay un aumento progresivo en la cantidad de pérdida de masa al incrementar el número de átomos de carbono en la cadena alifática de los tensioactivos, pasando de un 18,8 % de pérdida de masa en la zeolita sintetizada con el  $C_6DC_1$ , a un 23,8 % de pérdida de masa en el caso de la zeolita preparada con el  $C_{16}DC_1$  (figura 4.29 y tabla 4.10).

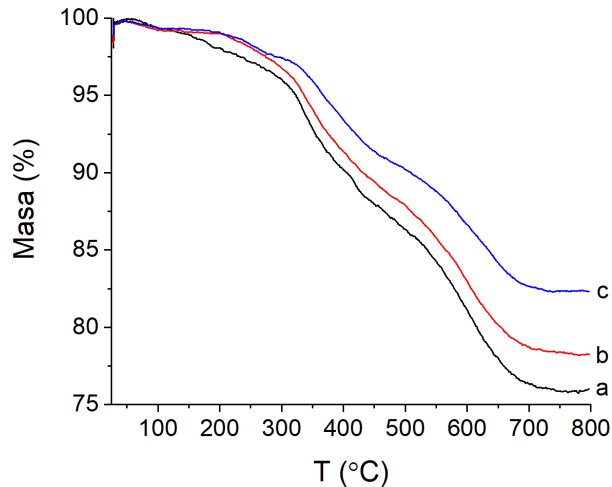


Figura 4.29: Termogramas de las muestras preparadas con los tensioactivos con longitudes de cadena de 16 (a), 12 (b) y 6 (c) átomos de carbono.

En la tabla 4.10 se exponen los valores obtenidos de los análisis químico, termogravimétrico y elemental. Las relaciones molares entre el agente director de estructura HMI y los tensioactivos utilizados en la preparación de cada muestra oscilan entre 3,2 y 3,9. Teniendo en cuenta que la relación molar inicial del gel de síntesis es de 3, se puede afirmar que los tres surfactantes tienen una buena afinidad por la estructura MWW.

Tabla 4.10: Composición química y elemental de los materiales obtenidos con los diferentes tensioactivos.

	$Si/Al^a$	% Pérdida TG	%C	%N	C/N	HMI/Surf
$C_6DC_1$	11,9	18,8	11,2	2,1	6,2	3,4
$C_{12}DC_1$	12,9	21,5	15,9	2,5	7,4	3,9
$C_{16}DC_1$	11,6	23,8	19,5	2,8	8,1	3,2

<sup>a</sup>Valores obtenidos de las muestras en su forma ácida.

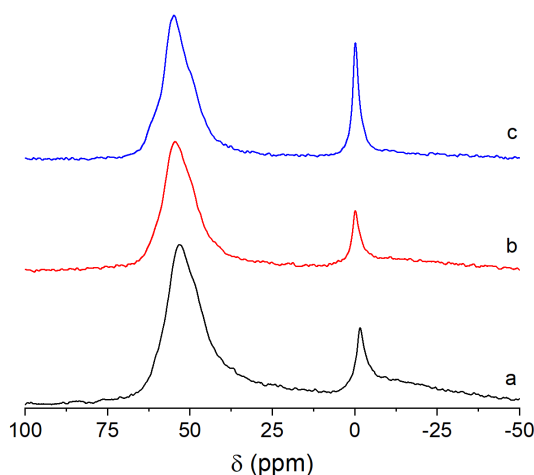


Figura 4.30: Espectros de RMN de aluminio de las muestras después de los procesos térmicos de calcinación-intercambio-calcinación de las zeolitas preparadas con los surfactantes  $C_{16}DC_1$  (a),  $C_{12}DC_1$  (b) y  $C_6DC_1$  (c).

Después de someter las zeolitas a los procesos de calcinación, intercambio y calcinación detallados anteriormente para obtenerlas en su forma ácida, se estudió la estabilidad del aluminio mediante la resonancia magnética nuclear de ángulo mágico de aluminio ( $^{27}Al$ -MAS-RMN). Como se puede ver en la figura 4.30, los espectros de las tres muestras presentan una banda centrada en torno a 55 ppm que corresponde a la presencia de aluminio en coordinación tetraédrica. En torno a 0 ppm aparece otra señal menos intensa asociada a la presencia de aluminio en coordinación octaédrica



que correspondería a Al extrarred generado durante los procesos de calcinación. Los valores obtenidos tras integrar las señales de los espectros se muestran en la tabla 4.11. Los valores de aluminio tetraédrico oscilan en torno al 75 %, lo que indica una buena estabilidad del aluminio en red en los tres materiales en su forma ácida.

Tabla 4.11: Porcentaje de aluminio en posiciones tetraédrica y octaédrica de las muestras ácidas preparadas con los surfactantes de diferente longitud de cadena.

	$Al_{tetra}$	$Al_{octa}$
$C_6DC_1$	75 %	25 %
$C_{12}DC_1$	77 %	23 %
$C_{16}DC_1$	73 %	27 %

Las propiedades ácidas de los materiales se determinaron mediante el análisis FTIR de las muestras en su forma ácida utilizando la piridina como molécula sonda. El estudio se llevó a cabo a las temperaturas de desorción de 150, 250 y 350°C.

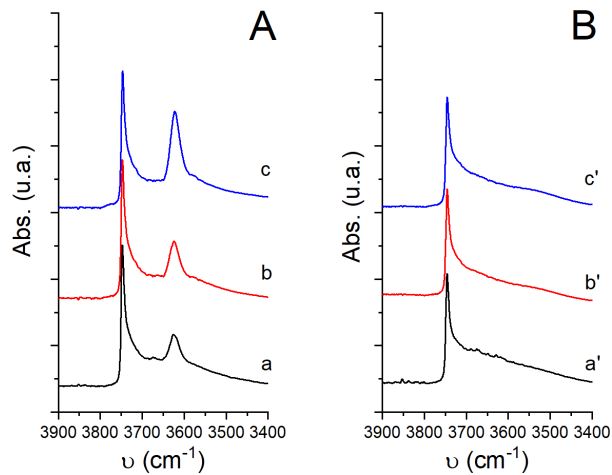


Figura 4.31: Espectros de IR en la región  $3900-3400\text{ cm}^{-1}$  de las muestras sometidas a  $400^\circ\text{C}$  y vacío (A) y después de adsorber la molécula de piridina a  $150^\circ\text{C}$  y vacío (B) de las muestras ácidas preparadas con diferentes longitudes de cadena de 16 (a), 12 (b) y 6 (c) átomos de carbono.

En la figura 4.31 se muestran los espectros de infrarrojo en la región  $3900 - 3400\text{ cm}^{-1}$  donde son activos los enlaces  $OH$ . En la figura A se representan los espectros obtenidos después de tratar las muestras a  $400^\circ\text{C}$  y vacío. En la figura se puede ver la banda a  $3746\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la presencia de silanoles en la superficie de los cristales, y la banda a  $3620\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración  $O-H$  de

los hidroxilos puente más ácidos. Esta última banda disminuye en intensidad según aumenta la longitud de la cadena alifática del surfactante con el que se han sintetizado las zeolitas, siendo la banda más intensa en la preparada con el  $C_6DC_1$  y la menos intensa la correspondiente a la zeolita preparada con el  $C_{16}DC_1$ . Cuando se adsorbe piridina sobre las zeolitas (figura B), la banda asociada a la vibración de los grupos hidroxilos puente desaparece, lo que evidencia una accesibilidad total de la molécula básica a los centros ácidos en las tres zeolitas.

En la tabla 4.12 se presentan los valores de acidez Brönsted y Lewis obtenidos a diferentes temperaturas para los tres materiales en estudio. La zeolita preparada con el  $C_6DC_1$  presenta valores de acidez Brönsted superiores a los otros dos materiales. Este efecto se debe a la mayor microporosidad en el material, producido por el apilamiento de las láminas dando lugar a un mayor número de canales interlaminares. En el caso de los materiales obtenidos con los surfactantes  $C_{12}DC_1$  y  $C_{16}DC_1$ , los valores de acidez son prácticamente los mismos, indicativo de que ambos presentan una deslaminación similar según el análisis de los difractogramas de RX descrito anteriormente. La acidez Lewis determinada para los tres materiales se correlaciona con el grado de deslaminación, siendo menor en el material preparado con el tensioactivo  $C_6DC_1$  y mayor en el material preparado con el tensioactivo  $C_{16}DC_1$ .

Tabla 4.12: Acidez Bönsted y Lewis a diferentes temperaturas de las zeolitas en su forma ácida sintetizadas con los tensioactivos  $C_6DC_1$ ,  $_{12}DC_1$  y  $C_{16}DC_1$ .

	Acidez Brönsted (u.a. x 10 <sup>3</sup> )			Acidez Lewis (u.a. x 10 <sup>3</sup> )		
	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
$C_6DC_1$	278	253	174	174	149	139
$C_{12}DC_1$	191	158	127	205	164	142
$C_{16}DC_1$	187	150	110	218	160	150

El efecto de la longitud de la parte apolar del tensioactivo sobre las propiedades texturales de los distintos materiales en su forma ácida también se estudió mediante el análisis de las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K (figura 4.32). A presiones relativas bajas se puede observar como la isoterma *c*, correspondiente al material preparado con el tensioactivo  $C_6DC_1$ , muestra un mayor volumen adsorbido de nitrógeno, indicativo de un volumen de microporo mayor que el de los otros dos materiales. En cambio, según aumenta la presión relativa, la isoterma correspondiente al material preparado con el  $C_{16}DC_1$  (isoterma *a*) se sitúa por encima de las demás, lo que se explicaría por un aumento de la superficie externa. Cuando las presiones relativas se acercan a la unidad, los volúmenes de nitrógeno aumentan considerablemente debido a la adsorción de  $N_2$  en los espacios intercrystalinos, siendo el material obtenido con el tensioactivo  $C_{16}DC_1$  el que alcanza un mayor volumen de adsorción, seguido por el material obtenido con el  $C_{12}DC_1$  y, finalmente, el material obtenido con el  $C_6DC_1$ .

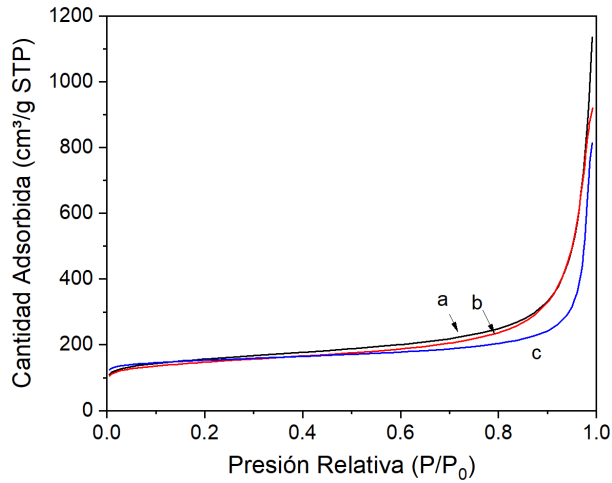


Figura 4.32: Isothermas de adsorción de  $N_2$  de las muestras obtenidas con los tensioactivos  $C_xDC_1$ , siendo  $x = 16$  (a), 12 (b) y 6 (c).

En la tabla 4.13 se presentan los valores de área y volumen de cada una de las muestras estudiadas en este apartado. El material obtenido con el surfactante con la cadena alifática de 16 átomos de carbono es el que presenta mayor área externa, con un valor de  $214 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ , mientras que en la muestra obtenida con el  $C_6DC_1$  dicho valor es de  $117 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . En cuanto al volumen de microporo, este varía de forma inversa, disminuyendo de  $0,19$  a  $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  al aumentar la cadena alifática del tensioactivo de  $C_6$  a  $C_{16}$ . Estos valores corroboran las diferencias observadas en los difractogramas de Rayos X respecto al grado de deslaminación de las muestras. Además, los volúmenes totales oscilan entre  $1,26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  de la muestra preparada con el  $C_6DC_1$  y  $1,76 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  de la muestra preparada con el  $C_{16}DC_1$ . La zeolita preparada con el tensioactivo  $C_{12}DC_1$  presenta valores de área externa y volumen de microporo cercanos a la muestra preparada con el tensioactivo  $C_{16}DC_1$ , indicativo de un grado de deslaminación similar.

Tabla 4.13: Propiedades texturales de los materiales preparados a partir de los surfactantes con diferente longitud de cadena.

	$\text{Área}_{BET}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\text{Área}_{micro}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\text{Área}_{ext}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$Vol_{Tot}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$Vol_{micro}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$Vol_{Meso}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
$C_6DC_1$	583	466	117	1,260	0,189	0,169
$C_{12}DC_1$	535	337	198	1,423	0,143	0,396
$C_{16}DC_1$	567	353	214	1,758	0,152	0,364

Mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión y de barrido, se obtuvieron las imágenes que se muestran en la figura 4.33. En las imágenes de TEM (columna izquierda), se observa como el material preparado con el surfactante  $C_6DC_1$ , muestra muchos cristales paralelos al plano de la imagen, mientras que las imágenes de los materiales preparados con los surfactantes  $C_{12}DC_1$  y  $C_{16}DC_1$  muestran que la mayoría de los cristales se disponen de forma aleatoria, aunque con un porcentaje mayor en la posición perpendicular al plano de la imagen. Este hecho se debe a la flexibilidad de los cristales, siendo más flexibles cuanto menor es el número de láminas que los conforman. En cuanto a las imágenes FESEM (columna derecha), las mayores diferencias se observan entre los materiales preparados con los surfactantes  $C_6DC_1$  y  $C_{16}DC_1$  (imágenes b y f). En la primera se observa como los cristales se apilan de una manera muy compacta, mientras que en el segundo caso las láminas conforman una especie de castillo de naipes, donde se pueden observar claramente los espacios intercristalinos. Por otra parte, el material preparado con el surfactante  $C_{12}DC_1$  (imagen f) parece mostrar una morfología intermedia entre ambos materiales, con la presencia de láminas aleatorias y de cristales compactados con una longitud inferior a los obtenidos con el surfactante  $C_6DC_1$  (imagen b).

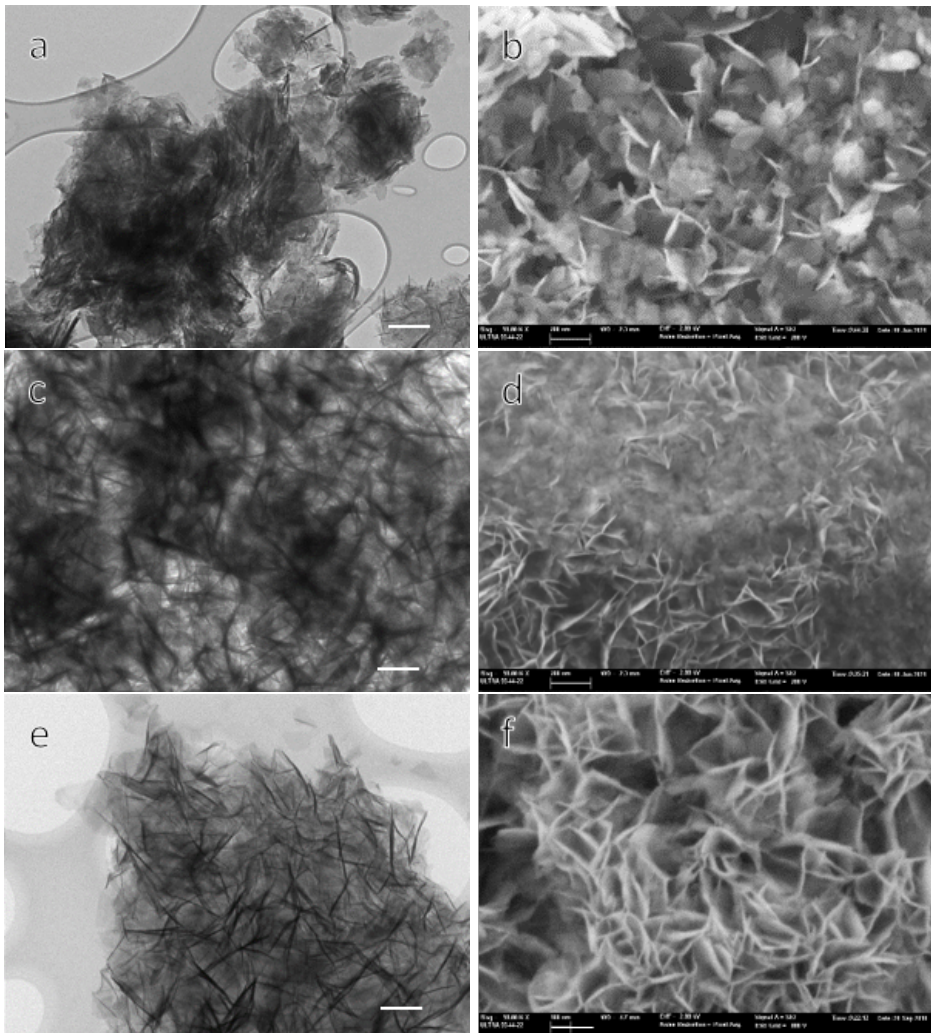


Figura 4.33: Imágenes TEM (izquierda) y FESEM (derecha) de las muestras preparadas con los tensioactivos  $C_6DC_1$  (a y b),  $C_{12}DC_1$  (c y d) y  $C_{16}DC_1$  (e y f). Con barras de escala de 200 nm en ambas columnas.

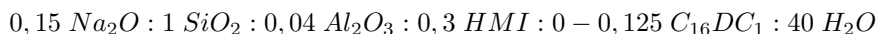
En conclusión, y siguiendo con el proceso de optimización del tensioactivo en la síntesis directa de láminas aisladas de la estructura MWW, se ha estudiado el efecto de la longitud de la cadena alquílica sobre las propiedades fisicoquímicas del material final. Para ello se ha modificado el tensioactivo  $C_xDC_1$  con tres longitudes de cadena diferentes, 6, 12 y 16 átomos de carbono. Cuando el tensioactivo utilizado ha sido el  $C_6DC_1$ , se ha obtenido un material con una baja deslaminación debido a que la parte apolar de este no era lo suficientemente larga como para evitar el apilamiento

de las láminas. Cuando el tensioactivo utilizado ha sido el  $C_{12}DC_1$  los efectos sobre el grado de deslaminación han sido notables, con un gran incremento del área externa del material final. Los mejores resultados se han obtenido con el  $C_{16}DC_1$ , gracias a una mayor longitud de cadena que evita el apilamiento de las láminas MWW a lo largo del eje  $c$  de los cristales.

#### 4.2.4. Estudio de la concentración del surfactante $C_{16}DC_1$ en el gel de síntesis

Una vez optimizadas la parte polar y apolar del surfactante, el siguiente objetivo ha consistido en determinar la concentración de este en el gel de síntesis para la obtención de un material con un alto grado de deslaminación. Habiendo determinado previamente que la relación  $HMI/Si$  óptima es de 0,3, la variación de la concentración del tensioactivo en el gel de síntesis podría permitir obtener un abanico de materiales con propiedades fisicoquímicas diferentes. Con este fin se diseñaron una serie de experimentos donde la relación  $Surfactante/Si$  se varió entre 0 y 0,125 a intervalos de 0,025.

Todos los geles se prepararon siguiendo la relación molar de gel detallada en el apartado 3.3.1, siendo esta:



En la figura 4.34 se representan los patrones de difracción de RX de las muestras obtenidas mediante la incorporación de diferentes relaciones  $C_{16}DC_1/Si$  en el gel de síntesis. Cuando la incorporación del surfactante en el medio de síntesis es de 0,125 (difractograma f), el resultado final es un material amorfo. El resto de las muestras presentan patrones de difracción característicos de la estructura MWW.

El análisis detallado de los cinco difractogramas correspondientes a la estructura cristalina muestra diferencias entre ellos. El pico (002) es el primer pico relevante e indica el grado de apilamiento de las láminas a lo largo del eje  $c$ . El material preparado con una relación  $C_{16}DC_1/Si$  de 0 (difractograma a) es el que presenta una mayor intensidad de este pico, evidenciando un alto grado de apilamiento. El material sintetizado con una relación  $C_{16}DC_1/Si$  de 0,1 (difractograma e) es el que presenta una menor intensidad del pico (002) lo que indicaría que este es el material con el menor grado de apilamiento entre las láminas de toda la serie. Los tres materiales que se encuentran entre los dos extremos muestran una disminución paulatina de la intensidad del pico (002) en el difractograma según aumenta el contenido de surfactante en el gel de síntesis.

Asociados al primer pico están los dos picos (101) y (102) a  $8,0^\circ$  y  $9,9^\circ$  ( $2\theta$ ) respectivamente, los cuales corresponden a planos intracristalinos. Cuando el grado de ordenamiento de las láminas es alto, estos picos aparecen bien definidos (difractograma

a). Por el contrario, cuando aumenta el desorden entre las láminas los picos empiezan a coalescer dando como resultado un único pico ancho (difractograma e).

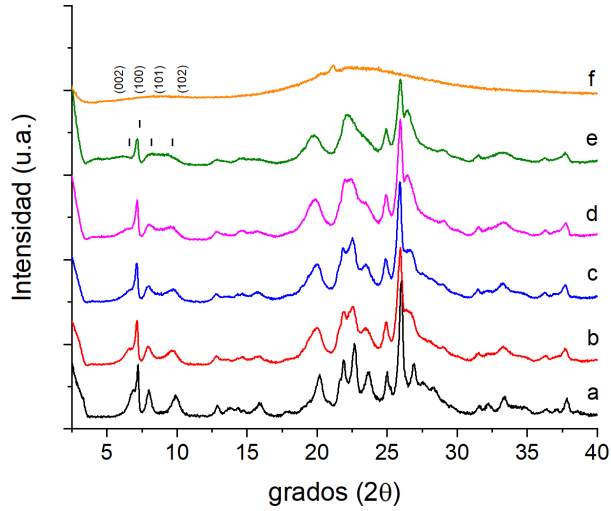


Figura 4.34: Difractogramas de RX de las muestras obtenidas con diferentes relaciones de  $C_{16}DC_1/Si$ : 0 (a), 0,025 (b), 0,05 (c), 0,075 (d), 0,1 (e) y 0,125 (f).

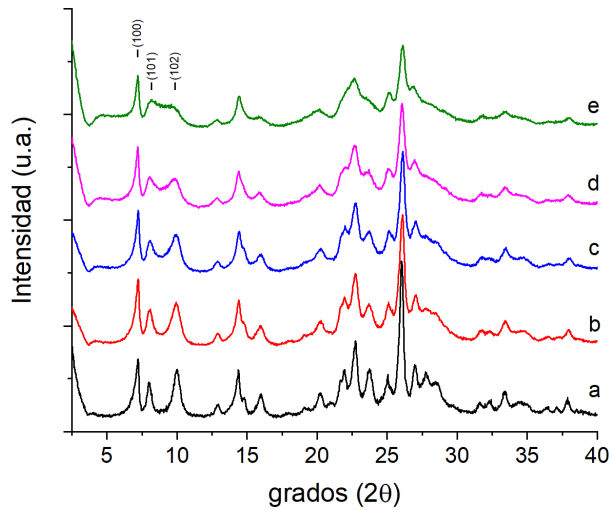


Figura 4.35: Difractogramas de RX de las muestras en su forma ácida obtenidas con diferentes relaciones  $C_{16}DC_1/Si$ : 0 (a), 0,025 (b), 0,05 (c), 0,075 (d) y 0,1 (e).

En la figura 4.35 se presentan los difractogramas de RX de las muestras en forma ácida. Como se puede comprobar, todos ellos mantienen su cristalinidad. El pico

(002), presente en la muestras antes de calcar (figura 4.34), migra hasta la posición ocupada por el pico (100) a  $7,2 (2\theta)$  impidiendo que sea visible. Esto es debido a que en los cristales formados por dos o más láminas, éstas condensan entre sí, eliminándose el espacio interlamilar y conduciendo a una nueva distancia interplanar de  $12,7 \text{ \AA}$ , que es prácticamente la misma distancia interplanar que presenta el plano (100), es decir,  $12,3 \text{ \AA}$  [3, 12].

Para determinar tanto los contenidos en materia orgánica como las relaciones entre la hexametileneimina y el surfactante en el material obtenido tras el proceso de cristalización, se llevaron a cabo los análisis termogravimétrico y elemental.

La incorporación de una mayor o menor proporción del tensioactivo en el gel de síntesis produce un efecto directo en el número de láminas apiladas en el material final tal y como se ha comprobado mediante los difractogramas de RX. En este tipo de ordenamiento cabe esperar que dicho tensioactivo se incorpore en la estructura cristalina del material impidiendo que las láminas se apilen a lo largo del eje  $c$ , siendo mayor la incorporación cuanto mayor sea el grado de deslaminación del material. Es de suponer que la parte polar del surfactante se une a las hemicavidades o “copas” expuestas en las caras externas del cristal, mientras que la parte apolar se oriente perpendicularmente a la lámina extendiéndose hacia el exterior de esta.

La figura 4.36 muestra como los materiales presentan una mayor pérdida de peso cuanto mayor es la relación entre el surfactante y el silicio con la que se ha preparado el gel de síntesis, siendo la muestra preparada con una relación  $Surf/Si$  de 0,1 la que mayor cantidad de peso pierde tras el análisis termogravimétrico.

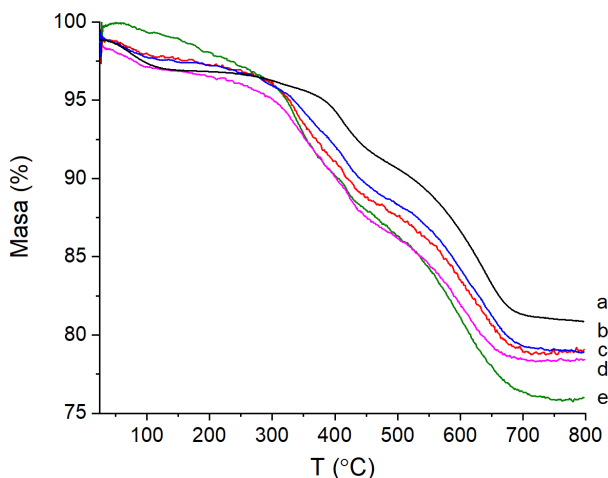


Figura 4.36: Termogramas de las muestras con estructura MWW con una relación  $C_{16}DC_1/Si$  de 0 (a), 0,025 (b), 0,05 (c), 0,075 (d) y 0,1 (e).



En la figura 4.37 se presentan las primeras derivadas de los termogramas realizados a los materiales. La muestra sintetizada solamente con HMI (termograma *a*), presenta dos bandas de pérdida de peso a 400°C y a 650°C. La primera banda, en torno a 400°C, puede ser debida a la desorción de las moléculas que ocupan los canales de 10 tetraedros entre las láminas, mientras que la banda en torno a los 650°C podría estar asociada a la combustión total tanto de las moléculas situadas en los canales sinusoidales como de los residuos carbonosos formados a menores temperaturas [48].

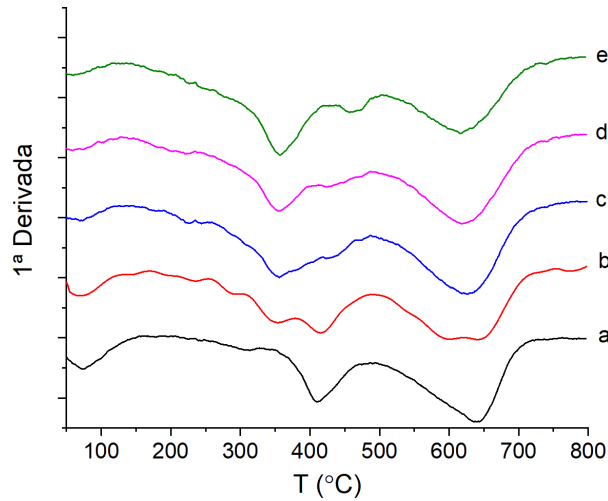


Figura 4.37: Primera derivada de los termogramas de las muestras con diferente relación  $C_{16}DC_1/Si$ : 0 (a), 0,025 (b), 0,05 (c), 0,075 (d) y 0,1 (e).

Según aumenta el contenido de  $C_{16}DC_1$  en el gel de síntesis se observa como aparece una nueva banda en torno a los 360°C. Esta pérdida de peso puede estar asociada a la descomposición del surfactante, ya que su composición química y su posición en la cara externa del cristal debería facilitar su descomposición en relación con las situadas en posiciones intra o interlaminares.

Tabla 4.14: Composición química y elemental de los materiales obtenidos con las diferentes relaciones  $C_{16}DC_1/Si$ .

$C_{16}DC_1/Si$	Si/Al <sup>a</sup>	% Pérdida TG	%C	%N	C/N	HMI/Surf <sub>gel</sub>	HMI/Surf <sub>sólido</sub>
<b>0</b>	8,9	16,0	10,7	2,0	6,1	—	—
<b>0,025</b>	11,0	20,0	14,4	2,5	6,8	12,0	13,3
<b>0,05</b>	10,9	19,7	17,0	2,7	7,3	6,0	6,2
<b>0,075</b>	11,8	20,2	16,5	2,6	7,4	4,0	5,8
<b>0,1</b>	11,6	23,8	19,5	2,8	8,1	3,0	3,2

<sup>a</sup>Valores obtenidos de las muestras ácidas.

En la tabla 4.14 se detallan los valores obtenidos mediante el análisis elemental

de las muestras. Se puede comprobar como una mayor incorporación del tensioactivo en el gel de síntesis produce un aumento en la incorporación de surfactante respecto a la HMI en el material final.

Los espectros de RMN de aluminio ( $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN) de las muestras en estudio se presentan en la figura 4.38. En la figura 4.38A se muestran los espectros de las muestras sintetizadas antes de ser calcinadas. Los espectros presentan una banda centrada a 55 ppm con un hombro a 50 ppm. Ambas señales corresponden a la presencia de átomos de aluminio en coordinación tetraédrica.

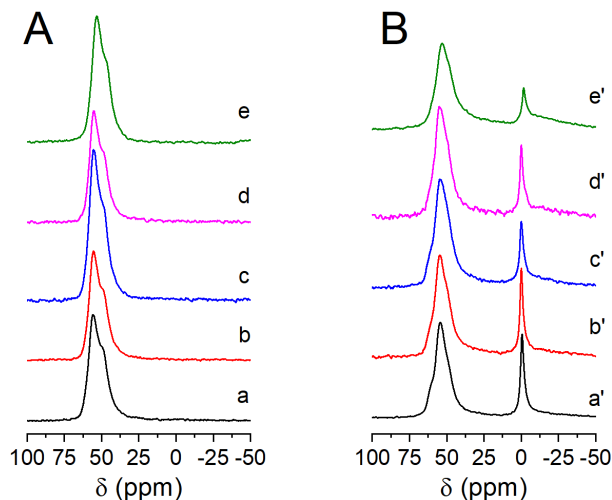


Figura 4.38: Espectros de RMN de aluminio de las muestras antes (A) y después (B) de los procesos térmicos de calcinación-intercambio-calcinación con las diferentes relaciones  $Surf/Si$ : 0 (a), 0,025 (b), 0,05 (c), 0,075 (d) y 0,1 (e).

En los espectros de la figura 4.38 B, donde las zeolitas se encuentran en su forma ácida, se pueden ver dos bandas con máximos de intensidad a 55 ppm, correspondientes a los átomos de aluminio en coordinación tetraédrica, y a 0 ppm, correspondientes a los átomos de aluminio en coordinación octaédrica. Los diferentes porcentajes, tanto del aluminio en coordinación tetraédrica como del aluminio en coordinación octaédrica, se exponen en la tabla 4.15. Los porcentajes de aluminio extrarred tras los procesos térmicos se encuentran entre un 25 y un 29% indicando una buena estabilidad del aluminio en red en todos los materiales independientemente de su grado de deslamación.

Tabla 4.15: Porcentaje de aluminio en posiciones tetraédricas y octaédricas de las muestras preparadas con diferente relación  $C_{16}DC_1/Si$  en su forma ácida.

$C_{16}DC_1/Si$	$Al_{tetra}$	$Al_{octa}$
<b>0</b>	71 %	29 %
<b>0,025</b>	72 %	28 %
<b>0,05</b>	73 %	27 %
<b>0,075</b>	75 %	25 %
<b>0,1</b>	73 %	27 %

Las propiedades ácidas de los materiales se determinaron mediante el análisis de los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

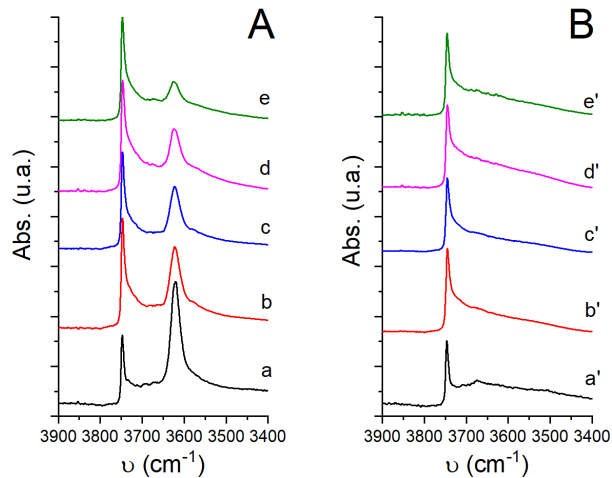


Figura 4.39: Espectros de IR en la región  $3900-3400\text{ cm}^{-1}$  de las muestras antes (A) y después (B) de adsorber la molécula de piridina de las muestras ácidas preparadas con las relaciones  $C_{16}DC_1/Si$  de 0 (a), 0,025 (b), 0,05 (c), 0,075 (d) y 0,1 (e).

En la figura 4.39 se pueden ver los espectros de IR en el rango  $3900 - 3400\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la región de vibración del enlace  $O-H$ . En la figura A se muestran los espectros de las muestras tras un tratamiento a  $400^\circ\text{C}$  y vacío, donde se observan la banda a  $3746\text{ cm}^{-1}$  y la banda a  $3620\text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $3746\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los silanoles externos, pudiéndose observar como las muestras preparadas con un mayor contenido en surfactante presentan una banda a  $3746\text{ cm}^{-1}$  más intensa, lo que correspondería a una mayor proporción de silanoles superficiales por masa de catalizador. La banda a  $3620\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración OH de los grupos hidroxilo puente, más ácidos, y su intensidad aumenta cuando disminuye la cantidad de surfactante utilizada para preparar las diferentes muestras, siendo la muestra preparada

sin el tensioactivo la que presenta una banda más intensa.

En la parte *B* de la figura se muestran los espectros después de adsorber la piridina y tras un proceso de vacío a 150°C. Las bandas a 3620 cm<sup>-1</sup> desaparecen debido a la interacción de la piridina con el H<sup>+</sup> del grupo hidroxilo puente, lo que implica que todos estos grupos son accesibles a la molécula sonda.

Los valores de acidez Brönsted y Lewis expuestos en la tabla 4.16 se determinaron a partir de la intensidad de las bandas a 1545 cm<sup>-1</sup> y 1455 cm<sup>-1</sup> respectivamente, y a las temperaturas de desorción de 150°C, 250°C y 350°C. Los valores obtenidos para la acidez Brönsted disminuyen a medida que se incrementa la cantidad de surfactante utilizada en la preparación de los diferentes materiales. Así pues, el material con el mayor valor de acidez Brönsted a 150°C es el preparado sin el tensioactivo, mientras que el material con el valor más bajo es el preparado con una relación *Surf/Si* de 0,1. Esta tendencia se produce por un efecto de confinamiento de la molécula piridina en los cristales, siendo mayor en aquellos materiales con un menor grado de deslaminación, es decir, los materiales más deslaminados presentarán una acidez Brönsted menor. En cuanto a la acidez Lewis se observa la tendencia contraria, siendo los materiales preparados con un mayor contenido en tensioactivo los que presentan mayor acidez.

Tabla 4.16: Acidez Bönsted y Lewis a diferentes temperaturas de las zeolitas en su forma ácida sintetizadas con diferente relación  $C_{16}DC_1/Si$ .

$C_{16}DC_1/Si$	Acidez Brönsted (u.a. x 10 <sup>3</sup> )			Acidez Lewis (u.a. x 10 <sup>3</sup> )		
	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
<b>0</b>	374	319	240	150	139	119
<b>0,025</b>	309	277	199	176	145	127
<b>0,05</b>	255	231	178	195	152	143
<b>0,075</b>	252	209	162	202	155	145
<b>0,1</b>	187	150	110	218	160	150

Una de las particularidades de la estructura MWW es la presencia de hemicavidades formadas por anillos de 12 miembros (tipo “copas”) en la superficie externa de los cristales. Estas cavidades permiten el acceso a los centros catalíticos, presentes en las hemicavidades, de moléculas (reactivos y productos) que por sus dimensiones no pueden pasar a través de los canales de 10 tetraedros que comunican las cavidades formadas por anillos de 12 miembros en la estructura MWW. Por lo tanto, conocer si nuestro material dispone de una mayor o menor cantidad de centros activos accesibles en la superficie externa del cristal será clave a la hora de entender mejor los resultados catalíticos donde intervengan este tipo de zeolitas.

La molécula de piridina puede penetrar por todos los canales y cavidades de la

estructura MWW sin ningún tipo de impedimento estérico, de manera que para poder discernir entre los centros ácidos Brönsted situados en la superficie del cristal y los situados en el interior de estos, será necesario la utilización de una molécula básica más grande que la primera. La molécula elegida es la diterbutilpiridina (dtbpy), cuyo volumen impide su difusión a través de los canales de 10 miembros, por lo que los únicos centros ácidos Brönsted con los que reaccionará serán aquellos situados en las hemicavidades del exterior de los cristales [49].

Una vez adsorbida la diterbutilpiridina sobre los centros ácidos Brönsted en cada uno de los materiales, y tras un tratamiento a  $150^{\circ}\text{C}$  y vacío, se obtuvieron los espectros de infrarrojo representados en la figura 4.40. El ion diterbutilpiridinio ( $\text{dtbpy}^+$ ), formado tras reaccionar la diterbutilpiridina con el  $\text{H}^+$ , es activo en el rango  $3450 - 3300 \text{ cm}^{-1}$  con un máximo de absorbancia a  $3360 \text{ cm}^{-1}$ . Cuando se compara el área de la banda con el máximo a  $3360 \text{ cm}^{-1}$  (ver tabla 4.17) se observa como la zeolita preparada con una relación  $C_{16}\text{DC}_1/\text{Si}$  de 0,1 es la que presenta un valor más alto, lo que indica un mayor número de centros ácidos Brönsted expuestos en la superficie externa del cristal, es decir, el material presenta un mayor número de cristales con un menor apilamiento de láminas que el resto de los materiales. Los siguientes valores de área obtenidos decrecen según disminuye la relación  $C_{16}\text{DC}_1/\text{Si}$  del gel de síntesis en cada uno de los materiales. Estos resultados indican la presencia de un menor número de centros ácidos accesibles a la diterbutilpiridina (menor número de hemicavidades en la cara externa del cristal) debido a un mayor apilamiento de las láminas en los cristales.

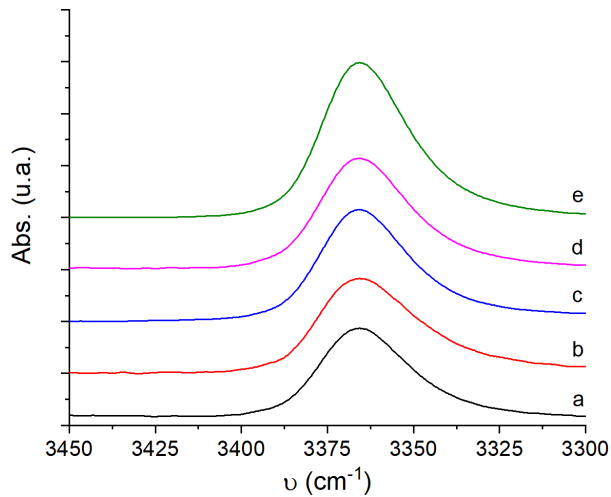


Figura 4.40: Espectros de IR en la región  $3450\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$  después de adsorber la molécula diterbutilpiridina en las muestras ácidas preparadas con las relaciones  $C_{16}\text{DC}_1/\text{Si}$  de 0 (a), 0,025 (b), 0,05 (c), 0,075 (d) y 0,1 (e).

Tabla 4.17: Valores de área de la banda de absorbancia del catión dierbutilpiridinio adsorbido en la superficie de las muestras preparadas con diferente relación  $C_{16}DC_1/Si$  en su forma ácida.

$C_{16}DC_1/Si$	Área dtbpy <sup>+</sup> (u.a.)
<b>0</b>	3,000
<b>0,025</b>	3,358
<b>0,05</b>	3,602
<b>0,075</b>	3,816
<b>0,1</b>	5,157

Las isothermas obtenidas tras la adsorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  sobre los materiales en su forma ácida se representan en la figura 4.41. Las isothermas *a* y *b*, correspondientes a los materiales obtenidos con relaciones  $C_{16}DC_1/Si$  de 0 y 0,025 respectivamente, presentan una forma más plana a lo largo de todo el rango de presiones relativas, además de un codo de adsorción a presiones relativas bajas, por lo que su forma corresponde a una isoterma de tipo I típica de los sólidos microporosos. Estos materiales presentan unas áreas externas de 85 y  $114\text{ m}^2\cdot g^{-1}$ , además de unos volúmenes totales de  $0,670$  y  $0,836\text{ cm}^3\cdot g^{-1}$ , los menores valores de toda la serie (ver tabla 4.18).

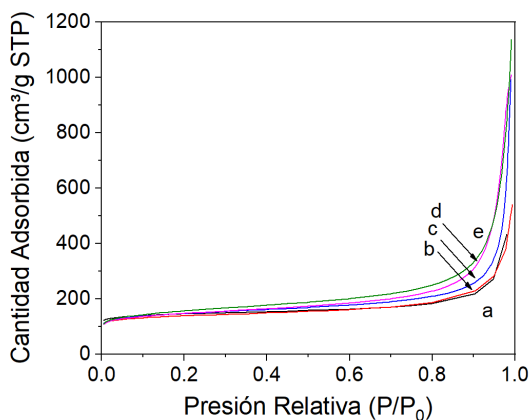


Figura 4.41: Isothermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  de las muestras 0 (a), 0,025 (b), 0,05 (c), 0,075 (d) y 0,1 (e).

Por lo que respecta a los otros tres materiales, las isothermas siguen un orden creciente de adsorción según aumenta la relación  $C_{16}DC_1/Si$  del gel de síntesis. Estos tres materiales presentan isothermas con características de las de tipo I y de tipo II, es decir, a presiones relativas bajas tienen la forma de una isoterma correspondiente a un material microporoso, mientras que a presiones relativas altas, los volúmenes

adsorbidos son típicos de materiales meso/macroestructurados, con un alto volumen interparticular [50].

En la tabla 4.18 se observa como el área externa de estos tres materiales aumenta desde los 146, y pasando por los 181, hasta los 214  $m^2 \cdot g^{-1}$ , mientras que el volumen total es de 1,54, 1,56 y 1,76  $cm^3 \cdot g^{-1}$  para las muestras preparadas con una relación  $C_{16}DC_1/Si$  de 0,05, 0,075 y 0,1 respectivamente. Destacar que el volumen de microporo varía de 0,17 a 0,15  $cm^3 \cdot g^{-1}$ . Los tres valores de volumen y área indicados están relacionados de manera que cuanto mayor es la cantidad de surfactante introducido en el gel de síntesis, los cristales obtenidos contienen un menor número de láminas, por lo que el área externa aumenta. Además, como hay más cristales, y estos a su vez son más flexibles, ya que están compuestos por un menor número de láminas, se distribuyen aleatoriamente formando espacios intercristalinos. Por último, cuando se evita el apilamiento de las láminas en el eje  $c$ , se impide que se formen las supercavidades con anillos de 12 miembros, las cuales están conectadas entre sí por ventanas de formadas por anillos de 10 miembros, por lo que el volumen de microporo se reduce.

Tabla 4.18: Propiedades texturales de los materiales preparados con diferente relación  $C_{16}DC_1/Si$  en su forma ácida.

$C_{16}DC_1/Si$	Área <sub>BET</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Área <sub>micro</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Área <sub>ext</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>Tot</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>micro</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>Meso</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
<b>0</b>	562	477	85	0,670	0,190	0,214
<b>0,025</b>	525	411	114	0,836	0,166	0,245
<b>0,05</b>	546	400	146	1,538	0,167	0,209
<b>0,075</b>	540	359	181	1,560	0,154	0,339
<b>0,1</b>	567	353	214	1,758	0,152	0,364

La muestra preparada con la relación  $C_{16}DC_1/Si$  de 0,1 fue sometida a un proceso de adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  (figura 4.42). La isoterma obtenida muestra un ciclo de histéresis tipo H3, presente en materiales con un elevado volumen interparticular debido a la presencia de láminas desordenadas. En este tipo de histéresis se descarta la presencia de canales macroporosos [50].

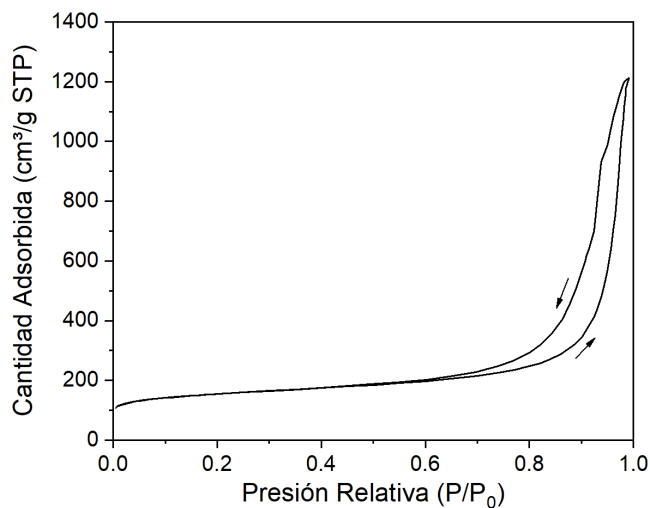


Figura 4.42: Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  de la muestra 0,1 en su forma ácida.

El estudio de la forma, tamaño y disposición de los cristales, se ha realizado mediante microscopía electrónica. Las imágenes de la figura 4.43 se obtuvieron en un microscopio FESEM a 25.000 aumentos (imágenes *a-e*), mientras que la imagen *f* se obtuvo a 100.000 aumentos. En ellas se puede ver el aumento del desorden de los cristales en orden creciente ( $a \rightarrow e$ ) según aumenta el contenido del tensioactivo, en concordancia con el estudio previo de las propiedades texturales de las muestras. En los dos extremos, en cuanto al empaquetamiento de las láminas se refiere, se encuentra, por una parte, la muestra obtenida sin surfactante (imagen *a*), que muestra unos cristales hexagonales dispuestos de una manera ordenada, mientras que en el caso donde la muestra sintetizada con la mayor cantidad de surfactante (imagen *e*), los cristales están más desordenados en el espacio. Este desorden de los cristales permite formar un espacio intercrystalino claramente visible que es el responsable de la alta capacidad de adsorción de  $N_2$  a presiones parciales altas. En la imagen *f*, obtenida a 100.000 aumentos y correspondiente también a la muestra preparada con una relación  $C_{16}DC_1/Si$  de 0,1, se puede observar con mayor detalle tanto el desorden como el espacio intercrystalino entre las láminas.



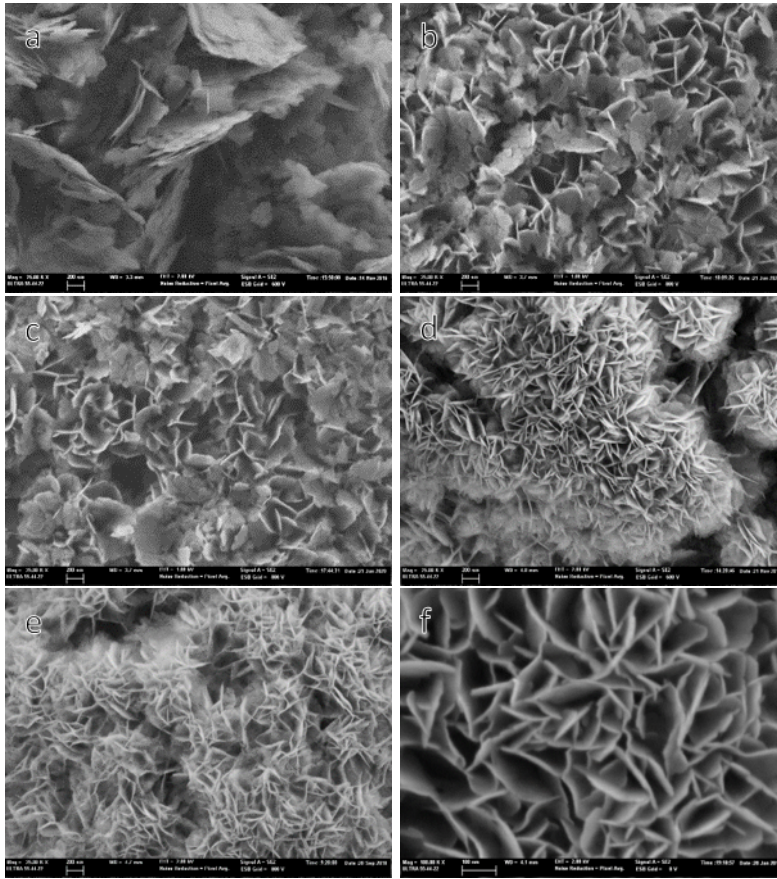


Figura 4.43: Imágenes FESEM de las muestras preparadas con relaciones  $Surf/Si$  de 0 (a), 0,025 (b), 0,05 (c), 0,075 (d) y 0,1 (e) con una barra de escala de 200 nm, y la muestra 0,1 (f) con una barra de escala de 100 nm.

La morfología de los materiales también fue estudiada mediante la adquisición de imágenes utilizando microscopios electrónicos de transmisión (TEM y HRTEM). En la imagen *a* de la figura 4.44 se puede apreciar como en el material sintetizado sin el surfactante todos los cristales aparecen perpendiculares al haz de electrones. Esto es debido a la rigidez de los cristales, producida por el apilamiento de un gran número de láminas a lo largo de eje *c*. En la imagen *b* aparecen los primeros cristales donde se puede apreciar el espesor de los mismos, aunque todavía son pocos en número, con lo que la mayoría de ellos todavía aparecen en posición horizontal respecto al plano de la imagen. Según aumenta el contenido del surfactante, cada vez son más los cristales que aparecen dispuestos aleatoriamente, además estos son cada vez más finos. En el caso de la imagen *e*, prácticamente la inmensa mayoría de cristales se disponen de manera aleatoria, formados por un menor número de láminas.

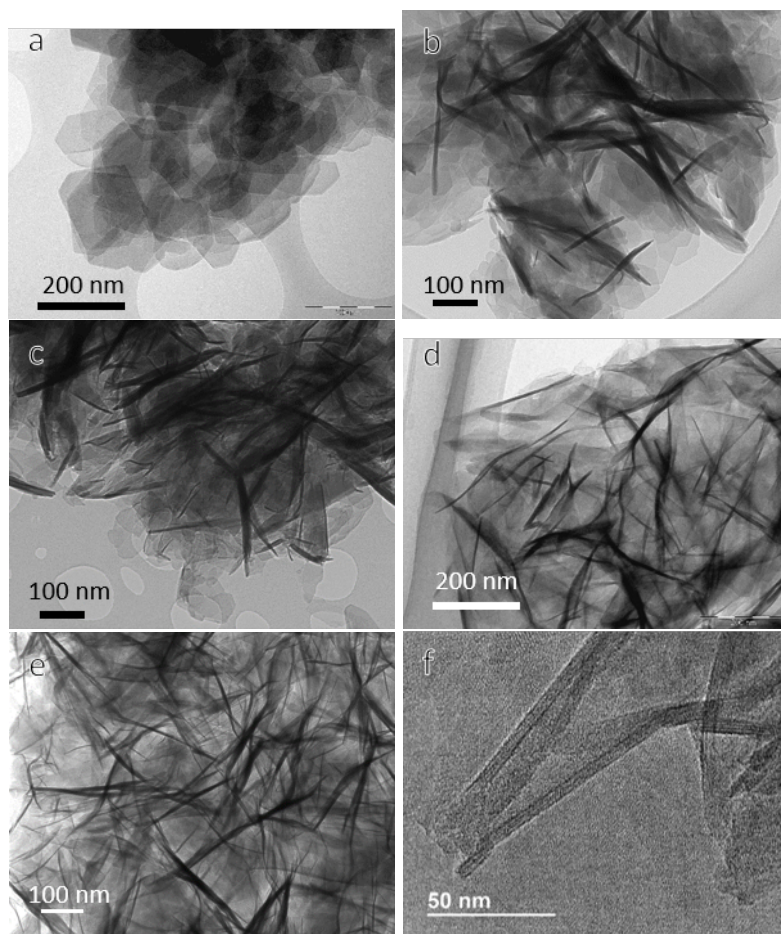


Figura 4.44: Imágenes TEM de las muestras preparadas con una relación  $C_{16}DC_1/Si$  de 0 (a), 0,025 (b), 0,05 (c), 0,075 (d) y 0,1 (e), y HRTEM de la muestra 0,1 (f).

#### 4.2.4.1. Cálculo de la distribución de láminas en los cristales

Cada lámina de la estructura MWW tiene un espesor en el eje  $c$  de aproximadamente 2,5 nm, por lo que si se miden los cristales a lo largo de dicho eje se podrá obtener una distribución del número de cristales que están formados por 1, 2, 3, 4 o más de 4 láminas. Para ello se utilizó el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM). En total se analizaron más de 300 cristales de cada uno de los materiales obtenidos con las diferentes relaciones  $C_{16}DC_1$  que se han estudiado en este apartado.

En la figura 4.45 y tabla 4.19 se presentan los valores porcentuales del número de cristales conformados por una o más láminas en cada uno de los materiales estudiados.

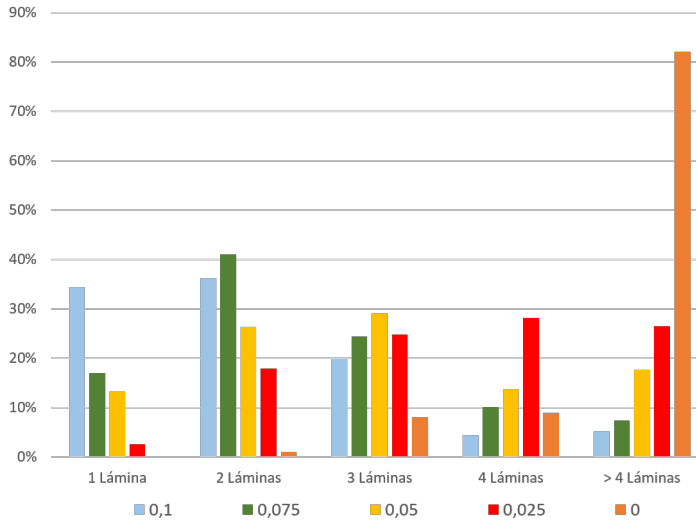


Figura 4.45: Distribución del número de láminas que conforman cada cristal de los materiales según la relación  $C_{16}DC_1/Si$  con la que fueron sintetizados.

Tabla 4.19: Porcentaje de cristales formados por 1, 2, 3, 4 o más láminas en cada uno de los materiales.

$C_{16}DC_1/Si$	1 lámina	2 láminas	3 láminas	4 láminas	> 4 láminas
<b>0,1</b>	35 %	36 %	20 %	4 %	5 %
<b>0,075</b>	17 %	41 %	24 %	10 %	8 %
<b>0,05</b>	13 %	26 %	29 %	14 %	18 %
<b>0,025</b>	3 %	18 %	25 %	28 %	26 %
<b>0</b>	0 %	1 %	8 %	9 %	82 %

El material sintetizado con una relación  $C_{16}DC_1/Si$  de 0,1 está formado por más de un 70% de cristales con una o dos láminas, lo cual explicaría su elevada área externa. Además, se observa como al disminuir la incorporación del tensioactivo en el gel de síntesis se favorece la formación de cristales con un mayor número de láminas.

A partir de cálculos teóricos simples se ha determinado la superficie externa teórica del material deslaminado teniendo en cuenta el número de laminas que conforman los cristales, dato obtenido experimentalmente y con las siguientes suposiciones: a) la superficie de los cristales se calcula determinando la dimensiones de una lámina, siendo estas de 175 nm para los ejes  $a$  y  $b$  (dato promedio obtenido a partir de la medida de

los cristales), y de 2,5 nm para el eje  $c$ . b) se considera un material puramente silíceo ( $SiO_2$ ), por lo que la masa de los tetraedros  $TO_2$  corresponderá a  $60,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Para tener una referencia más visual, en la figura 4.46 se representa la unión de tres celdas unidad formando una especie de “Flor” hexagonal de  $\text{lado} = 1,439 \text{ nm}$ , lo que supone una superficie de  $5,38 \text{ nm}^2$ . Esta representación corresponde a la vista en perpendicular de una de las hemicavidades expuestas en la cara externa de la lámina. Cuando se multiplica la superficie obtenida por la altura de la celda unidad (2,5198 nm) se obtiene un volumen de  $13,556524 \text{ nm}^3$ . Conocido que la estructura MWW tiene una densidad de red de  $16,5 \text{ T}/\text{nm}^3$ , se obtiene un total de 223,68 átomos  $T$  por cada una de estas estructuras en forma de *flor* [51].

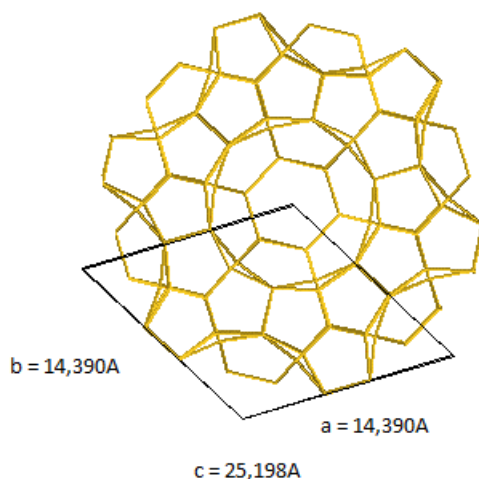


Figura 4.46: Representación de la composición de tres celdas unidad en forma de *flor* vista en la dirección (001).

Como se suponen láminas cuadradas de  $175 \times 175 \text{ nm}$ , la superficie del plano  $a - b$  será de  $30625 \text{ nm}^2$ , lo que equivale a un total de 5692 estructuras 4.46. Si cada una de estas conformaciones se multiplica por 223,68 se obtienen un total de 1273271 tetraedros  $TO_2$ . Como cada  $TO_2$  corresponde a un  $SiO_2$ , si se multiplican los  $SiO_2$  por su peso molecular (60,08) y se divide entre el *Número de Avogadro*, se obtiene que cada lámina tiene un peso de  $1,27 \cdot 10^{-16} \text{ g}$ . Para calcular la superficie máxima por gramo de material se ha dividido la superficie externa total de la lámina ( $175 \times 175 \times 2 + 175 \times 2,5 \times 4$ ) por el peso de esta, obteniendo  $496 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . En este cálculo preliminar no se han evaluado las pérdidas de superficie externa por las bocas de poro.

Para poder calcular el área de la lámina teniendo en cuenta el área que ocupa cada

boca de poro, siendo de  $0,656574 \text{ nm}^2$  para las bocas de poro intralaminares y de  $0,69098 \text{ nm}^2$  para las bocas de poro interlaminares, y que estas se repiten cada 1,25 y  $0,83 \text{ nm}$  respectivamente (datos obtenidos a través de la página oficial de la IZA [51]), se debe calcular cuantas de estas bocas de poro hay en cada lado de la lámina. Como se han considerado cristales cuadrados de  $175 \text{ nm}$  se obtiene una cantidad de 140 y 210 bocas de poro para los canales intra e intercristalinos respectivamente. El resultado es que la superficie que se debe restar a cada una de las láminas es de  $368 \text{ nm}^2$  para las bocas de poro intralaminares y de  $580 \text{ nm}^2$  para las bocas de poro interlaminares. En el caso de los cristales unilaminares también se tendrá en cuenta la superficie de las bocas de poro intercristalinas ya que se supone que la mitad de este poro se encuentra en la parte superior de la lámina y la otra mitad en la parte inferior.

En la tabla 4.20 se muestran las superficies/gramo de los materiales si estuvieran compuestos 100% por 1, 2, 3, 4 o más de 4 láminas.

Tabla 4.20: Área externa teórica que debería tener el material si estuviera compuesto únicamente por 1, 2, 3, 4 o 5 láminas.

	1 lámina	2 láminas	3 láminas	4 láminas	5 láminas
$m^2 \cdot g^{-1}$	488	240	158	117	92

Al aplicar el % de la composición en láminas de cada material (ver tabla 4.19), se obtienen los valores teóricos de las áreas superficiales para los diferentes materiales. En la tabla 4.21 se comparan estos con los valores experimentales para cada uno de los materiales obtenidos según la relación de tensioactivo introducida en el gel de síntesis. Como se puede observar el acuerdo es muy significativo.

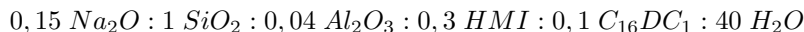
Tabla 4.21: Comparación entre el área externa teórica y real de cada uno de los materiales preparados con diferente relación  $C_{16}DC_1/Si$  en  $m^2 \cdot g^{-1}$ .

	0,1	0,075	0,05	0,025	0
<b>teórica</b>	229	191	160	131	98
<b>experimental</b>	214	181	146	114	85

En conclusión, a través del estudio de la concentración del surfactante en el gel de síntesis se ha podido determinar que la relación  $C_{16}DC_1/Si$  óptima para la obtención de la zeolita DS-ITQ-2 con el mayor grado de deslaminación ha sido de 0,1. Este estudio también ha permitido elaborar una estrategia de síntesis para obtener un control sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales finales mediante la modificación de la relación  $C_{16}DC_1/Si$ . Por último, y gracias a la microscopía electrónica de transmisión, se ha realizado un estudio teórico que ha corroborado las propiedades texturales de las diferentes zeolitas atendiendo al número de láminas que conforman los cristales.

### 4.2.5. Estudio comparativo entre la zeolita DS-ITQ-2 y otros materiales con estructura MWW

A lo largo del presente capítulo se ha optimizado la composición del gel de síntesis para la preparación de un material con estructura MWW con un alto grado de deslaminación obtenido por síntesis directa (DS-ITQ-2), siendo esta:



Para conocer realmente el grado de mejora de la nueva zeolita con respecto a las zeolitas ya existentes de la misma familia es necesario llevar a cabo un estudio comparativo donde se expongan y discutan todas las propiedades fisicoquímicas de los materiales. Por ello se compararán las zeolitas DS-ITQ-2, MCM-56, MCM-22 e ITQ-2, todas ellas con estructura MWW.

Las zeolitas MCM-56, MCM-22 e ITQ-2 se prepararon según la literatura con relaciones molares  $(Si/Al)_{gel}$  de 11 y 12,5 para las zeolitas MCM-56 [13] y MCM-22 [7] respectivamente. La zeolita ITQ-2 se obtuvo a partir de la zeolita MCM-22 siguiendo el proceso de deslaminación establecido en nuestro laboratorio [29]. También se sintetizó una nueva muestra de la zeolita DS-ITQ-2 optimizada.

En la figura 4.47 se representan los difractogramas de las zeolitas MCM-22(P), MCM-56 y DS-ITQ-2, obtenidas por síntesis directa, así como también la zeolita ITQ-2, obtenida mediante un proceso post-sintético de hinchado y deslaminado del precursor MCM-22(P).

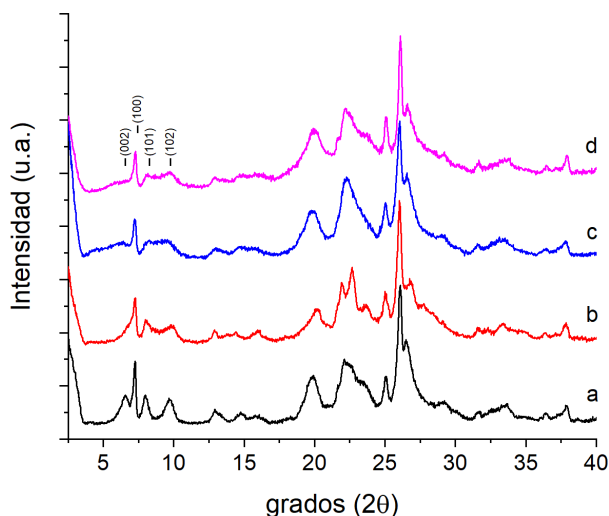


Figura 4.47: Difractogramas de RX de las zeolitas MCM-22(P) (a), MCM-56 (b), DS-ITQ-2 (c) e ITQ-2 (d).

Las principales diferencias entre los difractogramas de las cuatro muestras se aprecian a ángulos bajos. La zeolita MCM-22(P) (difractograma *a*) muestra cuatro picos bien definidos, el pico (002) a  $6,6^\circ$  ( $2\theta$ ), el pico (100) a  $7,2^\circ$  ( $2\theta$ ), y los picos (101) y (102) a  $8,0^\circ$  y  $9,9^\circ$  ( $2\theta$ ) respectivamente. En el caso de la zeolita MCM-56 (difractograma *b*), el primer pico aparece como una cola ascendente que se solapa con el pico (100). Este efecto es debido, tal y como ya se ha explicado en la introducción de este capítulo, a la inmersión a lo largo del eje *c* de unas láminas respecto a las contiguas, de manera que los espacios interlaminares se ven reducidos. Además, este espectro presenta los picos (101) y (102) unidos casi en un único pico ancho, lo que indica el desorden de las láminas en un mismo cristal.

En cuanto a los materiales deslaminados, tanto por síntesis directa (difractograma *c*) como por tratamiento post-sintético (difractograma *d*), presentan unos difractogramas muy similares. El primer pico (002), presenta una baja intensidad en la zeolita DS-ITQ-2 debido a una alta proporción de material deslaminado. En el caso de la zeolita ITQ-2 este pico es inexistente, lo que es indicativo de que el material está completamente deslaminado. En cuanto a los picos (101) y (102), ambos materiales muestran un único pico ancho, lo que significa que ambos presentan un alto desorden de las láminas.

Para obtener la forma ácida de las zeolitas, las zeolitas se calcinaron a  $560^\circ\text{C}$  durante 10 horas, se intercambiaron con cloruro amónico y se calcinaron de nuevo a  $560^\circ\text{C}$  durante 8 horas. En la figura 4.48 se muestran los difractogramas de los materiales en su forma ácida, donde se puede constatar la buena estabilidad térmica ya que todos preservan la estructura cristalina MWW.

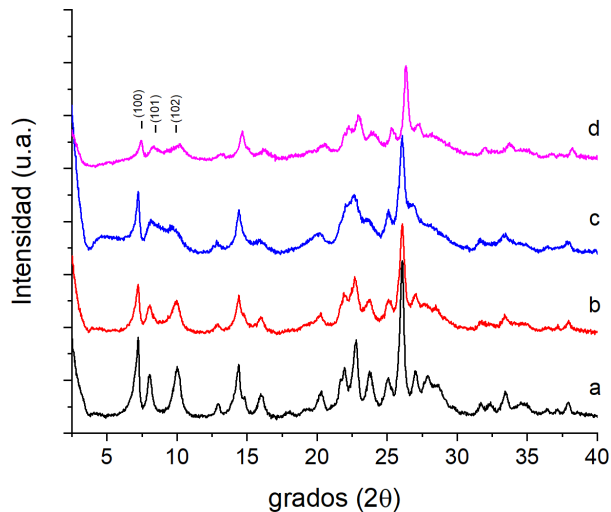


Figura 4.48: Difractogramas de RX de las zeolitas MCM-22 (a), MCM-56 (b), DS-ITQ-2 (c) e ITQ-2 (d) en su forma ácida.

Los termogramas obtenidos de las zeolitas MCM-22(P), MCM-56 y DS-ITQ-2 se muestran en la figura 4.49, siendo el material DS-ITQ-2 el que presenta una mayor pérdida de peso, la cual está asociada a la presencia de una mayor cantidad de materia orgánica proveniente de la incorporación del surfactante. En cuanto a las zeolitas MCM-22 y MCM-56, la pérdida de peso es similar en ambos casos.

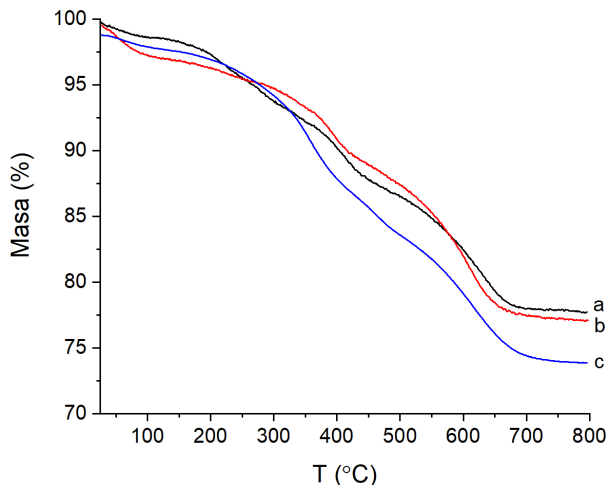


Figura 4.49: Termogramas de las muestras MCM-22(P) (a), MCM-56 (b) y DS-ITQ-2 (c).

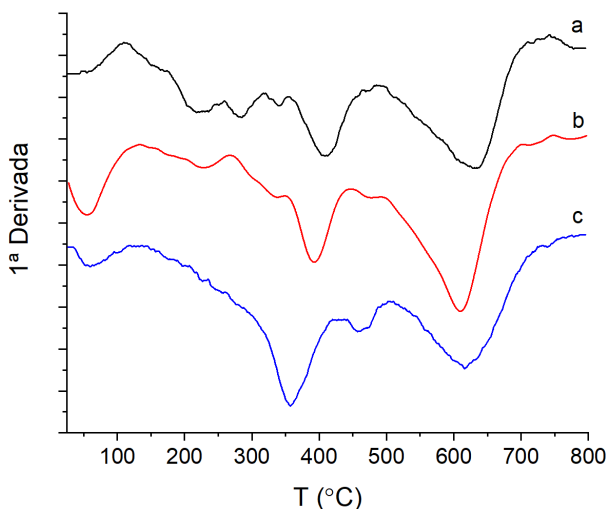


Figura 4.50: Primera derivada de los termogramas de las muestras MCM-22(P) (a), MCM-56 (b) y DS-ITQ-2 (c).



En la figura 4.50 se representan las primeras derivadas de los termogramas de las zeolitas MCM-22(P), MCM-56 y DS-ITQ-2. Las zeolitas MCM-22(P) y MCM-56 presentan una primera banda intensa de pérdida de peso situada en torno a 410°C, mientras que en el caso de la zeolita DS-ITQ-2 lo hace a una temperatura de 360°C.

La composición química de las cuatro zeolitas fue determinada mediante el análisis ICP-AES y análisis elemental (tabla 4.22). Las zeolitas MCM-22, DS-ITQ-2 e ITQ-2 presentan una relación Si/Al similar, la cual oscila entre 10,8 y 11,2. En el caso de la zeolita MCM-56, esta relación es de 7,2. En cuanto a la relación C/N, en las zeolitas MCM-22 y MCM-56 es de 6,1 y 6,0 coincidente con la del agente director de estructura orgánico HMI ( $C/N = 6$ ). Por último, destacar que la relación entre el ADEO y el tensoactivo en la zeolita DS-ITQ-2 es de 3,1, es decir, se mantiene la relación molar utilizada en la preparación del gel de síntesis.

Tabla 4.22: Composición química y elemental de los materiales con estructura MWW.

	<i>Si/Al</i> <sup>a</sup>	% Pérdida TG	%C	%N	C/N	<i>HMI/C</i> <sub>16</sub> <i>DC</i> <sub>1</sub>
<b>ITQ-2</b>	11,0	—	—	—	—	—
<b>DS-ITQ-2</b>	11,2	24,9	15,4	2,2	8,2	3,1
<b>MCM-56</b>	7,2	22,4	11,7	2,3	6,0	—
<b>MCM-22</b>	10,8	21,8	13,3	2,5	6,1	—

<sup>a</sup>Valores obtenidos de las muestras en su forma ácida.

La coordinación del aluminio se estudió mediante la resonancia magnética nuclear de ángulo mágico (<sup>27</sup>Al-MAS-RMN). En la figura 4.51A se muestran los espectros antes y después de los procesos de calcinación-intercambio-calcinación. En las tres muestras preparadas por síntesis directa presentan una banda intensa centrada en torno a 55 ppm junto con un hombro a 50 ppm corresponden a átomos de aluminio en posición tetraédrica. Además, la ausencia de una banda a 0 ppm correspondiente al aluminio octaédrico indica que el aluminio ocupa posiciones de red.

Después de obtener las zeolitas en su forma ácida se volvió a estudiar la coordinación del aluminio mediante <sup>27</sup>Al-MAS-RMN. Como se aprecia en la figura 4.51 B, aparecen las bandas a 55 ppm, asociadas a la presencia de aluminio en coordinación tetraédrica, y a 0 ppm, asociadas a la presencia de aluminio en coordinación octaédrica. Los valores porcentuales de las dos coordinaciones del aluminio en las zeolitas se muestran en la tabla 4.23. La zeolita con una mayor proporción de aluminio en posiciones tetraédricas es la zeolita MCM-22 con un 81 %, seguida por las zeolitas deslaminadas ITQ-2 y DS-ITQ-2, ambas con un 76 %. En el caso de la zeolita MCM-56 la proporción de aluminio tetraédrico disminuye hasta el 71 %, posiblemente por la menor relación Si/Al que presenta el material.

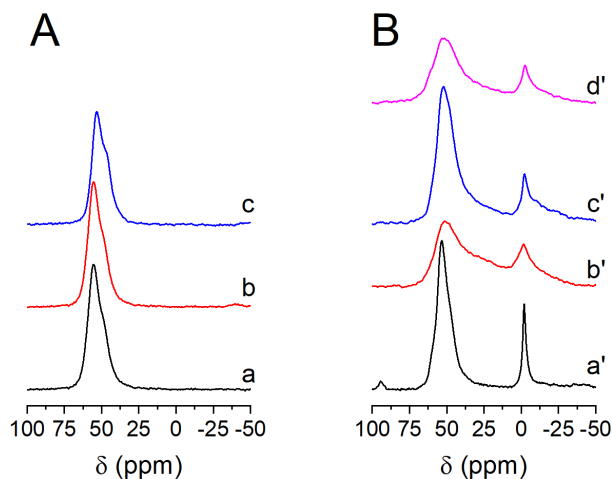


Figura 4.51: Espectros de  $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN de las zeolitas MCM-22 (a), MCM-56 (b), DS-ITQ-2 (c) e ITQ-2 (d), antes (A) y después (B) de los procesos térmicos de calcinación-intercambio-calcinación .

Tabla 4.23: Porcentaje de aluminio en posiciones tetraédrica y octaédrica de las diferentes muestras con estructura MWW en su forma ácida.

	$Al_{tetra}$	$Al_{octa}$
<b>ITQ-2</b>	76 %	24 %
<b>DS-ITQ-2</b>	76 %	24 %
<b>MCM-56</b>	71 %	29 %
<b>MCM-22</b>	81 %	19 %

La coordinación del silicio en las cuatro zeolitas en su forma ácida se estudió mediante la resonancia magnética nuclear de silicio de ángulo mágico ( $^{29}\text{Si}$  – MAS – RMN) utilizando las técnicas BD (*Bloch-Decay*) y CP (*Cross Polarization*).

En la figura 4.52A se presentan los espectros obtenidos mediante la técnica BD donde se pueden observar las intensidades de cada señal asignadas a los átomos de Si según su coordinación y posición tetraédrica. Así pues, la señal a  $-100\text{ ppm}$  corresponde a silicios  $Q^3$ , es decir, silicios rodeados por 3 átomos de silicio y uno de oxígeno o aluminio ( $\text{Si}(\text{OH}) + \text{Si}(1\text{Al})$ ). Las señales que aparecen entre  $-106\text{ ppm}$  y  $-120\text{ ppm}$  corresponden a silicios  $Q^4$ , es decir, silicios rodeados por cuatro átomos de silicio. Estas señales  $Q^4$  se pueden asignar a las posiciones tetraédricas  $T_2$  ( $-106\text{ ppm}$ ),  $T_{1,3,4,5,8}$  ( $-112\text{ ppm}$ ),  $T_7$  ( $-116\text{ ppm}$ ) y  $T_6$  ( $-120\text{ ppm}$ ) [41, 44, 52, 53].

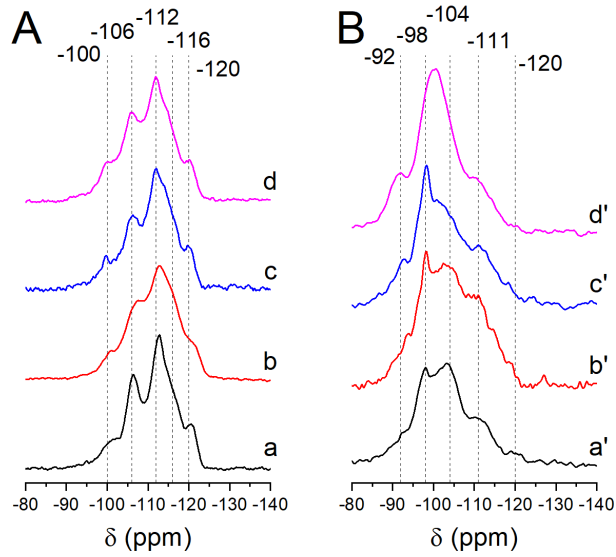


Figura 4.52: Espectros de RMN de silicio obtenidos mediante la técnica BD (A) y CP (B) de las muestras ácidas: MCM-22 (a), MCM-56 (b), DS-ITQ-2 (c) e ITQ-2 (d).

En la figura 4.52B se muestran los espectros obtenidos al aplicar la técnica de *Polarización Cruzada* (CP), donde la transferencia de magnetización del  $^1H$  al  $^{29}Si$  permite aumentar la intensidad de las señales producidas por los silicios próximos a los átomos de hidrógeno (-OH). Las señales a campo bajo (-92 y -98 ppm), asignadas a entornos  $Q^3$  ( $Si(OH)_2$  y  $Si(OH)$ ), aumentan en intensidad respecto a los espectros obtenidos mediante la técnica BD, mientras que las señales asignadas a entornos  $Q^4$  disminuyen. Así pues, teniendo en cuenta la intensidad de las señales se espera un aumento del área externa de los materiales en el orden MCM-22 < MCM-56 < DS-ITQ-2 < ITQ-2 [45, 54].

Las propiedades ácidas de los materiales se determinaron mediante la técnica espectroscópica de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), utilizando la piridina como molécula sonda (figura 4.53). La señal producida por los silanoles a  $3746\text{ cm}^{-1}$  sigue el mismo orden creciente observado en la discusión de los RMN de  $^{29}Si$ , siendo la zeolita MCM-22 la que presenta una menor intensidad de banda, seguida por las zeolitas MCM-56 y DS-ITQ-2. La zeolita ITQ-2 es la que mayor intensidad de la banda de IR asignada a los silanoles externos ( $3746\text{ cm}^{-1}$ ) presenta, casi cuatro veces superior a la de la zeolita MCM-22. La diferencia en intensidad es coherente con una mayor superficie externa de la ITQ-2 con la presencia de una mayor número de silanoles externos.

La banda a  $3620\text{ cm}^{-1}$ , asociada a la presencia de grupos hidroxilo puente (Si-OH-Al), está presente en todas las zeolitas. Esta banda es más intensa en la zeolita

MCM-22. Cuando la molécula de piridina entra en contacto con las muestras, esta se une a los grupos hidroxilo puente, transfiriéndose el protón del grupo hidroxilo a la piridina, dando lugar a la formación del ión piridonio y por lo tanto a la desaparición de la banda. Como se puede comprobar en los espectros de la figura B, estas bandas a  $3620\text{ cm}^{-1}$  desaparecen en todas las muestras lo que significa que todos los centros ácidos son accesibles a la molécula de piridina.

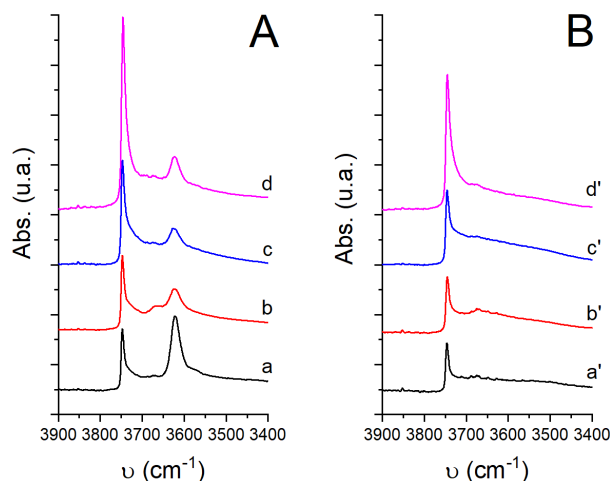


Figura 4.53: Espectros de IR en la región  $3900\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  de las muestras sometidas a  $400^\circ\text{C}$  y vacío (A) y después de adsorber la molécula de piridina a  $150^\circ\text{C}$  y vacío (B) de las zeolitas MCM-22 (a), MCM-56 (b), DS-ITQ-2 (c) e ITQ-2 (d) en su forma ácida.

Los valores de acidez Brönsted y Lewis, medidos por la intensidad de la banda de IR asociada a los iones piridinio ( $1455\text{ cm}^{-1}$ ) y a la piridina coordinada a los centros Lewis ( $1545\text{ cm}^{-1}$ ), después de desorber la piridina a  $150^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$ , aparecen reflejados en la tabla 4.24. La zeolita MCM-22 presenta los valores más elevados de acidez Brönsted en todo el rango de temperaturas. Las zeolitas deslaminadas ITQ-2 y DS-ITQ-2 presentan valores similares de acidez Brönsted por efecto del grado de deslaminación. Para obtener un valor de la fortaleza ácida, es decir, la capacidad que tienen las zeolitas para retener un mayor porcentaje de piridina que queda adsorbida a temperaturas de desorción crecientes, se calculó la relación entre los valores de acidez Brönsted a  $350^\circ\text{C}$  y a  $150^\circ\text{C}$  ( $B_{350}/B_{150}$ ) de temperatura de desorción de la piridina. Para la zeolita MCM-22 este valor es de 0,69, seguido por la zeolita MCM-56 con un valor de 0,59. En el caso de las dos zeolitas deslaminadas este valor es de 0,44.

Respecto a la acidez Lewis, se observa que varía acorde al porcentaje de especies Al octaédricas presentes en las zeolitas (tabla 4.23), siendo esta:  $\text{MCM-22} < \text{ITQ-2} \approx \text{DS-ITQ-2} < \text{MCM-56}$ . La fortaleza ácida Lewis, representada por la relación  $L_{350}/L_{150}$  presenta sus valores más bajos en las zeolitas ITQ-2 y DS-ITQ-2, indicativo de un

mayor grado de deslaminación de estos materiales.

Tabla 4.24: Acidez Bönsted y Lewis a diferentes temperaturas de las zeolitas MCM-22, MCM-56, DS-ITQ-2 e ITQ-2 en su forma ácida.

	Acidez Brönsted (u.a. x 10 <sup>3</sup> )			Acidez Lewis (u.a. x 10 <sup>3</sup> )		
	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
<b>ITQ-2</b>	189	134	84	177	96	86
<b>DS-ITQ-2</b>	179	126	79	180	154	112
<b>MCM-56</b>	230	184	136	220	189	170
<b>MCM-22</b>	295	269	203	123	118	97

Para la determinación de la acidez asociada a la superficie externa accesible, se utilizó la diterbutilpiridina como molécula sonda tal y como se ha discutido en el apartado 4.2.4. En la figura 4.54, se muestran los espectros de IR, obtenidos en el rango 3450-330  $cm^{-1}$  a la temperatura de 150°C, después de adsorber la molécula de diterbutilpiridina en los diferentes materiales con estructura MWW en su forma ácida. Los valores de área de la banda IR, centrada en torno a los 3360  $cm^{-1}$ , se detallan en la tabla 4.25. Los mayores valores se alcanzan con la zeolita ITQ-2, lo que significa que la zeolita deslaminada posee más centros ácidos Brönsted accesibles a moléculas de mayor tamaño que los materiales no deslaminados MCM-22 o MCM-56. Se observa igualmente que a continuación de la ITQ-2, la DS-ITQ-2 es la que muestra un mayor número de centros ácidos accesibles para moléculas de tamaño más grande, es decir, que presenta un elevado número de centros ácidos fuertes expuestos en la cara externa del cristal.

Tabla 4.25: Valores de área de la banda de absorbancia del catión diterbutilpiridinio adsorbido en las muestras con estructura MWW en su forma ácida a 150°C.

	Área dtbpy <sup>+</sup> (u.a.)
<b>ITQ-2</b>	7,447
<b>DS-ITQ-2</b>	4,738
<b>MCM-56</b>	2,646
<b>MCM-22</b>	2,852

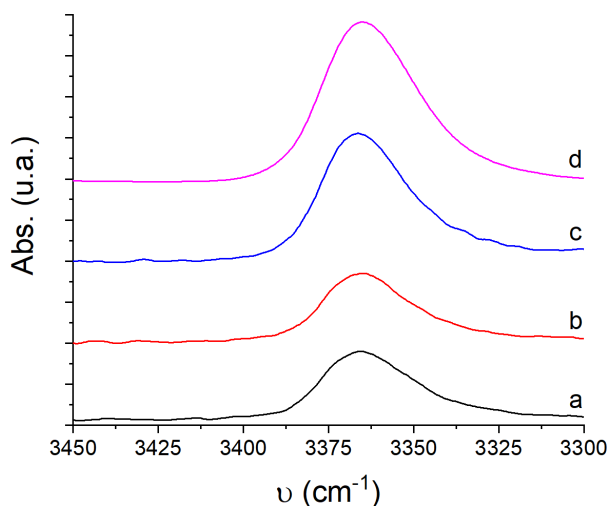


Figura 4.54: Espectros de IR en la región  $3450\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  después de adsorber la molécula diterbutilpiridina en las zeolitas MCM-22 (a), MCM-56 (b), DS-ITQ-2 (c) e ITQ-2 (d) en su forma ácida.

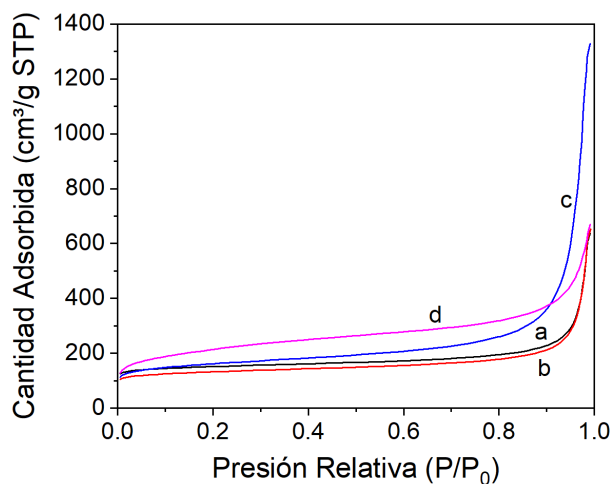


Figura 4.55: Isothermas de adsorción de  $N_2$  a  $77\text{ K}$  de las zeolitas MCM-22 (a), MCM-56 (b), DS-ITQ-2 (c) e ITQ-2 (d) en su forma ácida.

Las propiedades texturales de los cuatro materiales en su forma ácida se determinaron mediante la adsorción de  $N_2$  a  $77\text{ K}$  (figura 4.55). La zeolita DS-ITQ-2 es la que presenta mayores volúmenes de nitrógeno adsorbidos a  $P/P_0 \leq 0,9$ . Los cuatro

materiales presentan isothermas tipo I + tipo II, con una parte baja correspondiente al llenado de los microporos y una parte alta correspondiente al llenado de espacios intercrystalinos en el rango del macroporo.

En la figura 4.56 se muestran las isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  de cada uno de los materiales de forma individual. Las zeolitas MCM-22, MCM-56 e ITQ-2 (isothermas A, B y D respectivamente), presentan ciclos de histéresis poco significativos si se comparan con el que presenta la zeolita DS-ITQ-2 (isoterma C). Estos ciclos de histéresis están catalogados como tipo H3 y son debidos a la condensación intercrystalina producida por la formación de espacios interparticulares en el rango del macroporo [50, 55].

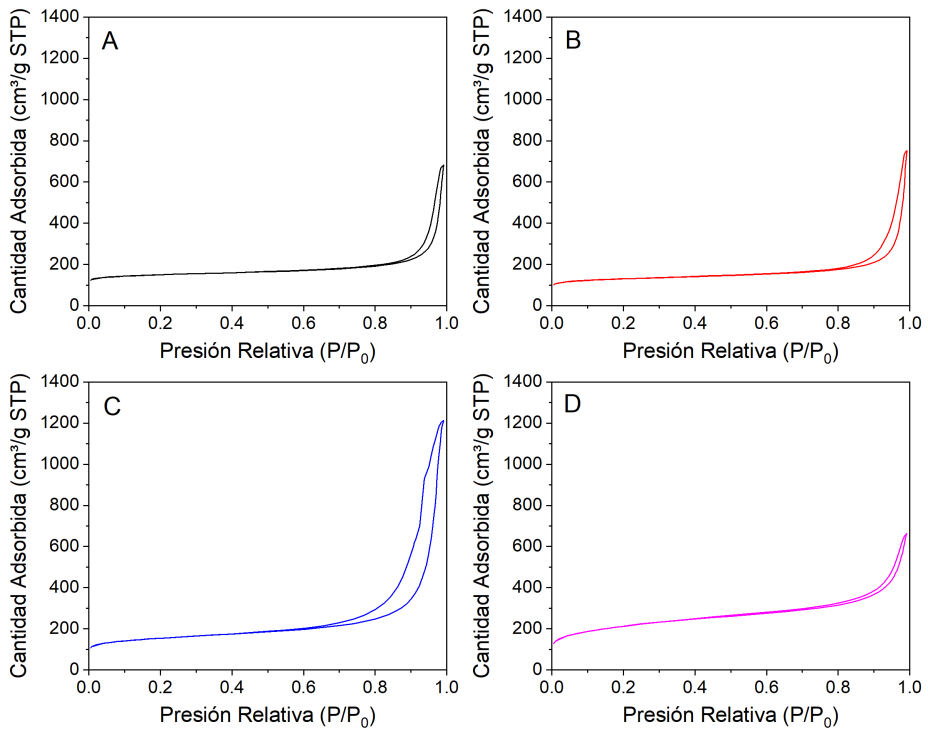


Figura 4.56: Isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  a  $77K$  de las zeolitas MCM-22 (A), MCM-56 (B), DS-ITQ-2 (C) e ITQ-2 (D) en su forma ácida.

A partir de las isothermas de adsorción (figura 4.55) se obtuvieron los datos de área y volumen de poro que se muestran en la tabla 4.26. La zeolita MCM-22 presenta los valores de área externa más bajos de las cuatro muestras comparadas ( $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), lo que se atribuye a un elevado apilamiento de las láminas a lo largo del eje  $c$ . Este hecho implica la formación de un espacio interlamina superior al de los otros materiales, por lo que se alcanza el valor máximo de volumen microporoso en toda la serie con 0,194

$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . La zeolita MCM-56 presenta un valor de área externa ligeramente superior al de la zeolita MCM-22, con  $107 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Aunque el aumento en el área externa no es muy notable, sí lo es la pérdida de volumen de microporo que se reduce hasta los  $0,162 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Esta pérdida de volumen microporoso se debe a la disposición de sus láminas unas respecto a las otras. Como ya se había explicado en la introducción, las láminas están desplazadas lateralmente respecto a sus predecesoras por lo que se produce un efecto de inmersión parcial, lo que reduce de manera considerable el espacio entre las láminas. La siguiente muestra con mayor área externa es la zeolita DS-ITQ-2 con  $221 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , que además mantiene un volumen de microporo de  $0,158 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . También presenta un alto volumen total de  $2,055 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , lo que se atribuye a la disposición de las láminas, las cuales forman espacios intercristalinos donde se puede retener una mayor proporción del gas adsorbido. Por último, la zeolita ITQ-2 presenta un valor de área externa de  $574 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  debido a su completa deslaminación. Aunque este material esté completamente deslaminado mantiene un volumen de microporo de  $0,081 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Es necesario recordar que cada lámina individual tiene un sistema de canales intracristalino (ver estructura en figura 4.3).

Tabla 4.26: Propiedades texturales de los cuatro materiales con estructura MWW.

	Área <sub>BET</sub> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Área <sub>micro</sub> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Área <sub>ext</sub> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Vol <sub>Tot</sub> ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Vol <sub>micro</sub> ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Vol <sub>Meso</sub> ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
ITQ - 2 <sup>a</sup>	760	186	574	1,037	0,081	0,823
DS - ITQ - 2	589	368	221	2,055	0,158	1,903
MCM - 56	499	392	107	1,009	0,162	0,850
MCM - 22	584	484	100	0,987	0,194	0,795

<sup>a</sup>Valores obtenidos con el método *t-plot* en el rango 3,5-5,0 Å.

Las isotermas de argón que se muestran en la figura 4.57 confirman la diferencia en cuanto a la presencia de supercavidades en los cuatro materiales. El punto de inflexión, marcado con una línea discontinua aproximadamente a  $0,001 P/P_0$ , indica el llenado de las cavidades formadas por anillos de 12 miembros. Como se puede apreciar, la zeolita ITQ-2 no presenta ningún punto de inflexión lo que indicaría la total ausencia de las supercavidades debido a la completa deslaminación del material. En cuanto a la zeolita MCM-56, la isoterma se sitúa a presiones parciales bajas por debajo de la zeolita DS-ITQ-2 debido al desplazamiento de las láminas unas con respecto a las otras (láminas “sumergidas”), por lo que no se forman realmente las supercavidades como tal. La zeolita DS-ITQ-2 presenta un punto de inflexión bastante marcado, aunque requiere una menor cantidad de argón para el llenado de las supercavidades. Este hecho evidencia la presencia de un menor número de láminas superpuestas a lo largo del eje *c* que en la zeolita MCM-22 debido al efecto de la deslaminación parcial. En otras palabras, mediante el procedimiento de síntesis de la zeolita DS-ITQ-2, se obtienen cristales de MCM-22 con un tamaño menor a lo largo del eje *c*, de acuerdo con nuestro objetivo original [1, 17, 30, 56].



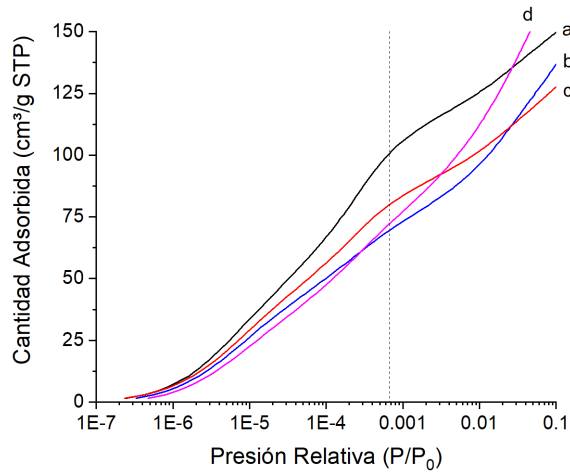


Figura 4.57: Isotermas de adsorción de Argón a 87 K de las zeolitas MCM-22 (a), MCM-56 (b), DS-ITQ-2 (c) e ITQ-2 (d) en su forma ácida.

Finalmente se estudió la morfología de las zeolitas en su forma ácida utilizando microscopios electrónicos de barrido de emisión de campo (FESEM) y de transmisión (TEM).

En la figura 4.58 se muestran las imágenes obtenidas con el FESEM a 50.000 aumentos de los cuatro materiales estudiados. Como se puede apreciar, la imagen *c* correspondiente a la zeolita DS-ITQ-2, destaca respecto al resto de las imágenes. En ella se aprecia perfectamente como el material está conformado por una serie de láminas con un bajo espesor dispuestas en el espacio de manera aleatoria. La configuración de las láminas recuerda a un castillo de naipes. Las imágenes *a* y *b*, pertenecientes a las zeolitas MCM-22 y MCM-56 respectivamente, muestran como los cristales se aglomeran de una manera muy compacta. Además el espesor de los mismos parece mayor que el de los cristales de la zeolita DS-ITQ-2. La imagen *d*, correspondiente a la zeolita ITQ-2, muestra cristales heterogeneos a causa de un cierto grado de rotura en el plano *a - b* debido al tratamiento postsintético de deslaminación [54].

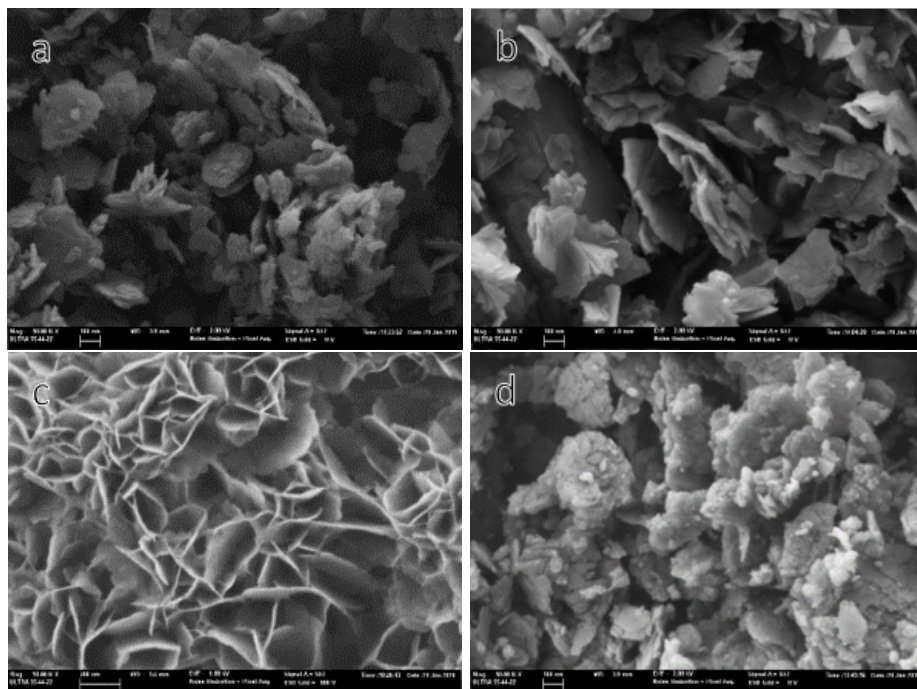


Figura 4.58: Imágenes FESEM de las muestras MCM-22 (a), MCM-56 (b), DS-ITQ-2 (c) e ITQ-2 (d) con una barra de escala de 100 nm.

En la figura 4.59 se muestran las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión (TEM) de las cuatro zeolitas en estudio. La imagen *a*, corresponde a la zeolita MCM-22 y muestra cristales con morfología hexagonal, dispuestos en su mayoría de manera paralela al plano de la imagen. Los escasos cristales dispuestos en perpendicular muestran un espesor considerable debido al apilamiento de las láminas. La imagen *b*, correspondiente a la zeolita MCM-56, muestra cristales más desordenados en el espacio que en el caso de la zeolita MCM-22. La zeolita DS-ITQ-2 (imagen *c*) presenta una orientación aleatoria de los cristales. Además, el espesor de los cristales es menor que en el caso de las zeolitas MCM-22 y MCM-56. Por último, la imagen *d*, perteneciente a la zeolita ITQ-2, muestra nanocristales sin una forma determinada y con un bajo espesor de láminas.

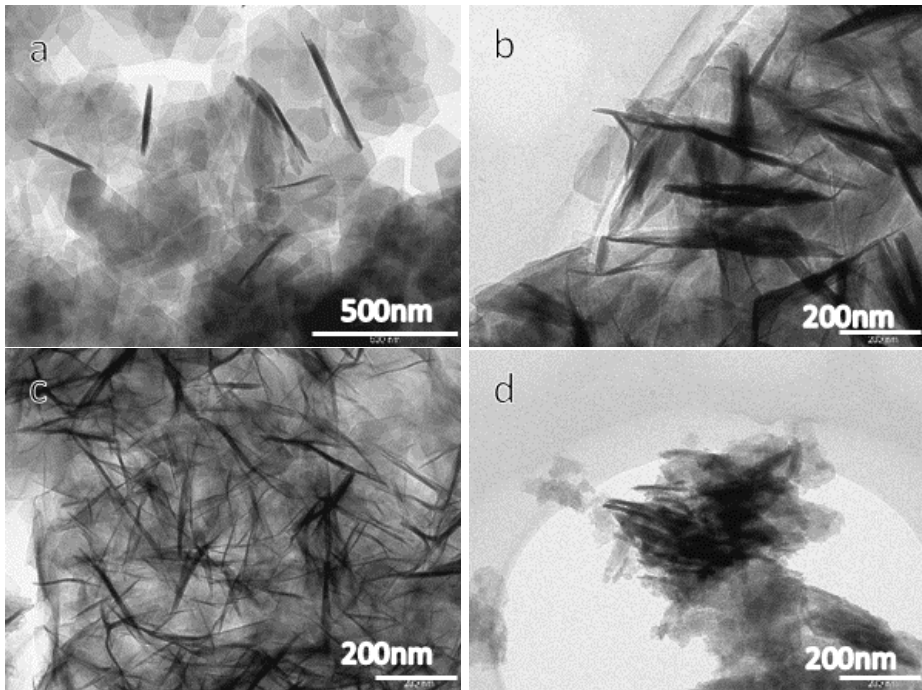


Figura 4.59: Imágenes TEM de las muestras MCM-22 (a), MCM-56 (b), DS-ITQ-2 (c) e ITQ-2 (d).

En este apartado se han comparado las propiedades fisicoquímicas de la zeolita DS-ITQ-2 optimizada, con tres materiales de la misma familia: MCM-22, MCM-56 e ITQ-2. La zeolita DS-ITQ-2, obtenida mediante la síntesis directa, presenta características fisicoquímicas intermedias entre los materiales con un mayor apilamiento de láminas (MCM-22 y MCM-56) y la zeolita completamente deslaminada (ITQ-2). El área externa, dos veces superior al de las zeolitas MCM-22 y MCM-56, proporciona una mayor disposición de centros ácidos Brönsted en la cara externa de los cristales que estas últimas. En cuanto a su estabilidad térmica, incluso después de los procesos de calcinación, intercambio y calcinación, sigue preservando la integridad estructural tal y como se ha mostrado por las técnicas de difracción de Rayos X y microscopía electrónica. En conclusión, el estudio comparativo entre la zeolita DS-ITQ-2 y las otras tres zeolitas con la misma estructura cristalina nos ha permitido demostrar que la zeolita DS-ITQ-2 está formada por un menor número de láminas en su estructura que conlleva a una mayor superficie externa y un mayor número de centros ácidos accesibles a moléculas de mayor tamaño, de acuerdo con nuestro objetivo inicial. Así, desde el punto de vista de su accesibilidad, la zeolita DS-ITQ-2 se acercaría al comportamiento de la ITQ-2 sin necesidad de utilizar procesos de deslaminación en su preparación. Así pues, tal y como planteamos en los objetivos de esta tesis, se ha conseguido un material con estructura de zeolita MWW con un menor tamaño a lo

largo del eje  $c$  que deberá presentar ventajas catalíticas con respecto a las zeolitas MCM-22 y MCM-56 descritas anteriormente. Así pues, a continuación se estudiará el comportamiento catalítico de la zeolita DS-ITQ-2.

### 4.3. Actividad catalítica de la zeolita DS-ITQ-2

En el siguiente apartado se evaluará la actividad catalítica de la zeolita DS-ITQ-2, comparándose con otras zeolitas con la misma o diferente estructura cristalina. En las dos reacciones que se llevarán a cabo se podrán correlacionar los resultados catalíticos obtenidos con las propiedades fisicoquímicas de los materiales antes descritos.

#### 4.3.1. Alquilación de benceno con propileno

La reacción de alquilación de benceno con propileno se lleva a cabo a escala industrial con el fin de obtener cumeno (isopropilbenceno), un intermedio en la producción de fenol y acetona [57, 58]. Las zeolitas empleadas en esta reacción son generalmente de poro grande (canales de 12 tetraedros), como por ejemplo la zeolita beta, evitando así las restricciones difusionales [59].

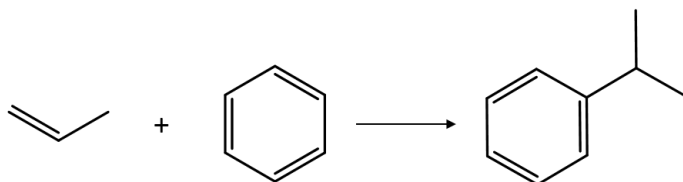


Figura 4.60: Reacción de alquilación de benceno con propileno para la obtención de cumeno.

La zeolita MCM-22, clasificada como zeolita de poro medio, se utiliza comercialmente como catalizador para esta reacción. Estudios previos confirman que en este caso únicamente participa en la reacción la superficie externa del material, con estructura MWW y con hemicavidades de 12 tetraedros en el exterior del cristal. Se comprende pues que la zeolita ITQ-2 haya mostrado una mejora sustancial de producción de cumeno comparada con la zeolita MCM-22 debido a su alta área externa [49].

A continuación se presentan los resultados de la actividad catalítica del material deslaminado por síntesis directa (DS-ITQ-2) comparándose con los materiales ITQ-2, MCM-56 y MCM-22, todos ellos descritos en el apartado 4.2.5 [42]. Esta reacción pone en valor el interés de obtener un catalizador con centros activos accesibles. En el caso particular de la estructura MWW son los centros situados en las hemicavidades externas o “copas” de las láminas (véase la figura 4.1). Así pues, se espera que aquellos materiales con mayor área externa y, por lo tanto, con un mayor número de “copas” expuestas en la cara externa del cristal, caso de las zeolitas ITQ-2 y DS-ITQ-2, sean los que den como resultado mayores conversiones bajo las mismas condiciones de reacción que los materiales con cristales formados por un mayor número de láminas, y por lo tanto con una menor superficie externa, como es el caso de las zeolitas MCM-56 y

MCM-22.

#### 4.3.1.1. Resultados catalíticos

En la figura 4.61 se representa la conversión de propileno frente al tiempo de reacción a la velocidad espacial de  $50 \text{ h}^{-1}$  de cada uno de los cuatro materiales en un reactor de lecho fijo. Las zeolitas ITQ-2 y DS-ITQ-2 presentan mayores conversiones que las zeolitas MCM-22 y MCM-56. Este hecho está relacionado con la mayor superficie externa que presentan las zeolitas deslaminadas frente a las tridimensionales (ver tabla 4.26). Además, al poseer una menor acidez Brönsted, aunque más accesible, tanto las zeolitas ITQ-2 como DS-ITQ-2 se desactivan a menor velocidad que las zeolitas MCM-22 y MCM-56 (ver tabla 4.24).

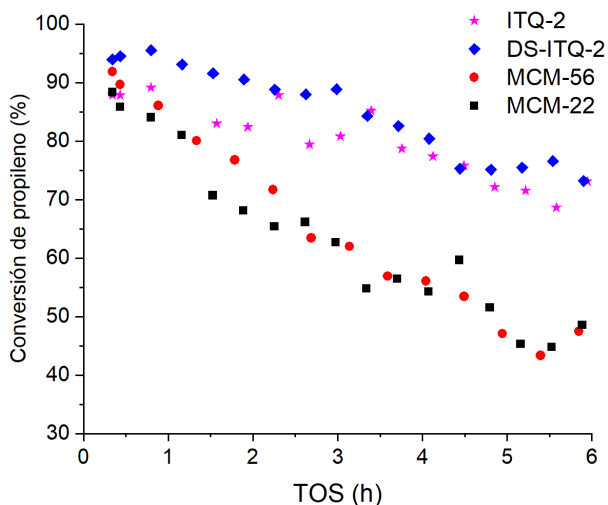


Figura 4.61: Conversión de propileno a la velocidad espacial de  $50 \text{ h}^{-1}$ .

Al aumentar la velocidad espacial hasta las  $100 \text{ h}^{-1}$  (figura 4.62) se observa la misma tendencia que en la figura 4.61, es decir, las zeolitas DS-ITQ-2 e ITQ-2 presentan mayores conversiones que las zeolitas MCM-22 y MCM-56 a lo largo del tiempo de reacción. En este caso, la zeolita ITQ-2 presenta conversiones en torno al 5% superiores a las de la zeolita DS-ITQ-2.

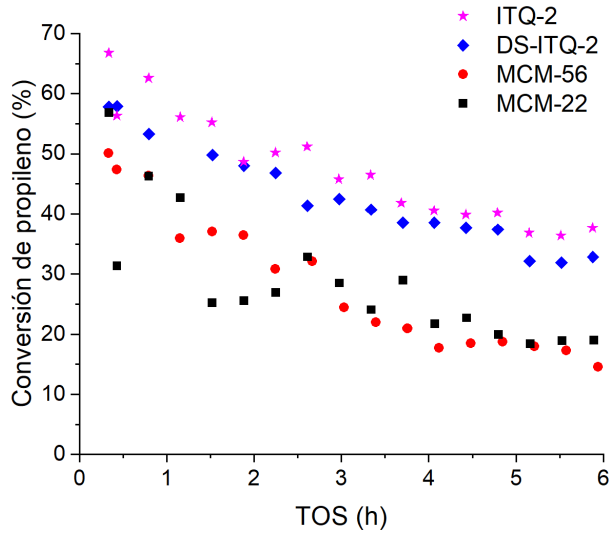


Figura 4.62: Conversión de propileno a la velocidad espacial de  $100 \text{ h}^{-1}$ .

Después de evaluar el comportamiento catalítico de los cuatro materiales, todos ellos con estructura MWW y con diferentes propiedades fisicoquímicas, se ha podido observar que la obtención de materiales con un alta área externa es determinante a la hora de llevar a cabo la reacción de alquilación de benceno para la obtención de cumeno. Además, pese a las diferencias notables en cuanto al área externa de los materiales deslaminados, así como también en la acidez superficial (ver tabla 4.25), la zeolita DS-ITQ-2 ofrece un comportamiento catalítico excelente comparado incluso con la zeolita ITQ-2, material de referencia para llevar a cabo esta reacción.

### 4.3.2. Producción de aromáticos a partir de biomasa

El 25 de septiembre de 2015 en la sede de la ONU, 193 países acordaron la aprobación de una serie de objetivos de desarrollo sostenible (ODS) de alcance mundial, a este acuerdo se le llamó *Agenda 2030*. En él se establecieron 17 objetivos de los cuales los números 7 y 15 están enfocados a la obtención de una energía más asequible para todos manteniendo el equilibrio de los ecosistemas, es decir, obteniendo materias primas a partir de la biomasa, lo que reduciría el impacto ambiental que producen las fuentes no renovables de materias primas como por ejemplo el petróleo, lo que induce a un proceso de descarbonización.

La transformación de la biomasa en productos de alto valor añadido está siendo objeto de estudio en los últimos años [60–63]. Una de las reacciones de interés es la obtención de la molécula *p-xileno*, molécula muy utilizada en la industria química ya

que está considerado como el precursor de múltiple polímeros como por ejemplo el poliéster y el polietilentereftalato (PET) [64, 65]. Tradicionalmente, el *p-xileno* se ha obtenido a partir del reformado catalítico de fracciones de nafta derivadas del petróleo, aunque también es posible su obtención a partir de la biomasa utilizando como reactivos el etileno y el 2,5-dimetilfurano (DMF) (figura 4.63). En el caso concreto del DMF, esta molécula se utiliza en numerosos estudios como molécula representativa de los aceites derivados de la biomasa [66, 67].

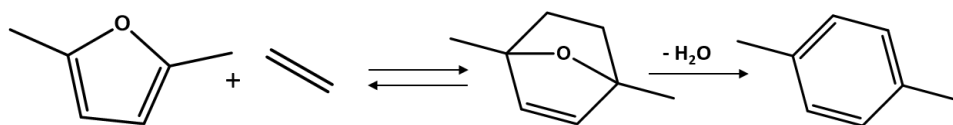


Figura 4.63: Reacción de cicloadición de Diels-Alder entre el 2,5-dimetilfurano y el etileno para dar oxanorborneno seguido de una deshidratación para la obtención de la molécula *p-xileno*.

De acuerdo con la literatura, dos de las zeolitas utilizadas para llevar a cabo la reacción de obtención del *p-xileno* a partir del DMF son la zeolita USY y la zeolita Beta, con estructuras FAU y BEA respectivamente, ambas con aperturas de poro de 12 tetraedros [68–71]. La estructura MWW contiene en su superficie externa hemicavidades con aperturas de 12 tetraedros, por lo que *a priori* debería ser una buena candidata para llevar a cabo esta reacción.

Aplicando el concepto del uso de mímicos para la obtención de zeolitas [72], se puede observar como el cicloaducto oxanorborneno (1,4-dimetil-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-eno) es similar a la diamina 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, utilizada como parte polar del tensioactivo empleado para la síntesis del material deslaminado DS-ITQ-2 (figura 4.64).

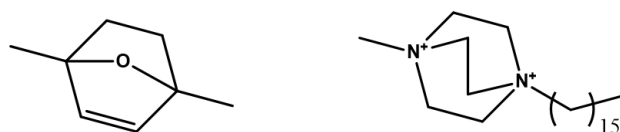


Figura 4.64: Oxanorborneno (izquierda) y tensioactivo mímico  $C_{16}DC_1$  (derecha).

Por lo tanto, si por un lado se necesitan zeolitas con canales o cavidades delimitadas por anillos de 12 tetraedros, y por otro, el concepto de mímicos hace probable que el oxanorborneno se pueda estabilizar perfectamente en las hemicavidades de la zeolita DS-ITQ-2, al igual que lo hace el tensioactivo utilizado para su preparación, es de suponer que dicha zeolita será una excelente candidata para llevar a cabo la reacción de obtención de *p-xileno* a partir del DMF [73].



### 4.3.2.1. Resultados catalíticos

Para llevar a cabo el estudio catalítico se utilizaron cinco catalizadores con tres estructuras diferentes, tales como la zeolita USY (CBV720, Zeolyst), con estructura FAU, la zeolita Beta (CP811, Zeolyst), con estructura BEA, y tres zeolitas con estructura MWW (MCM-22, DS-0,05 y DS-0,1). Estas dos últimas zeolitas han sido sintetizadas en el apartado 4.2.4, donde DS es la abreviatura de DS-ITQ-2 y 0,05 y 0,1 corresponden a la relación  $C_{16}DC_1/Si$  utilizada en su preparación. La razón por la cual se han utilizado estas tres zeolitas con estructura MWW ha sido para estudiar la influencia de la superficie externa, y por lo tanto la importancia del número de hemicavidades expuestas en la cara externa de los cristales, durante la síntesis de p-xileno a partir del 2,5-DMF.

En la figura 4.65 se muestran los difractogramas de RX de las cinco muestras en su forma ácida utilizadas en este estudio. Como se puede ver todas ellas presentan una estructura perfectamente cristalina descartándose la presencia de material amorfo.

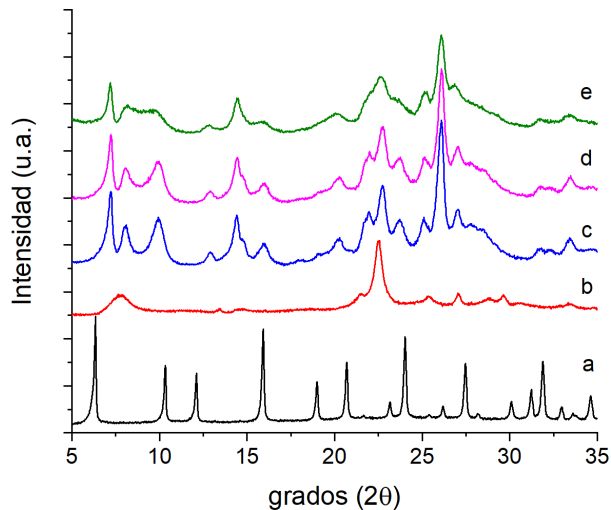


Figura 4.65: Difractogramas de las zeolitas en su forma ácida: USY (a), Beta (b), MCM-22 (c), DS-0,05 (d) y DS-0,1 (e).

En la tabla 4.27 se resumen las principales propiedades fisicoquímicas de los cinco materiales. Las cinco zeolitas presentan áreas BET entre los 500 y los 600  $m^2 \cdot g^{-1}$  aunque es en el área externa y en el volumen de microporo donde se observan las mayores diferencias. La zeolita USY, con un área externa de tan solo 66  $m^2 \cdot g^{-1}$ , poco más de un tercio del área externa que presenta la muestra DS-0,1, tiene un volumen de microporo de 0,27  $cm^3 \cdot g^{-1}$ , casi el doble que esta última. En cuanto a la zeolita Beta, presenta una alta área externa (186  $m^2 \cdot g^{-1}$ ) mientras que el volumen de microporo

es de  $0,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , valores intermedios entre las dos zeolitas deslaminadas. Las tres zeolitas MWW presentan unos valores de área externa que varían entre los 78 y los  $214 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , pasando por un intermedio que presenta una área de  $146 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . En cuanto a los volúmenes de microporo estos se encuentran en un rango entre los 0,2 y los  $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Tabla 4.27: Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas en su forma ácida.

	$\frac{Si}{Al}$	Área <sub>BET</sub> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Área <sub>micro</sub> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Área <sub>ext</sub> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Vol <sub>micro</sub> ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
<b>DS - 0,1</b>	11,6	567	353	214	0,15
<b>DS - 0,05</b>	10,9	546	400	146	0,17
<b>MCM - 22</b>	12,3	507	429	78	0,20
<b>Beta</b>	11,8	532	346	186	0,17
<b>USY</b>	14,0	600	534	66	0,27

En la figura 4.66 y tabla 4.28 se presentan los resultados de conversión y selectividad, obtenidos en un reactor discontinuo, a las 3 horas de reacción. Los catalizadores DS-0,05 y DS-0,1 presentan las mayores conversiones de 2,5-dimetilfurano (DMF) de toda la serie, aunque en términos de selectividad es con las zeolitas Beta y USY con las que se obtienen los mejores datos.

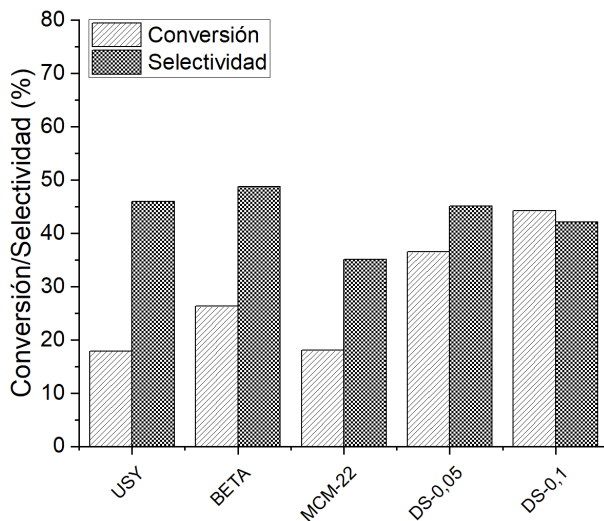


Figura 4.66: Conversión de dimetilfurano y selectividad a p-xileno a las 3 horas de reacción a  $240^\circ\text{C}$  y 52 bar.

Tabla 4.28: Conversión de 2,5-dimetilfurano y selectividad a p-xileno después de 3 y 20 horas de reacción a 240°C y 52 bar.

	3 horas		20 horas	
	Conv. (%)	Sel. (%)	Conv. (%)	Sel. (%)
<b>DS-0,1</b>	44	42	78	55
<b>DS-0,05</b>	37	45	64	50
<b>MCM-22</b>	18	35	51	47
<b>Beta</b>	26	49	44	46
<b>USY</b>	18	46	32	46

Al representar los milimoles de DMF convertidos por milimoles de aluminio (TOF o TurnOver Frequency) frente al área externa de las zeolitas con estructura MWW a las 3 horas de reacción, se observa una correlación casi lineal entre estos dos valores (figura 4.67). Para el cálculo del TOF se tuvieron en cuenta los milimoles de DMF convertidos, la relación  $Si/Al$  y el porcentaje del aluminio en posiciones tetraédricas, siendo del 81 % para la zeolita MCM-22 y del 73 % para las deslaminadas. A la vista de los datos obtenidos en la gráfica, parece evidente la relación directa entre el aumento del TOF con el aumento del número de hemicavidades expuestas en la parte externa de los cristales.

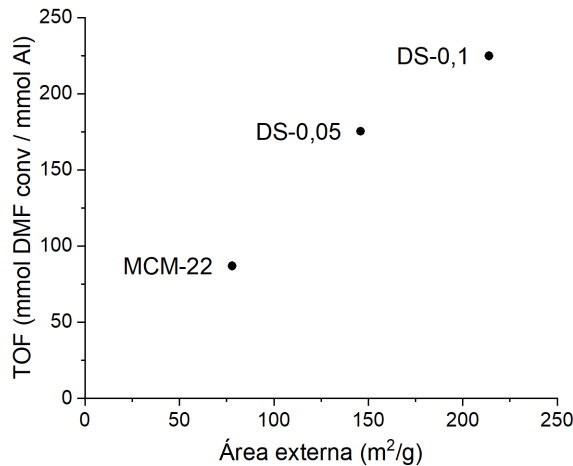


Figura 4.67: Relación entre el TOF y el área externa de los materiales con estructura MWW tras 3 horas de reacción.

Tras 20 horas de reacción se observa como todas las zeolitas con estructura MWW presentan mejores resultados de conversión y selectividad que las zeolitas USY y Beta

(figura 4.68 y tabla 4.28). Comparando las zeolitas con estructura MWW se puede ver un incremento de la conversión y de la selectividad a medida que aumenta la superficie externa de los materiales, siendo la zeolita DS-0,1 la que presenta los mejores resultados.

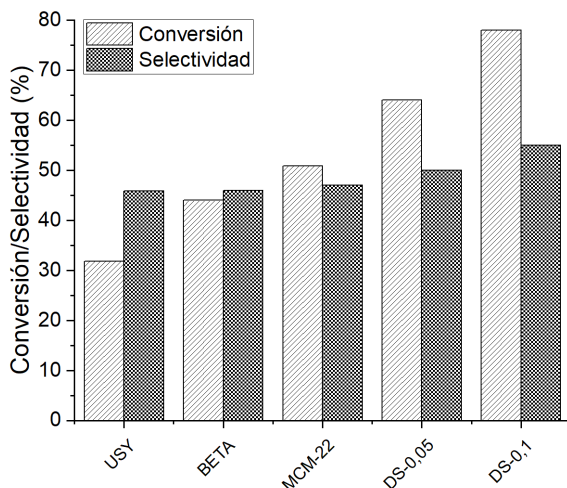


Figura 4.68: Conversión de dimetilfurano y selectividad a p-xileno a las 20 horas de reacción.

Para poder explicar por qué las zeolitas con estructura MWW presentan un mejor comportamiento catalítico que las zeolitas con estructuras FAU y BEA, se realizó un estudio y se determinó la estabilidad del intermedio de reacción (oxanorborneno) en las diferentes estructuras zeolíticas mediante cálculos DFT (*Density Functional Theory*). Los cálculos DFT se realizaron con el código VASP38 [74] utilizando la funcionalidad de tipo GGA de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [75, 76]. En la figura 4.69 se muestra la molécula de oxanorborneno en cada una de las estructuras. En el caso de la estructura FAU, esta molécula se ha situado en la supercavidad, mientras que en la estructura BEA se ha situado en la intersección de los canales. Para el caso de la estructura MWW, el oxanorborneno se ha situado en las hemicavidades de la lámina.

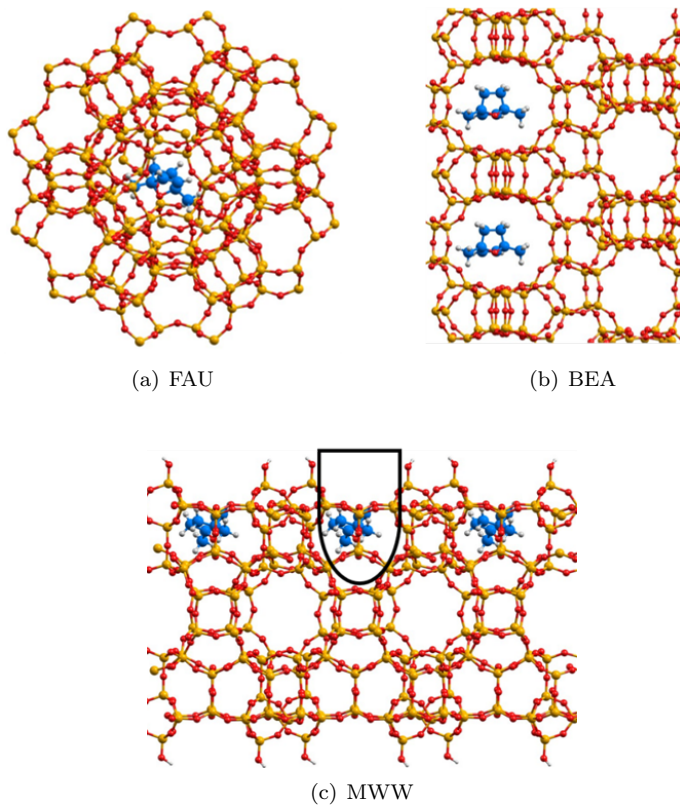


Figura 4.69: Oxanorborneno situado en las posiciones más estables de las estructuras zeolíticas FAU, BEA y MWW.

Los resultados obtenidos (tabla 4.29), muestran como se alcanza una mayor energía de estabilización cuando el oxanorborneno se sitúa en las hemicavidades de la estructura MWW, con una energía de  $-19,6$  kcal/mol. De los resultados se puede deducir que la estabilización por confinamiento, es decir, la estabilización por fuerzas de dispersión, es mayor en el caso de las hemicavidades situadas en la superficie del cristal de la MWW. Así pues, la zeolita DS-ITQ-2 con un mayor número de las cavidades adecuadas es la más activa y selectiva para la reacción de conversión del 2,5-DMF a p-xileno. Estos datos explican por qué las zeolitas con estructura MWW han presentado mejores resultados de reactividad que las zeolitas con estructura FAU y BEA.

Tabla 4.29: Energías de estabilización del oxanorborneno en las diferentes estructuras zeolíticas.

	$E \text{ (kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$
FAU	-12,0
BEA	-15,7
MWW	-19,6

En conclusión, se ha demostrado que los materiales con estructura MWW presentan mejores rendimientos a la molécula p-xileno que las zeolitas USY y Beta con estructuras FAU y BEA respectivamente. El aumento de conversión del DMF en la estructura MWW se ha podido correlacionar con el aumento de la superficie externa, ya que también lo hace el número de hemicavidades accesibles donde tiene lugar la reacción, siendo la zeolita DS-0,1 la que presenta los mejores resultados. Por último, mediante cálculos DFT se ha demostrado que la estructura MWW es la que mejor estabiliza el intermedio de reacción, dando lugar el proceso de cicloadición en las hemicavidades de las láminas.

## 4.4. Conclusiones

A lo largo del presente capítulo se ha desarrollado una metodología para la obtención de la zeolita ITQ-2 deslaminada por síntesis directa (DS-ITQ-2), utilizando para ello la combinación del agente director de estructura HMI y un tensioactivo cuyo papel en la síntesis ha sido racionalizado.

Estudiando el efecto de la relación  $HMI/Si$  en el gel de síntesis sobre el material final, se ha podido demostrar que se necesita una relación mínima de 0,3 para la formación de la estructura MWW. Por su parte, un incremento de esta relación de 0,3 a 0,4 aumenta el apilamiento de las láminas disminuyendo de esta manera el área externa del material.

También se ha estudiado la influencia sobre la síntesis de la parte polar del surfactante, sintetizando para ello tres compuestos diferentes. El primero de ellos, el  $C_{16}MH$ , se ha obtenido a partir de la molécula hexametileneimina. Los otros dos tensioactivos se han obtenido a partir de la molécula DABCO, dando como resultado un tensioactivo monocuaternario ( $C_{16}D$ ) y uno dicuaternario ( $C_{16}DC_1$ ). Utilizando siempre la misma relación molar en el gel de síntesis, se ha podido demostrar que el tensioactivo formado a partir del DABCO y con ambos nitrógenos tetrasustituidos ( $C_{16}DC_1$ ), ha sido el que mayor afinidad ha tenido por la estructura MWW, consiguiendo de esta manera los mayores valores de área externa.

Continuando con la optimización del tensioactivo, se han utilizado tres longitudes de cadena diferentes con las que se han preparado el  $C_6DC_1$ , el  $C_{12}DC_1$  y el  $C_{16}DC_1$ . El tensioactivo con la cadena alquílica más corta ha dado lugar a la obtención de una zeolita similar a la zeolita MCM-22. La aparición del pico (002) en los difractogramas de Rayos X ha evidenciado el alto nivel de apilamiento de las láminas MWW, obteniendo un área externa de tan solo  $117 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La incorporación de una cadena alifática de 12 carbonos en el surfactante ha evidenciado un claro avance en la obtención de un material deslaminado, mostrando un área externa de  $198 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , aunque los mejores resultados se han obtenido con la cadena de 16 átomos de carbono, donde el área externa se ha visto incrementada hasta los  $214 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

La modificación de la relación  $C_{16}DC_1/Si$  entre 0 y 0,125, manteniendo la relación  $HMI/Si$  de 0,3, ha permitido la obtención del material DS-ITQ-2 con una deslaminación controlada. Con una relación  $C_{16}DC_1/Si$  de 0 se ha obtenido un material tridimensional con un gran número de láminas apiladas en el eje  $c$ , mientras que con una relación de 0,125 la fase obtenida ha sido la amorfa. La relación óptima para conseguir la zeolita DS-ITQ-2 con un máximo de deslaminación ha sido de 0,1. Además, se ha cuantificado por medio de microscopía electrónica de alta resolución, el porcentaje de cristales formados por 1, 2, 3, 4 o más láminas en cada uno de los cinco materiales sintetizados.

Por último se ha comparado el material óptimo DS-ITQ-2 con tres zeolitas de

la misma familia, MCM-22, MCM-56 e ITQ-2. El material deslaminado por síntesis directa ha mostrado propiedades fisicoquímicas intermedias entre los materiales tridimensionales (MCM-22 y MCM-56) y el material completamente deslaminado (ITQ-2).

Para poder evaluar el comportamiento catalítico de estos cuatro materiales (MCM-22, MCM-56, DS-ITQ-2 e ITQ-2), se ha llevado a cabo la reacción de alquilación de benceno con propileno para la obtención de cumeno. Como se ha podido comprobar, la zeolita DS-ITQ-2 tiene un comportamiento catalítico más próximo al de la zeolita ITQ-2 que al de las otras dos zeolitas. Los resultados obtenidos permiten obtener un catalizador para la preparación de cumeno, muy competitivo con respecto a los catalizadores existentes.

También se ha llevado a cabo la reacción de obtención de p-xileno a partir de DMF y etileno comparándose la actividad catalítica de tres zeolitas con estructura MWW, y diferentes grados de deslaminación, con las zeolitas USY y Beta. Las zeolitas con estructura MWW han mostrado un mejor comportamiento catalítico que las zeolitas USY y Beta. Además, se ha observado la influencia de la superficie externa de las zeolitas con estructura MWW sobre el grado de conversión del DMF, siendo la zeolita DS-0,1, con una superficie externa de  $214 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , la que mayores rendimientos a p-xileno ha obtenido de toda la serie. Por último, mediante el apoyo de cálculos teóricos DFT, se ha podido demostrar que la reacción está más favorecida en las hemicavidades de la estructura MWW que en el interior de la cavidad y los canales de las estructuras FAU y BEA.



# Bibliografía

- [1] M. Polozij, H. V. Thang, M. Rubes, P. Eliasova, J. Cejka, and P. Nachtigall. *Dalton Transactions*, 43(27):10443–10450, 2014.
- [2] C. Baerlocher, L. B. McCusker, and D. H. Olson. In *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*, pages 234–235. Elsevier Science B.V., Amsterdam, sixth edition edition, 2007.
- [3] W. J. Roth and D. L. Dorset. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142:32, 2011.
- [4] L. Puppe and J. Weisser. Crystalline aluminosilicate psh-3 and its process of preparation, March 27 1984. US Patent 4,439,409.
- [5] S. I. Zones. New zeolite ssz-25, 1987. EP0231860.
- [6] S. I. Zones, S.J. Hwang, and M. E. Davis. *Chemistry – A European Journal*, 7(9):1990–2001, 2001.
- [7] M. K. Rubin and P. Chu. Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis and use, 1990. US Patent 4,954,325.
- [8] M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, and M. K. Rubin. *Science*, 264(5167):1910–1913, 1994.
- [9] S. Nicolopoulos, J. M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, A. Corma, C. Corell, J. M. Guil, and J. Perez-Pariente. *Journal of the American Chemical Society*, 117(35):8947–8956, 1995.
- [10] D. L. Dorset, W. J. Roth, and C. J. Gilmore. *Acta Crystallographica Section A*, 61:516–27, Sep 2005.
- [11] L. Palin, G. Croce, D. Viterbo, and M. Milanese. *Chemistry of Materials*, 23(22):4900–4909, 2011.
- [12] St. L. Lawton, A. S. Fung, G. J. Kennedy, L. B. Alemany, C. D. Chang, G. H. Hatzikos, D. N. Lissy, M. K. Rubin, H.K. C. Timken, S. Steuernagel, and D. E. Woessner. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(9):3788–3798, 1996.

- [13] A. S. Fung, S. L. Lawton, and W. J. Roth. Synthetic layered mcm-56, its synthesis and use, November 8 1994. US Patent 5,362,697.
- [14] R. Millini, G. Perego, W. O. Parker Jr, G. Bellussi, and L. Carluccio. *Microporous Materials*, 4(2-3):221-230, 1995.
- [15] X. Ouyang, S.J. Hwang, R. C. Runnebaum, D. Xie, Y.J. Wanglee, T. Rea, S. I. Zones, and A. Katz. *Journal of the American Chemical Society*, 136(4):1449-1461, 2014.
- [16] S. Jin Kim, K.D. Jung, and O.S. Joo. *Journal of Porous Materials*, 11(4):211-218, 2004.
- [17] A. Corma, M. J. Díaz-Cabanas, M. Moliner, and C. Martínez. *Journal of Catalysis*, 241(2):312-318, 2006.
- [18] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, and T. Yashima. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(15):2897-2905, 2001.
- [19] P. Wu and T. Tatsumi. *Chemical Communications*, pages 1026-1027, 2002.
- [20] F. Song, Y. Liu, H. Wu, M. He, P. Wu, and T. Tatsumi. *Journal of Catalysis*, 237(2):359-367, 2006.
- [21] W Fan, P Wu, S Namba, and T. Tatsumi. *Angewandte Chemie International Edition*, pages 236-240, 2004.
- [22] X. Ouyang, Y.J. Wanglee, S.J. Hwang, D. Xie, T. Rea, S. I. Zones, and A. Katz. *Dalton Transactions*, 43(27):10417-10429, 2014.
- [23] W. J. Roth, D. L. Dorset, and G. J. Kennedy. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142(1):168-177, 2011.
- [24] W. J. Roth, C. T. Kresge, J. C. Vartuli, M. E. Leonowicz, A. S. Fung, and S. B. McCullen. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 94, pages 301-308. Elsevier, 1995.
- [25] W. J. Roth, P. Chlubná, M. Kubů, and D. Vitvarová. *Catalysis Today*, 204(0):8-14, 2013.
- [26] M. Shamzhy, M. Mazur, M. Opanasenko, W. J. Roth, and J. Cejka. *Dalton Transactions*, 43(27):10548-10557, 2014.
- [27] A. J. Schwanke, U. Díaz, A. Corma, and S. Pergher. *Microporous and Mesoporous Materials*, 275:26 - 30, 2019.
- [28] A. Corma, V. Fornés, and S. Pergher. Método de preparación y propiedades catalíticas de un sólido microporoso con alta superficie externa, 1999. ES 2124154.
- [29] A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen, and J. G. Buglass. *Nature*, 396(6709):353-356, 1998. 10.1038/24592.

- [30] A. Corma, V. Fornes, J. M. Guil, S. Pergher, T. L. M. Maesen, and J. G. Buglass. *Microporous and Mesoporous Materials*, 38:301, 2000.
- [31] U. Díaz, V. Fornés, and A. Corma. *Microporous and Mesoporous Materials*, 90(1):73–80, 2006. Dedicated to the late Denise Barthomeuf, George Kokotailo and Sergey P. Zhdanov in appreciation of their outstanding contributions to zeolite science.
- [32] I. Ogino, M. M. Nigra, S.J. Hwang, J.M. Ha, T. Rea, S. I. Zones, and A. Katz. *Journal of the American Chemical Society*, 133(10):3288–3291, 2011.
- [33] S. I. Zones and W. Burton. Molecular sieve ssz-70 composition of matter and synthesis thereof, September 19 2006. US Patent 7,108,843.
- [34] R. H. Archer, S. I. Zones, and M. E. Davis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 130(1–3):255–265, 2010.
- [35] I. Ogino, E. A. Eilertsen, S.J. Hwang, T. Rea, D. Xie, X. Ouyang, S. I. Zones, and A. Katz. *Chemistry of Materials*, 25(9):1502–1509, 2013.
- [36] S. Smeets, Z. J. Berkson, D. Xie, S. I. Zones, W. Wan, X. Zou, M.F. Hsieh, B. F. Chmelka, L. B. McCusker, and C. Baerlocher. *Journal of the American Chemical Society*, 139(46):16803–16812, 2017. PMID: 29068208.
- [37] X. Yin, N. Chu, J. Yang, J. Wang, and Z. Li. *Catalysis Communications*, 43:218–222, 2014.
- [38] E. M. Gallego, C. Paris, C. Martínez, M. Moliner, and A. Corma. *Chemical Communications*, 54(71):9989–9992, 2018.
- [39] H. Y. Luo, V. K. Michaelis, S. Hodges, R. G. Griffin, and Y. Roman-Leshkov. *Chemical Science*, 2015.
- [40] L. Wu, V. Degirmenci, P. C. M. M. Magusin, B. M. Szyja, and E. J. M. Hensen. *Chemical Communications*, 48(76):9492–9494, 2012.
- [41] M. A. Camblor, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, and C. Baerlocher. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(1):44–51, 1998.
- [42] V. J. Margarit, M. E. Martínez-Armero, M. T. Navarro, C. Martínez, and A. Corma. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(46):13724–13728, 2015.
- [43] R. Ravishankar, D. Bhattacharya, N. E. Jacob, and S. Sivasanker. *Microporous Materials*, 4(1):83–93, 1995.
- [44] G. J. Kennedy, S. L. Lawton, A. S. Fung, M. K. Rubin, and S. Steuernagel. *Catalysis Today*, 49(4):385–399, 1999.
- [45] C. Delitala, M. D. Alba, A. I. Becerro, D. Delpiano, D. Meloni, E. Musu, and I. Ferino. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118(1):1–10, 2009.
- [46] M. Boronat and A. Corma. *ACS Catalysis*, 9(2):1539–1548, 2019.

- [47] A. J. Schwanke, S. Pergher, U. Díaz, and A. Corma. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254:17–27, 2017. Zeolites for a Sustainable World.
- [48] A. L. Santos Marques, J. L. Fontes Monteiro, and H. O. Pastore. *Microporous and Mesoporous Materials*, 32(1–2):131–145, 1999.
- [49] A. Corma, V. Martinez-Soria, and E. Schnoefeld. *Journal of Catalysis*, 192:163–173, 05 2000.
- [50] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S.W. Sing. *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10):1051–1069, 2015.
- [51] <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [52] B. Elyassi, X. Zhang, and M. Tsapatsis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 193(0):134–144, 2014.
- [53] W. Kolodziejwski, C. Zicovich-Wilson, C. Corell, J. Perez-Pariente, and A. Corma. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(18):7002–7008, 1995.
- [54] A. Corma, Diaz U., V. Fornes, J. M. Guil, J. Martinez-Triguero, and E. J. Creighton. *Journal of Catalysis*, 191:218, 2000.
- [55] P. Bai, D. H. Olson, M. Tsapatsis, and J. I. Siepmann. *ChemPhysChem*, 15(11):2225–2229, 2014.
- [56] A. Corma, U. Diaz, V. Fornés, J. M. Guil, J. Martinez-Triguero, and E. J. Creighton. *Journal of Catalysis*, 191(1):218–224, 2000.
- [57] C. Martínez and A. Corma. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(13–14):1558–1580, 2011.
- [58] W. Vermeiren and J.-P. Gilson. *Topics in Catalysis*, 52(9):1131–1161, 2009.
- [59] R. Martínez-Franco, C. Paris, M. E. Martínez-Armero, C. Martínez, M. Moliner, and A. Corma. *Chemical Science*, 7(1):102–108, 2016.
- [60] T. J. Farmer and M. Mascal. chapter 4, pages 89–155. John Wiley and Sons, Ltd, 2015.
- [61] W. H. Faveere, S. Van Praet, B. Vermeeren, K. N. R. Dumoleijn, K. Moonen, E. Taarning, and B. F. Sels. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(22):12204–12223, 2021.
- [62] B. Song, Z. Wu, Y. Yu, and H. Wu. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(16):7336–7345, 2020.
- [63] J. He, L. Chen, S. Liu, K. Song, S. Yang, and A. Riisager. *Green Chemistry*, 22:6714–6747, 2020.
- [64] J. J. Pacheco and M. E. Davis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(23):8363–8367, 2014.

- 
- [65] R. A.F. Tomas, J. C.M. Bordado, and J. F.P. Gomes. *Chemical Reviews*, 113(10):7421–7469, 2013.
- [66] A. Corma, S. Iborra, and A. Velty. *Chemical Reviews*, 107(6):2411–2502, 2007. PMID: 17535020.
- [67] H. Wang, C. Zhu, D. Li, Q. Liu, J. Tan, C. Wang, C. Cai, and L. Ma. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 103:227–247, 2019.
- [68] C. L. Williams, C.C. Chang, P. Do, N. Nikbin, S. Caratzoulas, D. G. Vlachos, R. F. Lobo, W. Fan, and P. J. Dauenhauer. *ACS Catalysis*, 2(6):935–939, 2012.
- [69] R. Y. Rohling, E. Uslamin, B. Zijlstra, I. C. Tranca, I. A. W. Filot, E. J. M. Hensen, and E. A. Pidko. *ACS catalysis*, 8(2):760–769, 2018.
- [70] T.W. Kim, S.Y. Kim, J.C. Kim, Y. Kim, R. Ryoo, and C.U. Kim. *Applied Catalysis B: Environmental*, 185:100–109, 2016.
- [71] R. Zhao, Z. Zhao, S. Li, A.N. Parvulescu, U. Müller, and W. Zhang. *ChemSusChem*, 11(21):3803–3811, 2018.
- [72] E. M. Gallego, M. T. Portilla, C. Paris, A. León-Escamilla, M. Boronat, M. Moliner, and A. Corma. *Science*, 355(6329):1051, 2017.
- [73] V. J. Margarit, E. M. Gallego, C. Paris, M. Boronat, M. Moliner, and A. Corma. *Green Chemistry*, 22:5123–5131, 2020.
- [74] G. Kresse and J. Furthmüller. *Physical Review B*, 54:11169–11186, Oct 1996.
- [75] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Physical Review Letters*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [76] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Physical Review Letters*, 78:1396–1396, Feb 1997.

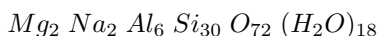


## Capítulo 5

# Zeolita Nano-Ferrierita

### 5.1. Introducción

La zeolita ferrierita es una zeolita natural presente en lugares como Kamloops Lake (British Columbia, Canadá) o Weitendorf (Steiermark, Austria) entre otros, y cuyo nombre se debe al geólogo e ingeniero de minas Walter Frojoerick Ferrier (1865 - 1950, Canadá). Este material presenta una celda unidad compuesta por 36 átomos T unidos a un total de 72 átomos de oxígeno. Philip A. Vaughan describió la estructura de la zeolita ferrierita [1], la cual catalogó dentro del grupo espacial  $Imm$  [2], siendo la composición de su celda unidad:



con los parámetros de celda que aparecen en la tabla 5.1:

Tabla 5.1: Parámetros de la celda unidad.

$$\begin{array}{lll} a = 19,1560 \text{ \AA} & b = 14,1270 \text{ \AA} & c = 7,4890 \text{ \AA} \\ \alpha = 90,000^\circ & \beta = 90,000^\circ & \gamma = 90,000^\circ \end{array}$$

La zeolita ferrierita está formada por láminas compuestas de pentasilos que se expanden en el plano  $b$ - $c$  y se apilan a lo largo del eje  $a$ , siendo esta la dirección cristalográfica  $[100]$  (figura 5.1). Cuando al menos dos de estas láminas se apilan, forman un sistema bidireccional de canales microporosos rectilíneos con aperturas de 8 y 10 tetraedros (figura 5.2). Los canales de 10 tetraedros ( $4,2 \times 5,4 \text{ \AA}$ ) se orientan paralelamente al eje  $c$   $[001]$ , mientras que los de 8 tetraedros ( $3,5 \times 4,8 \text{ \AA}$ ) lo hacen paralelamente al eje  $b$   $[010]$  (figura 5.3), interseccionando en un ángulo de  $90^\circ$ . En estos últimos se encuentran unos ensanchamientos conocidos como *Cavidades ferrierita*.

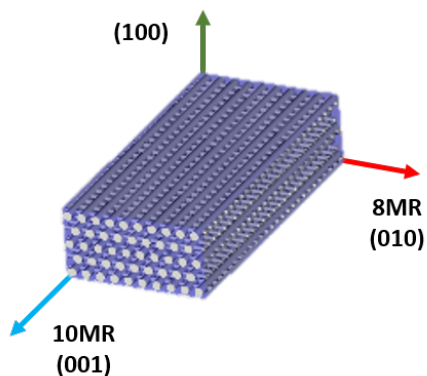


Figura 5.1: Esquema de la zeolita ferrierita.

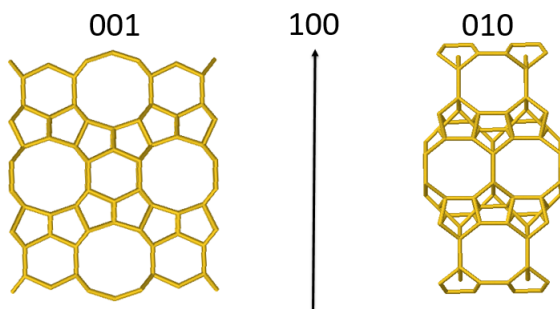


Figura 5.2: Vista frontal de los canales de 10 tetraedros (izquierda) y 8 tetraedros (derecha) correspondientes a las direcciones cristalográficas  $[001]$  y  $[010]$  respectivamente.

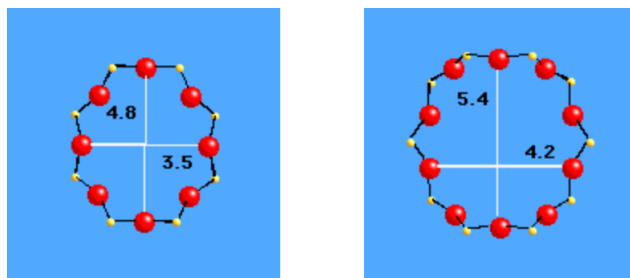


Figura 5.3: Dimensiones de las aperturas de poro de 8 tetraedros (izquierda) y 10 tetraedros (derecha) medidas en Å.



En general, las longitudes relativas de los ejes varían en función de su composición química, siendo  $c > b \gg a$  para la zeolita ferrierita con aluminio o con boro. En el caso de la zeolita ferrierita pura sílice las longitudes relativas de  $b$  y  $c$  varían en función de las condiciones de síntesis, aunque estas siempre son mayores que  $a$  [3-6].

La zeolita ferrierita es una de las zeolitas más estudiadas gracias, en parte, a que se puede sintetizar con un gran número de agentes directores de estructura, ya sean inorgánicos [7], orgánicos [8] o combinaciones de ellos [9]. Además, esta zeolita también se puede preparar tanto en un medio de síntesis alcalino como neutro, siendo necesaria la incorporación de iones  $F^-$  como agentes mineralizantes para este último caso [10].

Pocos son los ejemplos que detallan la preparación de la zeolita ferrierita utilizando el  $Na^+$  o el  $K^+$  como únicos agentes directores de estructura [11, 12]. Mayoritariamente se han descrito procedimientos de síntesis donde el agente director de estructura es una molécula orgánica ya sea en un medio de síntesis básico o neutro.

En medio básico se ha utilizado dietanolamina [13], 1,4-diaminobutano [8], etilendiamina [14], pirrolidina [9], piperidina [15], piridina [16] y tetrahidrofurano [17] entre otros (figura 5.4).

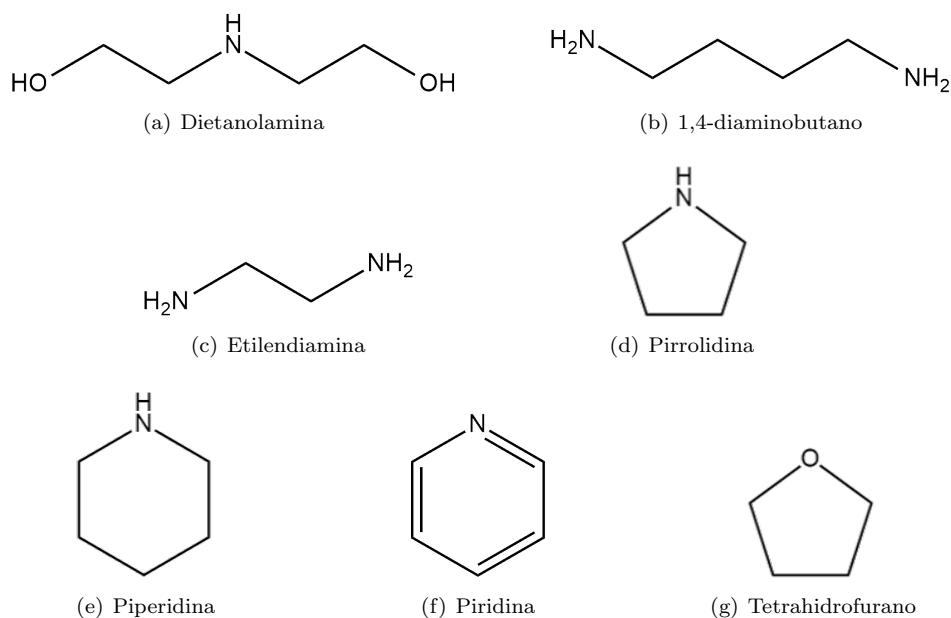


Figura 5.4: Agentes directores de estructura de la zeolita ferrierita utilizados en medio básico.

En el caso de las síntesis en medio neutro, algunos de los agentes directores de estructura utilizados han sido 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (ATMPip, síntesis de la PREFER), pirazina o piperazina [18], así como combinaciones de dos agentes directores de estructura como por ejemplo pirrolidina, hexametileneimina (HMI), bencilmetilpirrolidinio (bmp) o 2-hidroximetil-1-bencil-1-metilpirrolidinio (bmpol) con tetrametilamonio (TMA) [10, 19, 20], o como propilamina y trietilamina en combinación con pirrolidina [4] entre otros (figura 5.5).

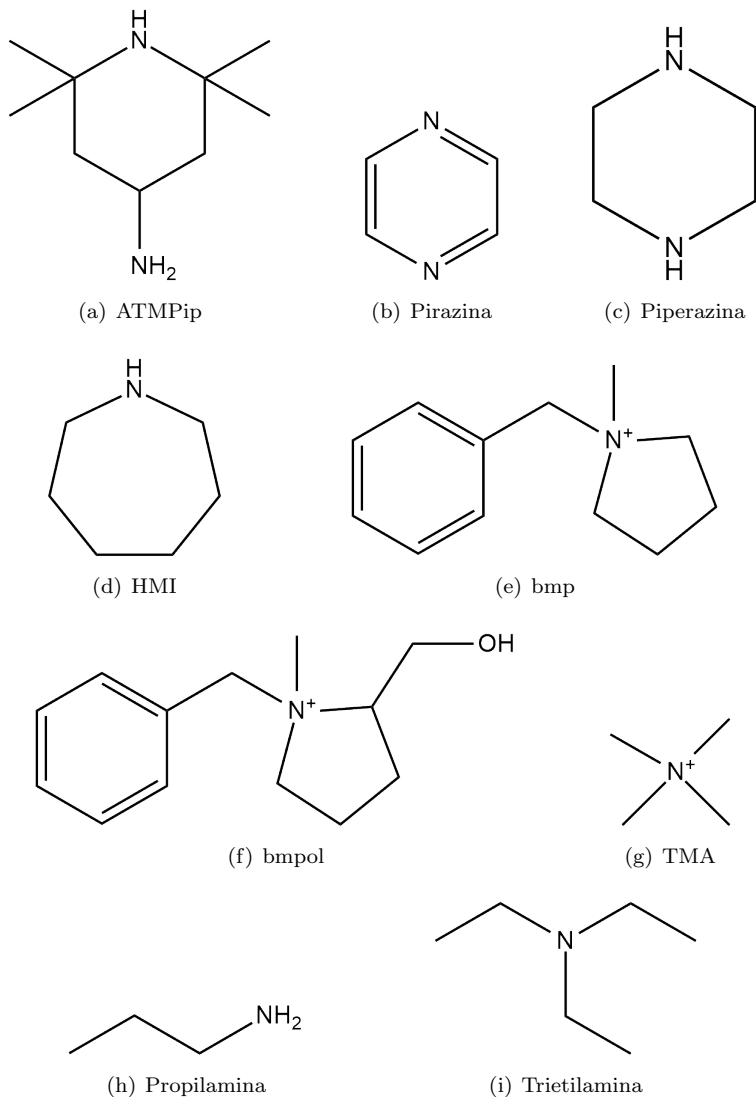


Figura 5.5: Agentes directores de estructura de la zeolita ferrierita utilizados en medio neutro.

La zeolita ferrierita está considerada como una de las zeolitas más importantes dentro del campo de la catálisis heterogénea. Esta pertenece al grupo llamado “Big Five” compuesto por las zeolitas beta (BEA), mordenita (MOR), zeolita Y (FAU), ZSM-5 (MFI) y la propia ferrierita (FER) [21], aunque las zeolitas con estructura chabacita (CHA) ya se están incluyendo dentro de este grupo. La principal aplicación catalítica de la zeolita ferrierita es la isomerización de butenos para la obtención del isobuteno, molécula de gran interés ya que con ella se pueden obtener diferentes derivados como el metiltercbutileter (MTBE), metacrilato de metilo (MMA), caucho butílico y otros productos de alto valor añadido [22]. Además, esta zeolita también puede ser utilizada como aditivo en el proceso FCC para aumentar el rendimiento a olefinas en el producto final [23, 24].

La zeolita ferrierita se considera como una zeolita monodireccional de canales de 10 tetraedros [6]. Esto es debido a que los anillos de 8 tetraedros, con un diámetro de poro estrecho, dificultan e incluso impiden el paso de moléculas a través de ellos, y por lo tanto, esta difusión se realiza preferentemente a través de los canales de 10 tetraedros. Para evitar los problemas difusionales que aparecen debido al largo recorrido que deben realizar las moléculas a través de los cristales, así como también la rápida desactivación del catalizador por la formación de depósitos carbonosos, han sido diferentes las estrategias sintéticas utilizadas para mejorar el comportamiento catalítico de estos materiales.

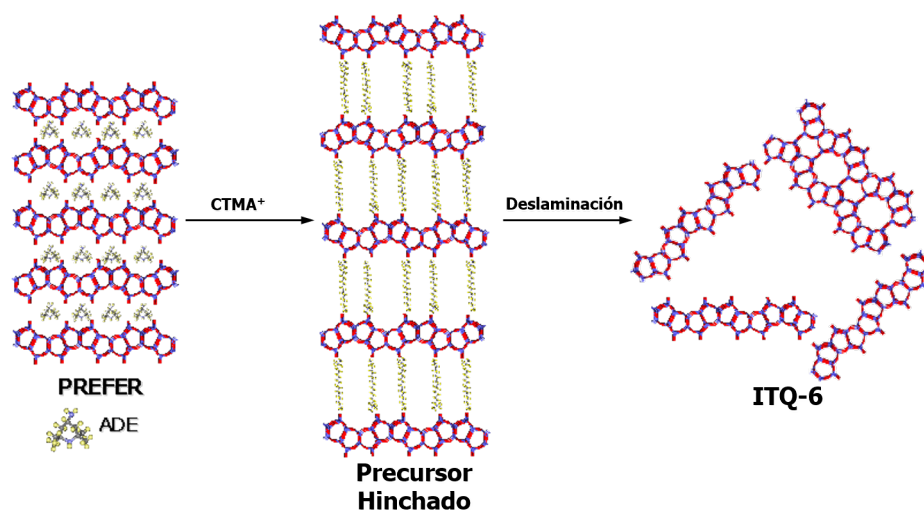


Figura 5.6: Procedimiento de deslaminación de la zeolita PREFER para la obtención de la zeolita ITQ-6.

Los primeros métodos desarrollados para la mejora de las propiedades catalíticas de estos catalizadores tipo ferrierita se realizaron según la estrategia Top-Down, que

consiste en sintetizar el material de referencia y después aplicar una serie de tratamientos post-sintéticos. Corma y colaboradores, aplicando el método con el cuál se obtuvo la zeolita ITQ-2 [25], sintetizaron la zeolita ITQ-6 [26]. El procedimiento se basa en el hinchamiento del precursor laminar de la zeolita ferrierita (PREFER [18]) con el surfactante CTABr y la posterior deslaminación mediante tratamientos de ultrasonidos. La zeolita ITQ-6 (figura 5.6), con áreas externas superiores a los  $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , está formada por láminas que se extienden a lo largo del plano  $b$ - $c$ , lo cual le confiere unas propiedades óptimas para ser utilizada como soporte de metales en la reacción de Fischer–Tropsch [27] o de hidrocrqueo [28] entre otras. Por el contrario, la pérdida de un excesivo volumen de microporo la descarta para ser utilizada en las reacciones donde se buscaba una selectividad de forma que venga dada por la geometría de los poros [29].

Pérez Ramírez y colaboradores, mediante procesos de desilicación y desaluminización sobre la zeolita ferrierita en su forma tridimensional, generaron mesoporosidad intracristalina en esta estructura, aunque con volúmenes de poro  $\leq 0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  y bajos rendimientos al material final [30, 31]. El grupo de Góra-Marek, en Polonia, propuso un método post-sintético para la desaluminización del material y posterior desilicación utilizando como reactivos el  $\text{HNO}_3$  y el  $\text{LiOH}$ , pero con resultados poco concluyentes [32].

Valtchev y colaboradores desarrollaron un método de desilicación basado en la mezcla  $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ , obteniéndose materiales con áreas externas no superiores a los  $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y unos volúmenes de mesoporo máximos de  $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  [33]. A estas estrategias hay que sumar la utilizada por Ivanova y colaboradores, donde se introducía el surfactante CTABr en un tratamiento post-sintético para la obtención de una segunda fase, en este caso el material mesoporoso MCM-41, que coexistía con la fase ferrierita [34].

Debido a la gran robustez de la estructura FER frente a los tratamientos post-sintéticos, se han desarrollado otros métodos denominados “Bottom-Up”, basados en la síntesis directa del material deseado.

En el año 2013, investigadores de Korea y Francia utilizaron la molécula Colina (N,N,N-trimetiletanolamónio, figura 5.7a) para la obtención de la zeolita ferrierita en forma de nanoagujas [35]. Esta morfología presenta un reducido tamaño en dos de las direcciones espaciales (10 nm), aunque el eje más largo del cristal sigue siendo el de los canales de 10 tetraedros ( $>100 \text{ nm}$ ), que es el que se desearía disminuir. Además, el rango de composiciones con el que se obtiene dicho material es muy estrecho. También se han llevado a cabo estrategias donde se utilizan mezclas de agentes directores de estructura como por ejemplo piperidina y TMAOH [36]. En este caso el agente director de estructura TMAOH actúa favoreciendo la formación de las denominadas *cavidades ferrierita* además de favorecer la cristalización, lo que parece ser que propicia la aparición de mesoporosidad interparticular por la formación de agregados cristalinos.

En otros procedimientos de síntesis se han utilizado organosilanos para la for-

mación de mesoporosidad intracristalina. Junto al agente director de estructura, en este caso pirrolidina, se introducía el organosilano Cloruro de 3-(trimetoxisilil)propil-octadecildimetilamonio (TPOAC, figura 5.7b) en proporciones muy bajas respecto al Si, con una relación máxima TPOAC/Si = 0,036. Mediante este método se han conseguido materiales con áreas externas cercanas a los  $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y unos volúmenes totales de  $0,29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

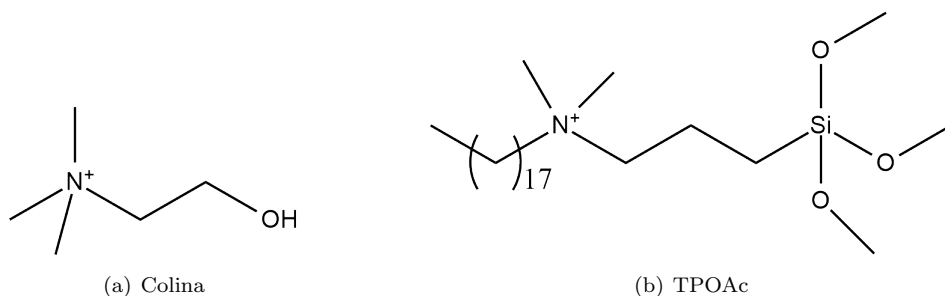


Figura 5.7: Agentes directores de estructura utilizados en la síntesis de la zeolita ferrierita con propiedades texturales mejoradas.

También se ha investigado la reducción del tamaño de los cristales mediante la incorporación del surfactante CTABr en el medio de síntesis consiguiendo un área externa y un volumen total de  $126 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y  $0,88 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  respectivamente [37]. Por último también es relevante citar que Xu y colaboradores, utilizando pirrolidina como agente director de estructura y modificando la temperatura de síntesis entre los  $120$  y  $160^\circ\text{C}$  que han conseguido tamaños de partícula en torno a los  $40 - 60 \text{ nm}$  con unas áreas externas cercanas a los  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [38].

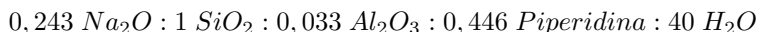
Después de la revisión bibliográfica sobre las diferentes metodologías sintéticas que se han propuesto en vistas a la mejora de las propiedades catalíticas de la zeolita ferrierita, en el presente capítulo se ha diseñado una estrategia de síntesis para conseguir la reducción de los cristales en la dirección 001 (canales formados por anillos de 10 miembros), así como una reducción del tamaño de cristal en todas direcciones (Ferrierita nanocristalina). Para ello seguiremos el método Bottom-Up utilizando una mezcla de agentes directores de estructura. Esta mezcla de moléculas orgánicas constará, por una parte, de una amina cíclica que favorezca el crecimiento de la estructura en estudio y, por otra parte, de un surfactante específico que evite el crecimiento de los cristales. El objetivo es obtener unos materiales zeolíticos tipo ferrierita con una menor longitud de poro, y por lo tanto con menores problemas difusionales. Los materiales, después de su caracterización se aplicarán en la reacción de oligomerización de olefinas [39] y en la reacción de isomerización del 1-buteno.

## 5.2. Estudio de síntesis y caracterización de los materiales con estructura FER

### 5.2.1. Estudio comparativo entre la zeolita ferrierita de referencia y la nanocristalina

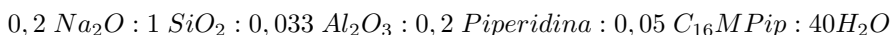
En el presente apartado, se compararán las propiedades fisicoquímicas de dos materiales con estructura FER. Por una parte, una ferrierita de referencia, y por otra parte, material nanocristalino que se desea obtener. El objetivo de este apartado será demostrar la mejora de las propiedades fisicoquímicas del material nanocristalino con respecto al de referencia.

La zeolita de referencia, a la que llamaremos R-FER, se sintetizó utilizando la molécula de piperidina como agente orgánico director de estructura según la composición molar:



tal y como se detalla en el apartado 3.3.2.

La zeolita nanocristalina, a la que llamaremos N-FER-150, siendo 150 la temperatura a la cual se llevó a cabo la síntesis hidrotérmica, se sintetizó utilizando la relación molar:



tal y como se detalla en el apartado 3.3.3. Para ello se modificó ligeramente la composición del gel utilizado en la síntesis del material R-FER y se introdujo además el surfactante  $C_{16}MPip$ , utilizado para inhibir el crecimiento de los cristales durante la síntesis hidrotérmica.

En la figura 5.8 se presentan los difractogramas de las muestras R-FER y N-FER-150 obtenidas tras el proceso de síntesis. Las dos muestras presentan el difractograma característico de la estructura FER aunque se observan ligeras diferencias entre ellos. El difractograma de la zeolita N-FER-150 presenta picos menos intensos y más anchos que la zeolita de referencia, lo que sugiere una reducción del tamaño de los cristales. Además, algunos de los picos de la nanozeolita dejan de ser visibles ya que solapan con sus vecinos más intensos.

Tras los tratamientos de calcinación a  $550^\circ C$ , intercambio con cloruro amónico y calcinación a  $550^\circ C$  (CiC) a los que fueron sometidas las zeolitas para su obtención en forma ácida, se volvieron a analizar ambos materiales mediante la difracción de Rayos X en polvo. Como se puede ver en la figura 5.9, tanto el material de referencia como el nanocristalino son estables después de dichos tratamientos.

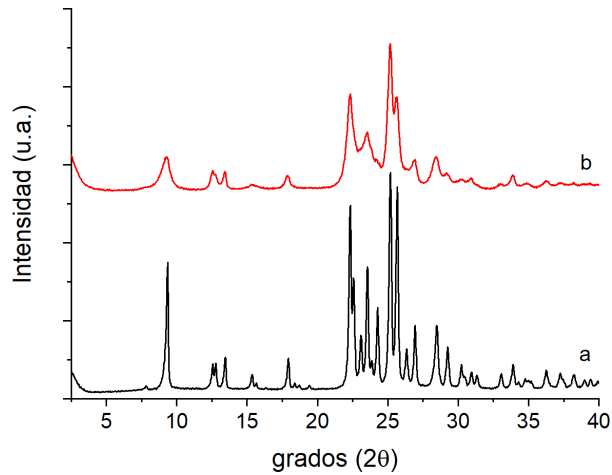


Figura 5.8: Difractogramas de Rayos X de las muestras R-FER (a) y N-FER-150 (b).

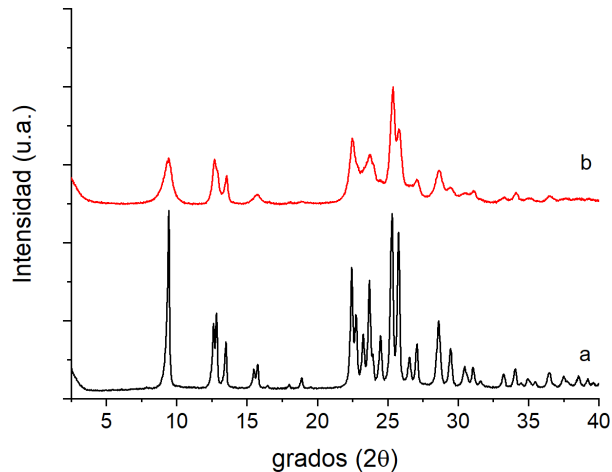


Figura 5.9: Difractogramas de Rayos X de las muestras tras los procesos de calcinación-intercambio-calcinación: R-FER CiC (a) y N-FER-150 CiC (b).

La incorporación tanto del agente director de estructura orgánico (piperidina) como del surfactante ( $C_{16}MPip$ ) en los materiales finales, se estudió mediante las técnicas de análisis elemental y análisis termogravimétrico (TG), aplicándose también la primera derivada sobre la curva (DTG) obtenida en esta última técnica. En la figura 5.10 se pueden apreciar las diferencias de pérdida de masa entre la zeolita de referencia y la zeolita nanocrystalina. Esta diferencia se debe principalmente a la incorporación del surfactante en el material nanocrystalino.

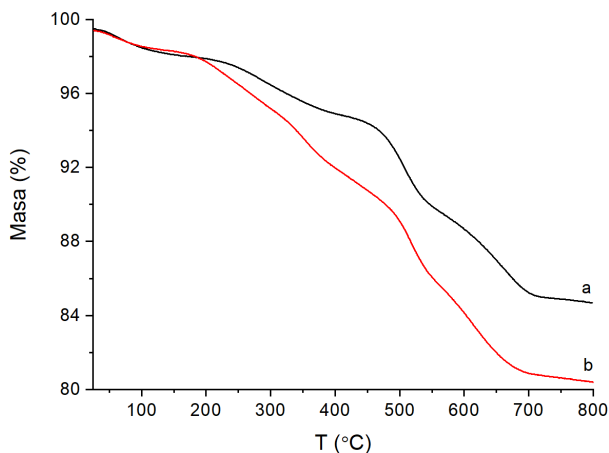


Figura 5.10: Análisis termogravimétrico de las muestras R-FER (a) y N-FER-150 (b).

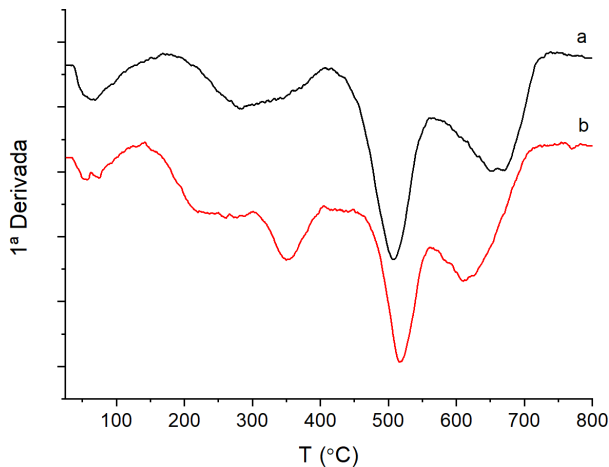


Figura 5.11: Primera derivada del análisis termogravimétrico de las muestras R-FER (a) y N-FER-150 (b).

Con la primera derivada de la curva TG (DTG) se muestran las temperaturas a las cuales tiene lugar la pérdida de materia orgánica (figura 5.11). Se observa como la banda entre 200°C y 400°C que aparece en el termograma de la muestra R-FER, se desdobra en dos bandas en el caso de la zeolita nanocristalina N-FER-150. Esta banda puede estar asociada a la descomposición del tensioactivo, lo que evidenciaría su presencia en el material final. Además, la banda situada en torno a 660°C en el caso de la zeolita R-FER, baja hasta los 620°C aproximadamente en el caso de la zeolitas N-FER-150. La disminución de la temperatura a la que aparece esta banda, ligada a la combustión total del material orgánico ocluido dentro de los cristales de la



zeolita, podría estar asociada a un menor problema difusional debido a la disminución de la longitud de los canales, es decir, a la disminución del tamaño de los cristales.

A partir del análisis elemental se ha calculado la relación molar  $C/N$  en los materiales finales, pudiendo establecer la relación entre el agente director de estructura (piperidina) y el surfactante ( $C_{16}MPip$ ) en el caso de la zeolita nanocristalina (tabla 5.2). Para la zeolita R-FER se ha obtenido una relación  $C/N = 5,2$  correspondiente a la molécula de piperidina ( $C/N = 5$ ). En el caso de la zeolita N-FER-150, la relación  $C/N$  obtenida (7,7) da como resultado una relación  $Pip/Surf = 5,4$ , valor ligeramente superior a la relación  $Pip/Surf$  del gel de síntesis (4), lo que indica una mayor incorporación de piperidina respecto al surfactante en el material final.

Tabla 5.2: Composición química y elemental de las zeolitas R-FER y N-FER-150.

	$Si/Al^a$	% Pérdida TG	%C	%N	C/N	Pip/ $C_{16}MPip$
<b>R-FER</b>	8,9	14,7	8,6	1,9	5,2	—
<b>N-FER-150</b>	11,9	18,7	12,7	1,9	7,7	5,4

<sup>a</sup>Valores obtenidos de las muestras en su forma ácida.

En la misma tabla 5.2, se muestran las relaciones  $Si/Al$  molares obtenidas del análisis químico de los dos materiales después de los procesos de calcinación, intercambio y calcinación, que han permitido eliminar tanto el contenido en materia orgánica como los cationes de compensación de carga, en este caso el sodio ( $Na^+$ ). En ambas muestras la relación  $Si/Al$  del material final es menor que la introducida en el gel de síntesis, pasando de 15 a 8,9 y 11,9 para las zeolitas R-FER y N-FER-150 respectivamente. Esto puede ser debido a que a los pH a los que se trabaja, normalmente por encima de 12, parte de las especies de silicio se quedan en disolución. No obstante, la introducción del surfactante en el gel de síntesis favorece una mayor incorporación de silicio.

Utilizando la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^{13}C$  se ha estudiado tanto la presencia como la estabilidad térmica del tensioactivo  $C_{16}MPip$  en la zeolita supuestamente nanoferrierita. En la figura 5.12 se representan 3 espectros de RMN de  $^{13}C$ . En la parte inferior de la figura se muestra el espectro de RMN de  $^{13}C$  del surfactante disuelto en agua deuterada ( $D_2O$ ), en la parte superior se muestra el espectro de la piperidina dentro de la zeolita de referencia (R-FER), mientras que en el centro se puede apreciar como el espectro muestra la coexistencia de ambas moléculas en el material final, en este caso de la zeolita N-FER. Por lo tanto, el surfactante es estable en las condiciones de tiempo y temperatura en las que se sintetiza la zeolita.

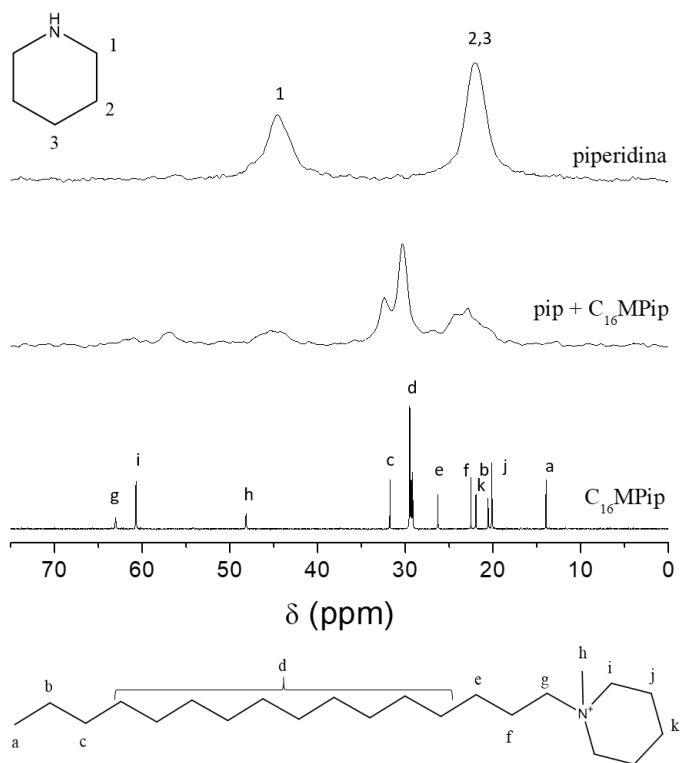


Figura 5.12: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  del surfactante disuelto en  $D_2O$  (abajo), de la piperidina dentro de los cristales de la zeolita R-FER (arriba) y la coexistencia de ambos agentes directores de estructura en los cristales de la N-FER-150 (centro).

La coordinación del aluminio en la estructura se ha estudiado mediante la técnica de resonancia magnética nuclear (figura 5.13). Los espectros de  $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN de los dos materiales sintetizados (figura 5.13A) muestran una única señal en torno a 50 ppm correspondiente a los átomos de aluminio en coordinación tetraédrica. Después de los procesos de calcinación, intercambio y calcinación, los espectros de RMN que aparecen en la figura 5.13B muestran la presencia de una segunda banda en torno a 0 ppm, la cual se asocia a la presencia de aluminio en coordinación octaédrica. El porcentaje de aluminio en red después de los tratamientos térmicos es similar en ambas muestras, siendo del 84% y 85% para las zeolitas R-FERCiC y N-FERCiC respectivamente. Aunque visualmente la muestra de referencia en forma ácida (espectro  $a'$ ) parece tener una banda a 0 ppm mayor que la que presenta la zeolita nanocristalina en forma ácida (espectro  $b'$ ), este es un efecto óptico debido exclusivamente al grado de hidratación del material en el momento de ser analizado [40].

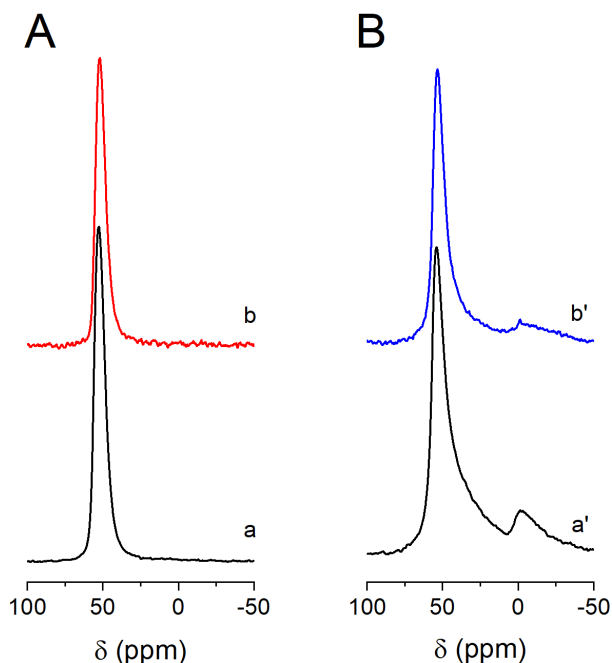


Figura 5.13: Espectros de RMN de Al antes (A) y después (B) de los procesos de calcinación, intercambio y calcinación de las muestras R-FER (a, a') y N-FER-150 (b, b').

Las propiedades ácidas de los dos materiales se estudiaron mediante la técnica de infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR). En la región  $3900 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  (zona OH), se observan claras diferencias entre las muestras (figura 5.14) [41]. Al comparar los espectros a  $400^\circ\text{C}$  y vacío se observa como la zeolita nano-ferrierita presenta la banda a  $3746 \text{ cm}^{-1}$  mucho más intensa que la de la zeolita ferrierita de referencia. Esta diferencia en la intensidad indica un mayor número de silanoles terminales en la nanozeolita, compatible con una disminución del tamaño de los cristales. En cuanto a la banda a  $3601 \text{ cm}^{-1}$  asociada a los grupos hidroxilo puente (Si-OH-Al), hay una disminución de intensidad en el material N-FER-150 con respecto al de referencia, debido a la mayor relación  $Si/Al$  del primero.

La accesibilidad de la piridina a los centros ácidos fuertes en los materiales se ha determinado analizando la variación de la intensidad de la banda a  $3601 \text{ cm}^{-1}$  con el proceso de adsorción/desorción de la molécula sonda [42]. Por su tamaño, la molécula de piridina no puede acceder a través de las ventanas de 8 tetraedros por lo que la accesibilidad nunca será igual al 100 %, a no ser que todos los centros ácidos fuertes estén situados en los canales de 10 tetraedros [43]. Los valores obtenidos de accesibilidad fueron del 40 % para la zeolita R-FER y del 60 % para la N-FER-150.

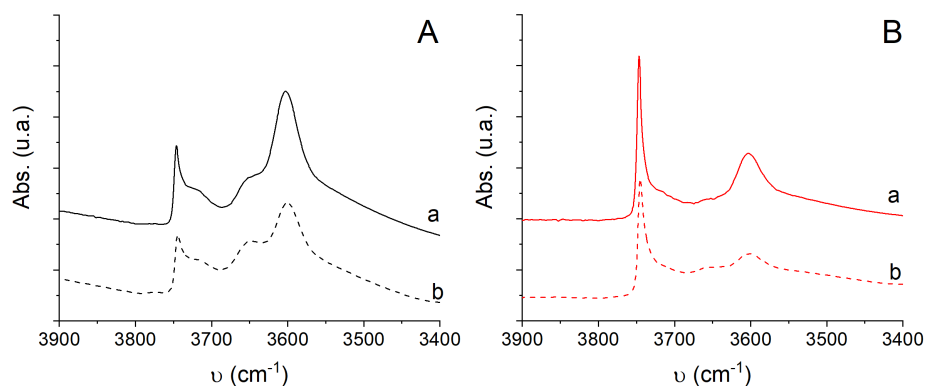


Figura 5.14: Espectros de infrarrojo a  $400^{\circ}\text{C}$  y vacío (a), y después de la adsorción de la piridina (b), de las muestras R-FER (A) y N-FER-150 (B) en su forma ácida.

Los valores presentados en la tabla 5.3 se obtuvieron a partir de las intensidades de las señales de absorbancia producidas por la presencia del ión piridinio tras reaccionar la piridina con los centros ácidos Brönsted ( $1545\text{ cm}^{-1}$ ) y la coordinación de la piridina con los centros ácidos Lewis ( $1455\text{ cm}^{-1}$ ) en la región  $1700 - 1400\text{ cm}^{-1}$  después de los procesos de adsorción y desorción a tres temperaturas ( $150^{\circ}\text{C}$ ,  $250^{\circ}\text{C}$  y  $350^{\circ}\text{C}$ ). Al comparar los valores de acidez Brönsted de los materiales se observa que la zeolita de referencia presenta una mayor acidez en todo el rango de temperaturas. La diferencia entre los valores de acidez obtenidos para las dos zeolitas pueden ser debidos a dos factores, una menor relación  $\text{Si}/\text{Al}$  de la zeolita R-FER y un menor tamaño de los cristales en la zeolita N-FER-150. Al comparar la fuerza ácida de cada zeolita (B350/B150) se puede ver como la zeolita R-FER es la que retiene más fuertemente la molécula de piridina con un valor de 0,73. En el caso de la zeolita N-FER-150 este valor es de 0,59.

Tabla 5.3: Acidez Brönsted y Lewis de las ferrieritas a diferentes temperaturas.

	Si/Al	Acidez Brönsted (u.a. $\times 10^3$ )			Acidez Lewis (u.a. $\times 10^3$ )			B350/B150
		$150^{\circ}\text{C}$	$250^{\circ}\text{C}$	$350^{\circ}\text{C}$	$150^{\circ}\text{C}$	$250^{\circ}\text{C}$	$350^{\circ}\text{C}$	
R-FER CiC	8,9	346	341	254	92	65	32	0,73
N-FER-150 CiC	11,9	305	285	181	82	81	77	0,59

La diterbutilpiridina (DTBPy) también se utiliza como molécula sonda para medir la acidez de los materiales. La diferencia entre esta molécula y la piridina es que al contar con dos grupos terbutilos su accesibilidad a los canales de la zeolita se ve limitada, por lo que solamente podrá reaccionar con aquellos centros ácidos Brönsted presentes en las zonas más externas del cristal, como por ejemplo las bocas de poro. Para poder ver la variación en cuanto a la cantidad relativa de bocas de poro, se decidió adsorber esta molécula en los dos materiales en estudio. Para ello, después de

adsorber la dierbutilpiridina, se realizaron las medidas de absorbancia a la temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$  y vacío. El catión dierbutilpiridinio produce una banda de absorción de infrarrojo en torno a  $3370\text{ cm}^{-1}$  (figura 5.15).

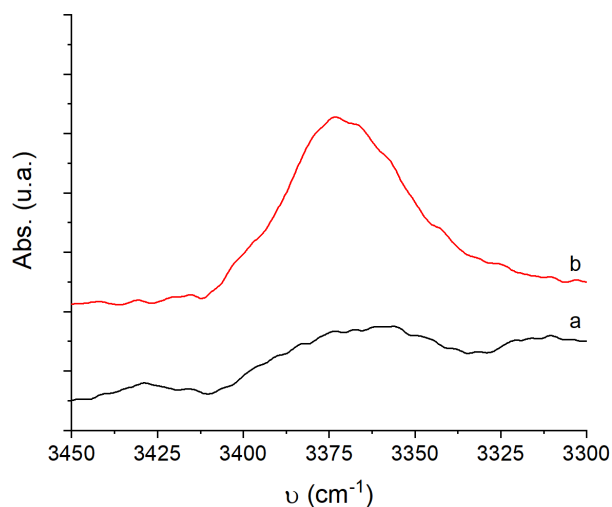


Figura 5.15: Espectros de infrarrojo a  $150^{\circ}\text{C}$  y vacío después de adsorber la dierbutilpiridina en las zeolitas R-FER (a) y N-FER-150 (b) en su forma ácida.

Las áreas bajo la curva correspondientes a las muestras R-FER y N-FER-150 son de 0,324 y 1,256 respectivamente (table 5.4). El aumento de la señal entre la muestra de referencia y la nanocristalina indica un aumento en el número de centros ácidos Brönsted cerca de las bocas de poro, lo que sugiere una disminución del tamaño de los cristales.

Tabla 5.4: Valores de área de la banda de absorbancia del catión dierbutilpiridinio adsorbido en las muestras en su forma ácida.

	Área dtbpy <sup>+</sup> (u.a.)
R-FER CiC	0,324
N-FER-150 CiC	1,256

Las propiedades texturales de los materiales en su forma ácida se determinaron mediante la adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K obteniendo así las isotermas representadas en la figura 5.16. La zeolita R-FER presenta una isoterma tipo I, típica de los materiales microporosos. La zeolita nanocristalina N-FER-150 presenta una isoterma tipo I + tipo II, con mayor pendiente que la obtenida para la zeolita de referencia, indicativo de una mayor área externa. Además, a presiones parciales cercanas a la unidad

la cantidad de nitrógeno adsorbida aumenta notablemente debido a la presencia de espacios intercristalinos.

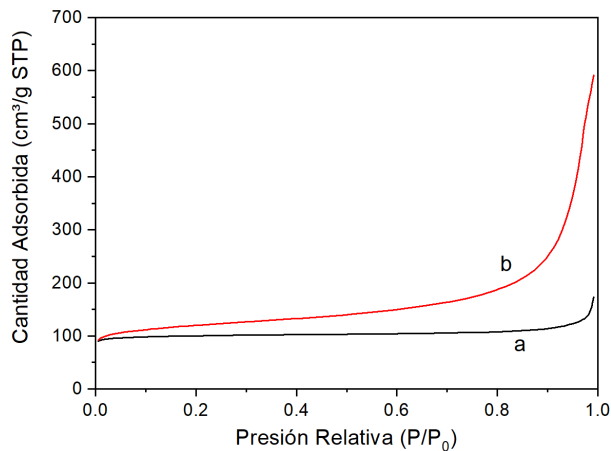


Figura 5.16: Isothermas de adsorción de nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$  de las muestras ácidas R-FER (a) y N-FER-150 (b).

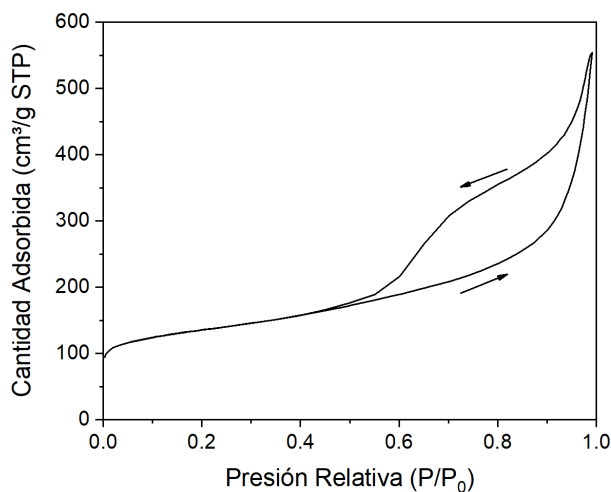


Figura 5.17: Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno de la muestra ácida N-FER-150.

Efectivamente, como se muestra en la figura 5.17 donde se representa la isoterma

de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K de la zeolita N-FER-150, se observa que dicha isoterma presenta un ciclo de histéresis tipo H3, característico de los materiales con un gran espacio intercrystalino en el rango del macroporo [44].

La introducción del tensioactivo en el gel de síntesis tiene un claro efecto sobre el incremento del área externa del material final (tabla 5.5). Este aumento del área BET y externa evidencia una disminución en el tamaño medio de los cristales en la N-FER. La relación entre  $\text{área}_{ext}/\text{área}_{BET}$  de la zeolita de referencia es de 0,042 mientras que para la N-FER-150 el valor aumenta hasta 0,354, lo que supone un valor 8 veces superior. Si se comparan estos valores con los de volumen de microporo se observa que, pese al aumento del factor entre las áreas, los volúmenes de microporo disminuyen solamente un 25 %. Por tanto, esta reducción del volumen de microporo será principalmente efecto de un menor tamaño de cristal en la nanozeolita.

El volumen total de poro de las muestras nanocrystalinas, en torno a los  $0,9 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , se debe principalmente a la formación de espacios intercrystalinos producidos por el aumento en el número de cristales por unidad másica.

Tabla 5.5: Propiedades texturales de los materiales en su forma ácida.

	$\text{Área}_{BET}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\text{Área}_{micro}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\text{Área}_{ext}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\text{Vol}_{Tot}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\text{Vol}_{micro}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\text{Vol}_{Meso}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
<b>R-FERCiC</b>	400	383	17	0,269	0,149	0,030
<b>N-FERCiC</b>	444	287	157	0,915	0,116	0,283

Mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión, se ha estudiado la morfología y la disposición espacial de los cristales de los materiales obtenidos en su forma ácida (figura 5.18). La zeolita R-FER (imágenes *a* y *b*) presenta una morfología laminar, con un apilamiento de las láminas dando lugar a cristales rectangulares con una longitud aproximada de 500 nm en el eje *c*. En las imágenes de la zeolita nano-ferrierita (*c* y *d*) se aprecia una notable disminución del tamaño de los cristales en las tres direcciones espaciales, efecto producido por la introducción del surfactante en el gel de síntesis.

En las imágenes FESEM (*a* y *c*) se observa un cambio de disposición de los cristales al formar los agregados. En el caso de la R-FER (imagen *a*) los cristales se encuentran apilados a lo largo del eje *a* mostrando una especie de estratificación laminar. Los cristales del material N-FER, más pequeños y de menor espesor, se disponen aleatoriamente en el espacio dando lugar a la formación de una gran cantidad de espacios intercrystalinos, tal y como se había observado en las isotermas de adsorción de nitrógeno.

Las imágenes *b* y *d*, obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión (TEM), muestran como los cristales de la zeolita R-FER (imagen *b*) son opacos al haz de electrones. Este efecto es producido por la dificultad que tienen los electrones para

atravesar el material, conformado por un elevado número de láminas. La zeolita nanocristalina (imagen *d*) permite un mejor flujo de electrones a través de su estructura cristalina debido a un reducido tamaño en las tres direcciones espaciales.

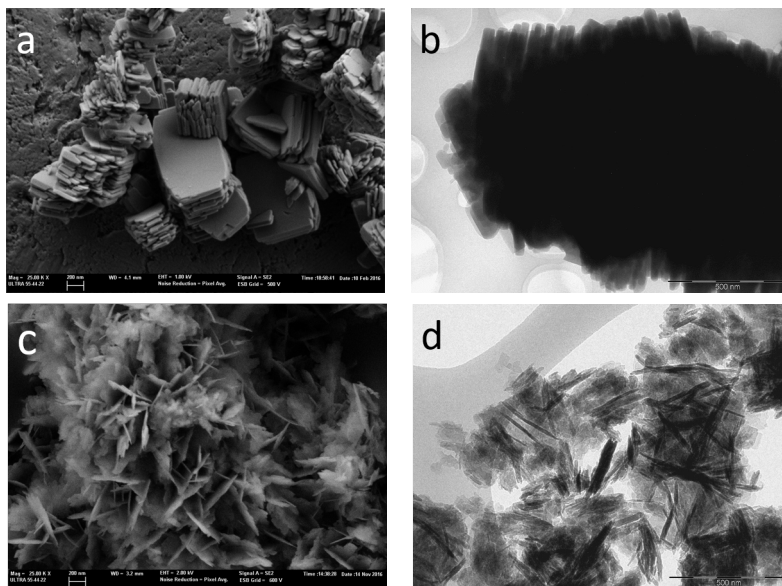


Figura 5.18: Imágenes FESEM (izquierda) y TEM (derecha) de las zeolitas R-FER (a-b) y N-FER-150 (c-d).

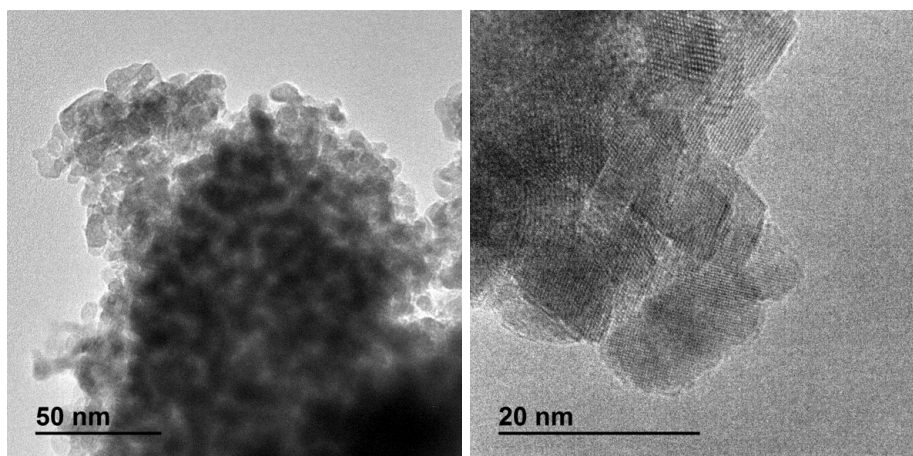


Figura 5.19: Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de alta resolución de la zeolita N-FER-150CiC.

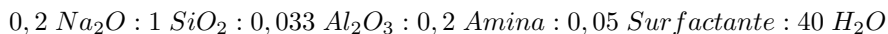


En la figura 5.19 se muestran dos imágenes obtenidas de la zeolita N-FER-150 en el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM). Estas imágenes evidencian la presencia de cristales de tamaño en torno a los 10 nm, los cuales coexisten con los de mayor tamaño observados en las imágenes *c* y *d* de la figura 5.18. En la imagen de la derecha se pueden incluso observar las aperturas de las bocas de poro de 8 y 10 tetraedros.

En conclusión, la introducción del tensioactivo  $C_{16}MPip$  en el gel de síntesis ha permitido la obtención de la zeolita ferrierita nanocristalina (N-FER-150) con una evidente reducción del tamaño de los cristales en las tres direcciones espaciales respecto a la zeolita de referencia (R-FER). La disminución en el tamaño de los cristales ha permitido aumentar el área externa hasta los  $157 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  manteniendo un volumen de microporo considerable ( $0,116 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). La zeolita nanoferrierita ha mostrado una estabilidad térmica equivalente a la de la zeolita de referencia, con un aumento de la accesibilidad de la molécula piridina a los centros ácidos, además de un incremento en el número de bocas de poro.

### 5.2.2. Estudio de la combinación de los diferentes agentes directores de estructura y sus respectivos surfactantes

El objetivo principal de este apartado es el de conseguir la mejor combinación ADEO - tensioactivo para la síntesis de la zeolita ferrierita en su forma nanocristalina. A lo largo de este apartado se estudiará el efecto que ejercen sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales finales las diferentes combinaciones entre las aminas secundarias cíclicas, pirrolidina (Py), piperidina (Pip) y hexametileimina (HMI), y los correspondientes surfactantes derivados,  $C_{16}MPy$ ,  $C_{16}MPip$  y  $C_{16}MH$ . Para ello se diseñaron una serie de experimentos descritos en la tabla 5.6. En todos los casos se utilizó el mismo procedimiento de síntesis detallado en el apartado 3.3.3, siendo la relación molar del gel:



En la tabla 5.6 se indican las diferentes fases obtenidas al combinar las aminas con cada uno de los tensioactivos. En los casos donde se utilizaron las aminas pirrolidina y piperidina, la única fase observada ha sido la FER. Para la hexametileimina, se obtuvo la fase MWW al combinarse con dos de los tres tensioactivos ( $C_{16}MPy$  y  $C_{16}MH$ ), mientras que con el tercero ( $C_{16}MPip$ ) se obtuvo un material amorfo.

Tabla 5.6: Fases cristalinas obtenidas mediante la combinación de las diferentes aminas con los surfactantes derivados.

	$C_{16}MPy$	$C_{16}MPip$	$C_{16}MH$
<b>Py</b>	FER	FER	FER
<b>Pip</b>	FER	FER	FER
<b>HMI</b>	MWW	Amorfo	MWW

En la figura 5.20 se presentan los difractogramas de Rayos X de las zeolitas con estructura ferrierita. Las muestras obtenidas con las combinaciones del surfactante  $C_{16}MPip$  con la pirrolidina y con la piperidina son las que presentan los difractogramas con los picos más anchos y menos intensos (difractogramas *b* y *e*) lo que sugiere que se ha conseguido una reducción del tamaño de cristal con respecto a las muestras sintetizadas con los surfactantes  $C_{16}MPy$  y  $C_{16}MH$ .

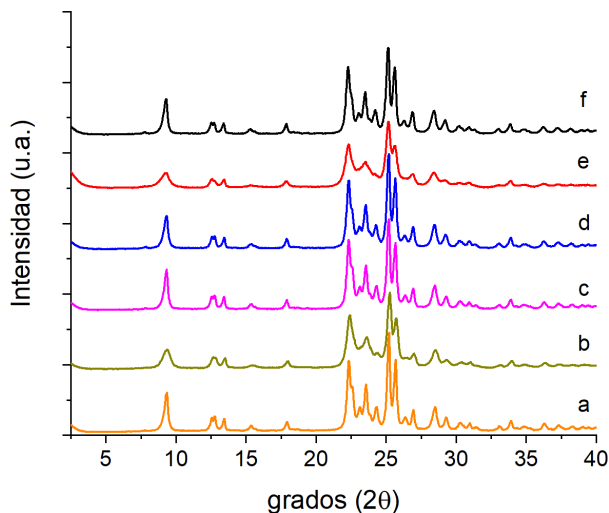


Figura 5.20: Difractogramas de Rayos X de las muestras con estructura Ferrierita obtenidas según la combinación de agentes directores de estructura:  $Py + C_{16}MPy$  (a),  $Py + C_{16}MPip$  (b),  $Py + C_{16}MH$  (c),  $Pip + C_{16}MPy$  (d),  $Pip + C_{16}MPip$  (e) y  $Pip + C_{16}MH$  (f).

En la tabla 5.7 se pueden ver los valores numéricos obtenidos tras la realización del análisis elemental, termogravimétrico y químico a cada una de las muestras obtenidas con fase FER. Las muestras obtenidas con la combinación de la pirrolidina y la piperidina con el tensioactivo  $C_{16}MPip$  son las que presentan una mayor pérdida de peso tras el análisis termogravimétrico (figura 5.21). La mayor pérdida de peso

se puede asociar a una mayor presencia del tensioactivo en el material final, tal y como corroboran las relaciones *amina/surfactante* obtenidas mediante el análisis elemental. Si se combinan estos datos con los difractogramas de Rayos X observados anteriormente, se puede establecer una relación entre la disminución del tamaño de los cristales y la afinidad que el surfactante  $C_{16}MPip$  puede tener por la estructura FER. En la tabla también se presentan las relaciones  $Si/Al$  de los materiales en su forma ácida, observándose que los valores varían entre 11,3 y 12,0.

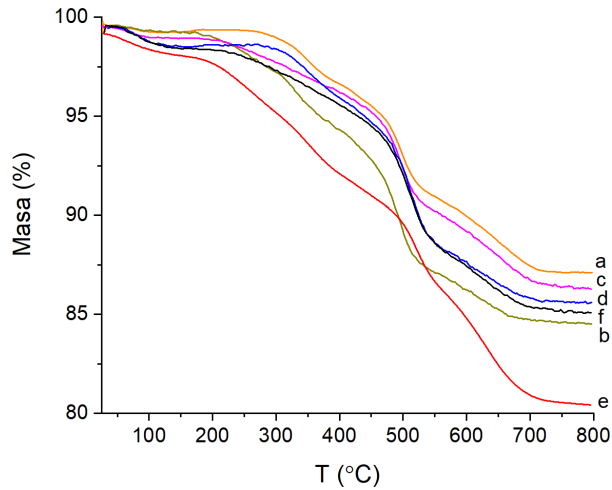


Figura 5.21: Termogramas de los materiales con estructura FER obtenidos según las combinaciones:  $Py + C_{16}MPy$  (a),  $Py + C_{16}MPip$  (b),  $Py + C_{16}MH$  (c),  $Pip + C_{16}MPy$  (d),  $Pip + C_{16}MPip$  (e) y  $Pip + C_{16}MH$  (f).

Tabla 5.7: Composición química y elemental de las zeolitas obtenidas mediante la combinación de los diferentes ADEO.

	$Si/Al^a$	% Pérdida TG	%C	%N	C/N	Amina/Surf
<b>Py</b> + $C_{16}MPy$	11,4	13,0	11,6	2,2	6,0	6,7
<b>Py</b> + $C_{16}MPip$	12,0	15,0	11,7	2,0	6,7	5,7
<b>Py</b> + $C_{16}MH$	11,3	13,7	8,6	2,0	5,1	16,9
<b>Pip</b> + $C_{16}MPy$	11,4	14,3	9,9	1,8	6,4	10,2
<b>Pip</b> + $C_{16}MPip$	11,9	18,7	12,7	1,9	7,7	5,4
<b>Pip</b> + $C_{16}MH$	11,5	14,8	9,3	1,8	6,1	16,0

<sup>a</sup>Valores obtenidos de las muestras en su forma ácida.

Tras los procesos térmicos y de intercambio para obtener las zeolitas en su forma ácida, se determinó el porcentaje de aluminio en coordinación tetraédrica y octaédrica mediante la resonancia magnética nuclear de aluminio de ángulo mágico ( $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN). Como se puede observar en la tabla 5.8 los valores de aluminio tetraédrico oscilan entre el 85 y el 89%, denotando una gran estabilidad del aluminio en coordinación tetraédrica en todas las muestras.

Tabla 5.8: Porcentaje de aluminio en coordinación tetraédrica y octaédrica en las zeolitas ferrierita, obtenidas con diferentes combinaciones de amina y surfactante, en su forma ácida.

	$Al_{tetra}$	$Al_{octa}$
<b>Py</b> + $C_{16}MPy$	88 %	12 %
<b>Py</b> + $C_{16}MPip$	86 %	14 %
<b>Py</b> + $C_{16}MH$	87 %	13 %
<b>Pip</b> + $C_{16}MPy$	89 %	11 %
<b>Pip</b> + $C_{16}MPip$	85 %	15 %
<b>Pip</b> + $C_{16}MH$	88 %	12 %

Para la determinación de los valores de acidez de cada una de las muestras se utilizó la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), utilizando la piridina como molécula sonda. En la tabla 5.9 se presentan los valores de acidez a cada una de la tres temperaturas de desorción estudiadas, 150°C, 250°C y 350°C. Es de destacar que los dos materiales preparados con el tensioactivo  $C_{16}MPip$  y una relación  $Si/Al$  similar son los que presentan una mayor pérdida de acidez Brönsted al aumentar la temperatura de desorción con valores  $B350/B150$  de 0,54 y 0,59, lo que se podría asociar a una menor longitud de los canales y por lo tanto a cristales más pequeños.

Tabla 5.9: Acidez Brönsted y Lewis a diferentes temperaturas de las zeolitas ferrierita, obtenidas mediante la combinación de diferentes aminas y sus surfactantes derivados, en su forma ácida.

	Acidez Brönsted (u.a. $\times 10^3$ )			Acidez Lewis (u.a. $\times 10^3$ )			$B350/B150$
	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C	
<b>Py</b> + $C_{16}MPy$	253	245	188	72	55	33	0,74
<b>Py</b> + $C_{16}MPip$	314	272	171	51	50	34	0,54
<b>Py</b> + $C_{16}MH$	333	314	232	54	47	27	0,70
<b>Pip</b> + $C_{16}MPy$	274	300	211	63	52	28	0,77
<b>Pip</b> + $C_{16}MPip$	305	285	181	82	81	77	0,59
<b>Pip</b> + $C_{16}MH$	283	280	202	49	40	21	0,71

Mediante la adsorción de  $N_2$  a  $77K$  se determinaron las propiedades texturales de los materiales en su forma ácida. En la figura 5.22 se muestran dos de las isotermas obtenidas de los materiales sintetizados con diferentes combinaciones entre las aminas y los surfactantes, en concreto  $Py + C_{16}MPy$  (isoterma *a*) y  $Py + C_{16}MPip$  (isoterma *b*). Ambas isotermas presentan, a presiones parciales menores de 0,8, la forma típica de los materiales microporosos (isoterma tipo I). A presiones parciales más elevadas las isotermas de ambos materiales presentan una elevada adsorción de nitrógeno, lo que es típico de los materiales con presencia destacada de espacios interparticulares (isotermas tipo II), siendo esta tendencia más acusada en el material preparado con el tensioactivo  $C_{16}MPip$ .

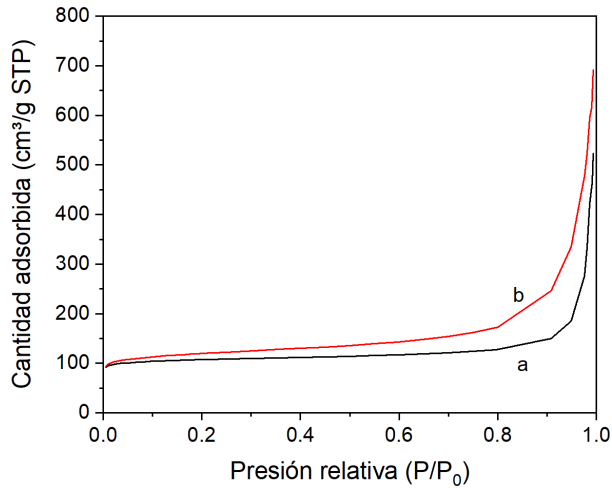


Figura 5.22: Isotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras preparadas con la combinación  $Py + C_{16}MPy$  (a) y  $Py + C_{16}MPip$  (b) en su forma ácida.

Tabla 5.10: Propiedades texturales de los materiales preparados con diferentes combinación *Amina/surfactante* en su forma ácida.

	Área <sub>BET</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Área <sub>micro</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Área <sub>ext</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>Tot</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>micro</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>Meso</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
<b>Py</b> + $C_{16}MPy$	421	374	47	0,810	0,146	0,106
<b>Py</b> + $C_{16}MPip$	449	328	121	1,070	0,132	0,341
<b>Py</b> + $C_{16}MH$	400	359	41	0,389	0,141	0,077
<b>Pip</b> + $C_{16}MPy$	417	370	47	0,644	0,145	0,108
<b>Pip</b> + $C_{16}MPip$	444	287	157	0,915	0,116	0,283
<b>Pip</b> + $C_{16}MH$	417	370	47	0,401	0,147	0,103

Los datos obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de cada uno de los

seis materiales con estructura FER se presentan en la tabla 5.10. Se observa que los sólidos preparados con el tensioactivo  $C_{16}MPip$  muestran áreas externas y volúmenes totales superiores a los obtenidos con los tensioactivos  $C_{16}MPy$  y  $C_{16}MH$ . Además, si se comparan las dos zeolitas preparadas con el mismo surfactante ( $C_{16}MPip$ ) pero con aminas diferentes, se puede ver que es la zeolita preparada con la piperidina es la que presenta la mayor área externa, lo que estaría relacionado con la disminución del tamaño de los cristales.

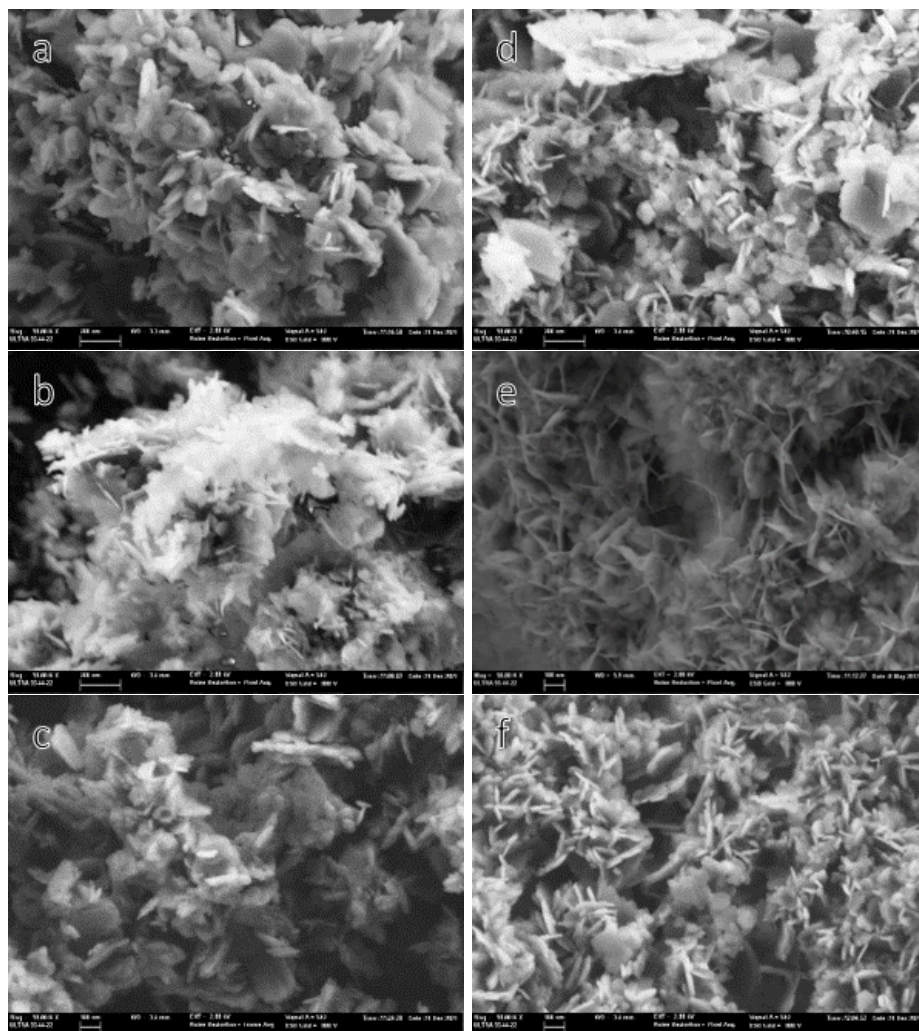


Figura 5.23: Imágenes FESEM de los materiales preparados según la combinación de agentes directores de estructura: Py +  $C_{16}MPy$  (a), Py +  $C_{16}MPip$  (b), Py +  $C_{16}MH$  (c), Pip +  $C_{16}MPy$  (d), Pip +  $C_{16}Mpip$  (e) y Pip +  $C_{16}MH$  (f) en su forma ácida.

Las imágenes FESEM obtenidas de los diferentes materiales se muestran en la figura 5.23 (todas ellas realizadas a 50.000 aumentos). Tanto en los materiales obtenidos con el tensioactivo  $C_{16}MPy$  (*a* y *d*) como en los obtenidos con el tensioactivo  $C_{16}MH$  (*c* y *f*) se puede ver como los cristales presentan un mayor tamaño y espesor que los obtenidos con el tensioactivo  $C_{16}MPip$  (*b* y *e*).

En conclusión, la combinación de las diferentes aminas cíclicas con los surfactantes derivados ha permitido establecer que el surfactante que produce una mayor disminución del tamaño de los cristales ha sido el  $C_{16}MPip$ . Además, la utilización de la piperidina como agente director de estructura ha dado como resultado los cristales con mayor superficie externa.

### 5.2.3. Estudio de la concentración de la piperidina

La piperidina tiene un papel importante en la obtención de la zeolita ferrierita, así como también en sus propiedades texturales tal y como se ha mostrado en el apartado 5.2.2. Para ver si este efecto es dependiente de la concentración de la amina en el gel de síntesis, se diseñaron una serie de experimentos donde se varió la relación  $Pip/Si$  entre 0,1 y 0,3 utilizando como referencia el gel de síntesis del apartado 3.3.3, siendo su composición:

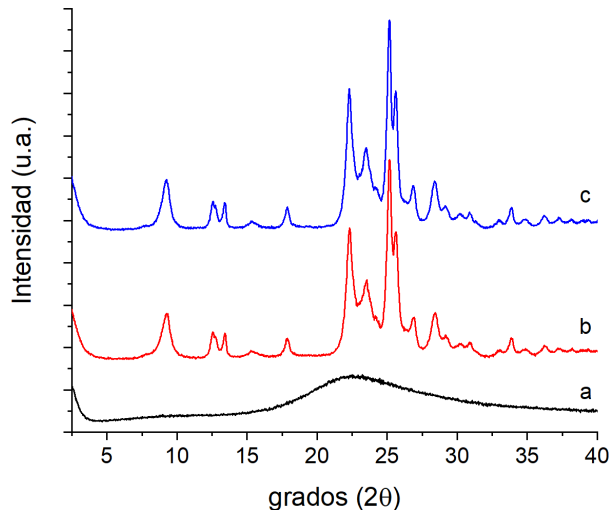
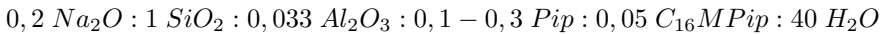


Figura 5.24: Diffractogramas de Rayos X de las muestras con estructura ferrierita obtenidas según la relación  $Pip/Si$  de 0,1 (*a*), 0,2 (*b*) y 0,3 (*c*).

Como se muestra en la figura 5.24, el gel preparado con una relación 0,1 ( $Pip/Si$ ) dio como resultado un material amorfo, lo cual indica que, en las condiciones estudiadas, se requiere un mínimo de agente director de estructura para que se produzca el inicio de la cristalización de la estructura zeolítica. Cuando las relaciones  $Pip/Si$  aumentan hasta valores de 0,2 y 0,3, los materiales obtenidos presentan unos difractogramas con los picos característicos de la zeolita ferrierita. Ambos difractogramas son iguales, con picos anchos y poco intensos típicos de los materiales nanocristalinos, por lo que se requerirá de un análisis más detallado para ver posibles diferencias entre los dos materiales.

En la tabla 5.11 se presentan los resultados de los análisis termogravimétricos y elemental de las muestras preparadas con relaciones  $piperidina/Si$  de 0,2 y 0,3. El material preparado con una relación de 0,2 presenta una mayor pérdida de peso, propiciada por una mayor incorporación del tensioactivo en el material final (figura 5.25). En ambas muestras, la relación final entre la amina y el surfactante es ligeramente superior a la del gel de síntesis, siendo de 5,4 para la zeolita preparada con una relación inicial de 4, y de 7,1 para la zeolita preparada con una relación inicial de 6. En cuanto al análisis químico de las muestras en su forma ácida, revela que ambos materiales presentan una relación  $Si/Al$  similar.

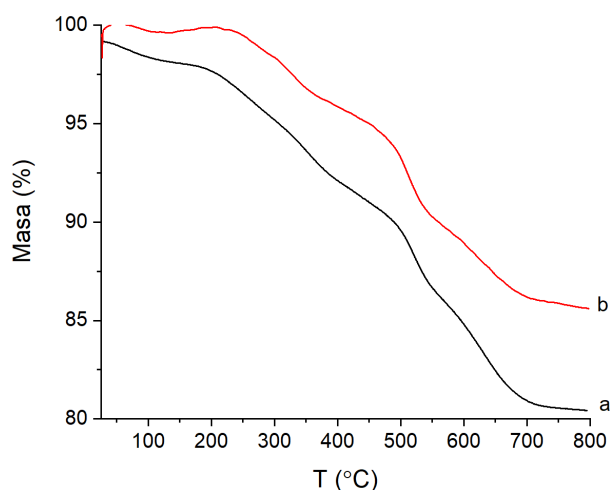


Figura 5.25: Termogramas de las zeolitas obtenidas con una relación  $piperidina/Si$  de 0,2 (a) y 0,3 (b).



Tabla 5.11: Composición química y elemental de las zeolitas obtenidas con diferente relación *piperidina/Si*.

<i>Pip/Si</i>	<i>Si/Al</i> <sup>a</sup>	% Pérdida TG	%C	%N	C/N	<i>piperidina/C</i> <sub>16</sub> <i>MPip</i>
<b>0,2</b>	11,9	18,7	12,7	1,9	7,7	5,4
<b>0,3</b>	11,4	14,4	12,0	2,0	7,1	7,1

<sup>a</sup>Valores obtenidos de las muestras en su forma ácida.

En la tabla 5.12 se presentan los porcentajes de aluminio en coordinación tetraédrica y octaédrica de ambas zeolitas tras los procesos de calcinación, intercambio y calcinación determinados a partir del análisis de los espectros de <sup>27</sup>Al-MAS-RMN correspondientes. Ambas muestras presentan unos valores muy similares, siendo la estabilidad del aluminio en red ligeramente superior en la muestra obtenida con una mayor relación *Pip/Si*.

Tabla 5.12: Porcentaje de aluminio en coordinación tetraédrica y octaédrica de las muestras preparadas con diferente relación *Pip/Si*, en su forma ácida.

<i>Pip/Si</i>	<i>Al</i> <sub>tetra</sub>	<i>Al</i> <sub>octa</sub>
<b>0,2</b>	85 %	15 %
<b>0,3</b>	87 %	13 %

Las propiedades ácidas de ambos materiales se determinaron mediante medidas de absorción en el IR utilizando la molécula piridina como molécula sonda (tabla5.13). La relación *B350/B150*, indicativo de la fortaleza ácida de los centros Brönsted es similar en ambos materiales. Esto sugiere que ambos materiales pueden tener un tamaño de cristal semejante.

Tabla 5.13: Acidez Brönsted y Lewis a diferentes temperaturas de las zeolitas ferrierita, preparadas con diferente relación *Pip/Si*, en su forma ácida.

<i>Pip/Si</i>	Acidez Brönsted (u.a. x 10 <sup>3</sup> )			Acidez Lewis (u.a. x 10 <sup>3</sup> )			<i>B350/B150</i>
	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C	
<b>0,2</b>	305	285	181	82	81	77	0,59
<b>0,3</b>	255	251	155	53	53	50	0,61

El estudio de las isotermas de adsorción de *N*<sub>2</sub> representadas en la figura 5.26 de los sólidos en su forma ácida, muestra el efecto que el aumento en la proporción *Pip/Si* ejerce sobre el material final. La muestra con una relación *Pip/Si* = 0,2 presenta un mayor área *BET*, además de un área externa 27 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> superior a la

muestra preparada con una relación  $Pip/Si$  de 0,3. Al aumentar la superficie externa, el volumen de microporo disminuye ligeramente de  $0,123 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  a  $0,116 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (tabla 5.14).

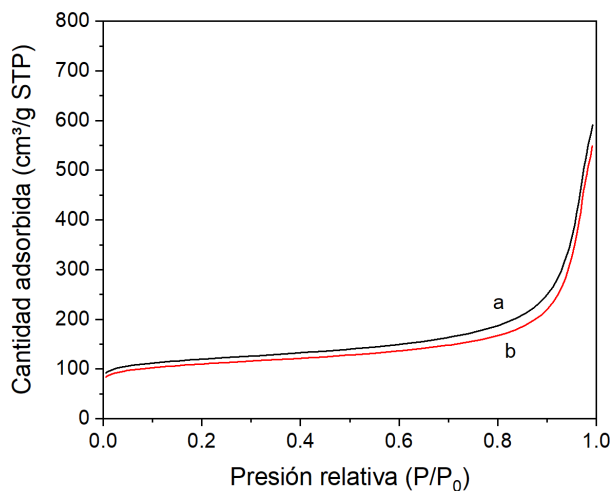


Figura 5.26: Isotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras en su forma ácida sintetizadas con relaciones  $Pip/Si$  de 0,2 (a) y 0,3 (b).

Tabla 5.14: Propiedades texturales de los materiales preparados con diferente relación  $piperidina/Si$  en su forma ácida.

$Pip/Si$	Área <sub>BET</sub> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Área <sub>micro</sub> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Área <sub>ext</sub> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Vol <sub>Tot</sub> ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Vol <sub>micro</sub> ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Vol <sub>Meso</sub> ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
<b>0,2</b>	444	287	157	0,915	0,116	0,283
<b>0,3</b>	435	305	130	0,908	0,123	0,244

En la figura 5.27 se muestran las imágenes de las zeolitas obtenidas con relaciones  $Pip/Si$  de 0,2 y 0,3 realizadas a 75.000 aumentos, observándose que ambas presentan un tamaño de cristal similar.

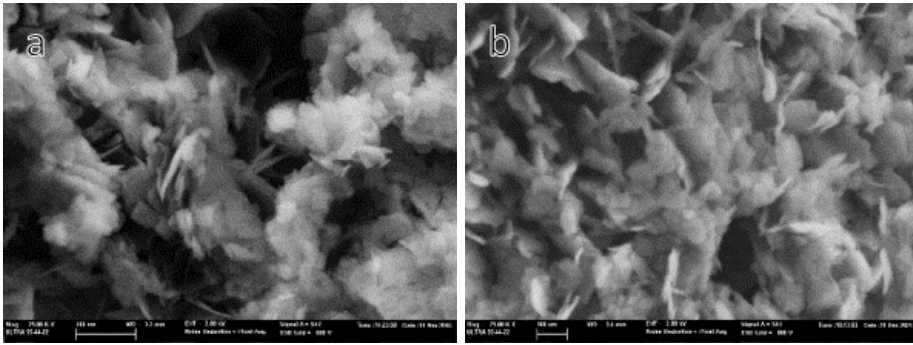
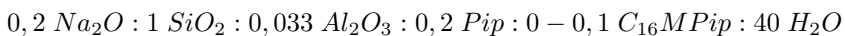


Figura 5.27: Imágenes FESEM de la zeolita nanoferrierita preparada con relaciones  $Pip/Si$  de 0,2 (a) y 0,3 (b) en su forma ácida (barras de escala de 200 y 100 nm respectivamente).

En conclusión, a lo largo de este apartado se ha podido estudiar el efecto de la relación entre el ADEO piperidina y el silicio sobre las propiedades fisicoquímicas del material nanocrystalino. La introducción en el gel de síntesis de una relación  $Pip/Si$  de 0,1 evita la formación de cualquier fase cristalina, mientras que con una relación de 0,3 se obtiene el material con estructura cristalina con menor área externa que el material preparado con una relación de 0,2, por lo que se considerará esta última relación como la óptima para la síntesis de la zeolita ferrierita nanocrystalina.

#### 5.2.4. Estudio de la concentración del surfactante $C_{16}MPip$

El contenido de tensioactivo en la composición del gel es un parámetro importante a la hora de obtener un material óptimo. Además, el control de la concentración de este en el gel de síntesis permitirá modular las propiedades fisicoquímicas de los materiales a sintetizar. Con este fin se ha llevado a cabo un estudio variando la relación  $C_{16}MPip/Si$  entre 0 y 0,1 a intervalos de 0,025. Para ello se utilizará la relación molar de gel:



siguiendo el procedimiento de síntesis descrito en el apartado 3.3.3.

Tras siete días de síntesis, los materiales obtenidos se analizaron mediante la técnica de difracción de RX (figura 5.28). De las cinco composiciones presentadas, solo en aquellas en las que el contenido de tensioactivo es igual o inferior a 0,05 con respecto al  $Si$ , se ha obtenido la zeolita ferrierita como fase pura. Cuando el contenido del surfactante aumenta a 0,075, se obtiene una mezcla de fases siendo la amorfa la predominante sobre la fase ferrierita. En el último caso (0,1), el espectro de difracción solo muestra una fase amorfa. En estos dos últimos casos, los espectros de RX no

evolucionan hacia un mayor contenido en la fase FER incluso a los 14 días de síntesis (figura 5.29).

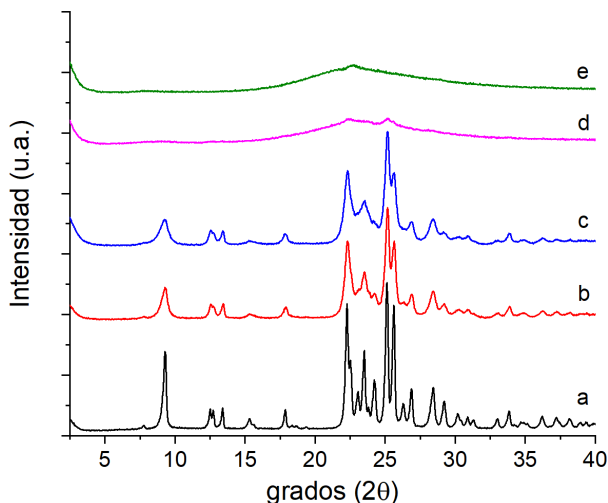


Figura 5.28: Difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas con distinta relación  $C_{16}MPip/Si$ : 0 (a), 0,025 (b), 0,05 (c), 0,075 (d) y 0,1 (e).

En los difractogramas de las tres muestras con estructura cristalina, se puede observar como las intensidades relativas y anchura de los picos son diferentes, siendo la muestra obtenida sin el tensioactivo, la que presenta mayores intensidades con picos más estrechos. La introducción del tensioactivo en relación 0,025 produce picos más anchos y menos intensos que los del material sintetizado sin el surfactante, lo que se puede relacionar con una disminución del tamaño de los cristales. El difractograma de la zeolita preparada con una relación  $Surf/Pip$  de 0,05 muestra unos picos similares en anchura e intensidad a la muestra anterior, lo que indicaría que también se ha conseguido una reducción del tamaño de los cristales.

En la figura 5.30 se representan los termogramas de los materiales obtenidos con estructura ferrierita. Como se puede apreciar, al aumentar el contenido de surfactante en el gel de síntesis también aumenta la pérdida de peso en el material final. Este aumento en la pérdida de masa se atribuye al incremento en la incorporación del tensioactivo en la zeolita sintetizada. De esta manera, el material obtenido sin el tensioactivo sería el que presenta una menor pérdida de peso, mientras que el material preparado con una relación  $Surf/Si$  de 0,05 sería el que presenta una mayor pérdida de materia tras el proceso de calcinación.

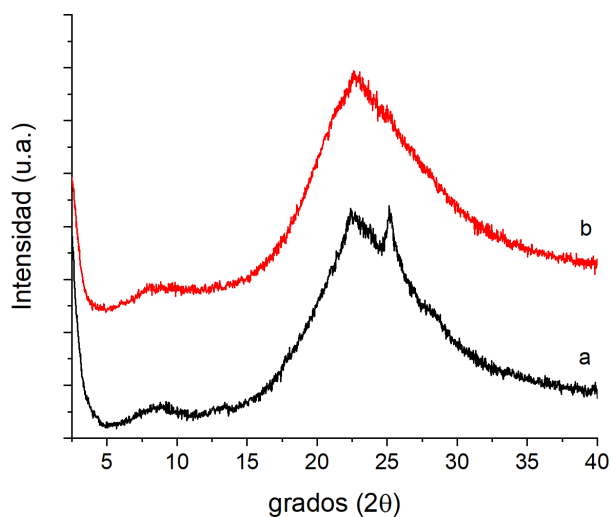


Figura 5.29: Difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas con relación  $C_{16}MPip/Si$  0,075 (a) y 0,1 (b) tras 14 días de síntesis.

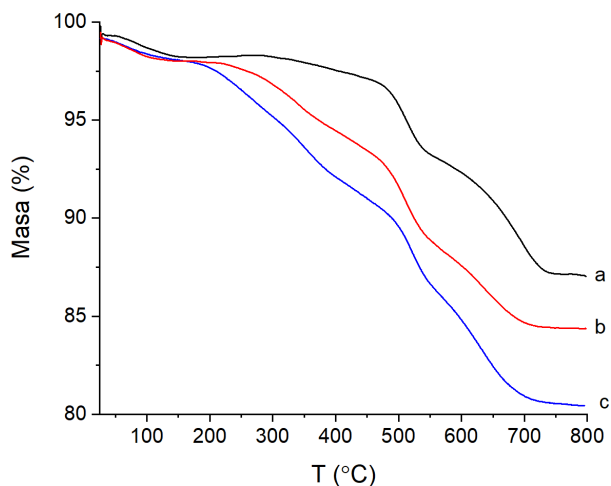


Figura 5.30: Termogramas de las zeolitas preparadas con relación  $Surf/Si$ : 0 (a), 0,025 (b) y 0,05 (c).

En los tres materiales con fase cristalina se realizó la determinación del contenido y composición de la materia orgánica e inorgánica (ver tabla 5.15). El primer material que aparece en la tabla ( $Surf/Si = 0$ ) presenta una relación C/N de 5, correspondiente a la molécula de piperidina. Los materiales preparados incorporando el surfactante en el gel de síntesis presentan diferencias entre la relación  $Pip/Surf$  inicial y final. En el

caso del material preparado con una relación  $Pip/Surf$  inicial de 8 ( $Surf/Si = 0,025$ ), presenta una mayor incorporación del surfactante respecto a la piperidina (7,3). Para el material preparado con una relación  $Pip/Surf$  inicial de 4 ( $Surf/Si = 0,05$ ), se observa una menor incorporación del surfactante con respecto a la amina (5,4).

En la misma tabla se adjuntan las relaciones  $Si/Al$  obtenidas mediante el análisis químico de las tres zeolitas tras los procesos de calcinación, intercambio y calcinación, pudiendo destacar una mayor incorporación del silicio en la estructura respecto al aluminio según aumenta el contenido del tensioactivo en el gel de síntesis.

Tabla 5.15: Composición química y elemental de los materiales obtenidos con diferente relación  $C_{16}MPip/Si$ .

$C_{16}MPip/Si$	$Si/Al^a$	% Pérdida TG	%C	%N	C/N	piperidina/ $C_{16}MPip$
<b>0</b>	10,3	12,3	8,5	2,0	5,0	—
<b>0,025</b>	11,2	14,6	10,5	1,7	7,1	7,3
<b>0,05</b>	11,9	18,7	12,7	1,9	7,7	5,4

<sup>a</sup>Valores obtenidos de las muestras en su forma ácida.

En la tabla 5.16 se presentan los porcentajes de aluminio en coordinación tetraédrica y octaédrica de las tres muestras en su forma ácida. La muestra preparada sin el tensioactivo ( $C_{16}MPip/Si = 0$ ) presenta el mayor porcentaje de aluminio en coordinación tetraédrica de toda la serie. La mayor estabilidad del aluminio en las muestras con menor contenido en surfactante podría estar relacionado con un mayor tamaño de cristal, lo que conlleva un menor número de defectos en la red cristalina.

Tabla 5.16: Porcentaje de aluminio en coordinación tetraédrica y octaédrica de las muestras preparadas con diferente relación  $Surf/Si$  en su forma ácida.

$C_{16}MPip/Si$	$Al_{tetra}$	$Al_{octa}$
<b>0</b>	89 %	11 %
<b>0,025</b>	86 %	14 %
<b>0,05</b>	85 %	15 %

Las propiedades ácidas de ambos materiales se determinaron mediante medidas de infrarrojo utilizando la piridina como molécula sonda (tabla 5.17). Analizando los valores de acidez Brönsted a las diferentes temperaturas se puede observar como la zeolita preparada sin el tensioactivo es la que más fuertemente retiene la molécula de piridina al ir aumentando la temperatura, con un valor  $B350/B150$  de 0,79 frente a un valor de 0,59 para el caso de la zeolita preparada con una relación  $C_{16}MPip/Si$  de

0,05. En consecuencia, tal y como se ha visto en apartados anteriores, es de esperar que el tamaño de los cristales sea menor conforme aumenta la relación  $C_{16}MPip/Si$ .

Tabla 5.17: Acidez Brönsted y Lewis a diferentes temperaturas de las zeolitas ferrierita, preparadas con diferente relación  $Pip/Si$ , en su forma ácida.

$C_{16}MPip/Si$	Acidez Brönsted (u.a. x $10^3$ )			Acidez Lewis (u.a. x $10^3$ )			$B350/B150$
	$150^\circ C$	$250^\circ C$	$350^\circ C$	$150^\circ C$	$250^\circ C$	$350^\circ C$	
<b>0</b>	149	138	118	45	27	8	0,79
<b>0,025</b>	212	185	131	63	54	35	0,61
<b>0,05</b>	305	285	181	82	81	77	0,59

Para definir cual de las tres relaciones  $C_{16}MPip/Si$  es la óptima se determinaron las propiedades texturales de los tres materiales en su forma ácida mediante la adsorción de nitrógeno a  $77k$ . En la figura 5.31 se representan las tres isotermas obtenidas para cada uno de los materiales. La isoterma *b*, obtenida con el material sintetizado con una relación  $Surf/Si$  de 0,025 presenta mayores cantidades adsorbidas de nitrógeno a la largo de todo el rango de presiones parciales que la zeolita obtenida sin el surfactante, indicativo de una mayor área externa. Además, el incremento tan acusado del volumen de nitrógeno adsorbido a presiones parciales altas está relacionado con la aparición de espacios intercrystalinos. En cuanto a la muestra obtenida con una relación  $Surf/Si$  de 0,05, la isoterma se sitúa por encima de la anterior, lo que indicaría un aumento del área superficial externa respecto a la muestra sintetizada con la relación  $Surf/Si$  de 0,025.

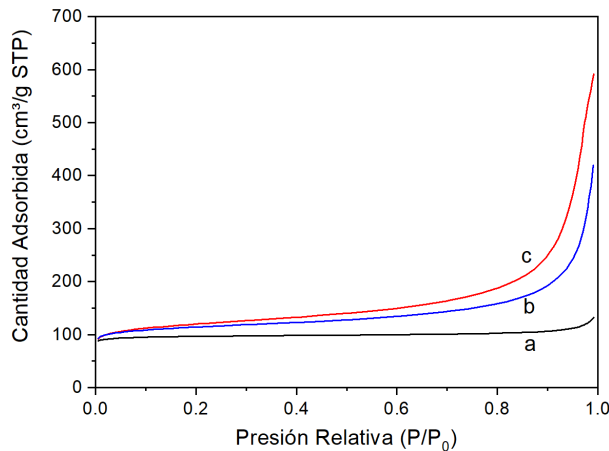


Figura 5.31: Isotermas de adsorción de nitrógeno a  $-196^\circ C$  de las muestras ácidas con diferente relación  $C_{16}MPip/Si$  en el gel de síntesis: 0 (a), 0,025 (b) y 0,05 (c).

Como ya indicaban los difractogramas de Rayos X, la incorporación del tensioactivo en el gel de síntesis (0,025) produce una disminución en el tamaño de los cristales respecto al material sintetizado sin el surfactante, lo que conlleva un aumento en el área externa del material. Así pues, los datos extraídos del análisis de las isothermas de adsorción (tabla 5.18), muestran como de  $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  de superficie externa que obtenemos en el material sin el  $C_{16}MPip$ , se llega a  $104 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  obtenidos con el material preparado con una relación  $Surf/Si = 0,025$ . Además, el volumen total del material también aumenta desde 0,205 a  $0,649 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Al incrementar el contenido de tensioactivo en el gel de síntesis (0,05), se observa como el área externa alcanza los  $157 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , un aumento del 50% respecto a la muestra anterior. De igual manera, el volumen total aumenta hasta  $0,915 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Tabla 5.18: Propiedades texturales de los materiales en su forma ácida según la relación  $C_{16}MPip/Si$ .

$C_{16}MPip/Si$	Área <sub>BET</sub> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Área <sub>micro</sub> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Área <sub>ext</sub> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Vol <sub>Tot</sub> ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Vol <sub>micro</sub> ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Vol <sub>Meso</sub> ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
<b>0</b>	392	279	13	0,205	0,144	0,022
<b>0,025</b>	434	330	104	0,649	0,131	0,167
<b>0,05</b>	444	287	157	0,915	0,116	0,283

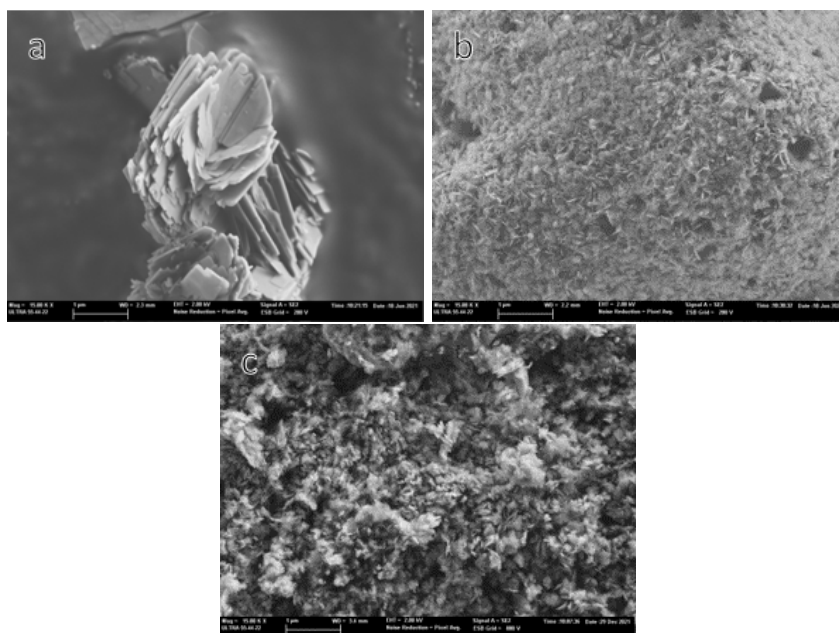


Figura 5.32: Imágenes FESEM de las zeolitas ferrierita preparadas con las relaciones  $Surf/Si$ : 0 (a), 0,025 (b) y 0,05 en su forma ácida (barra de escala  $1 \mu\text{m}$ ).



Las imágenes FESEM que aparecen en la figura 5.32 muestran como la zeolita ferrierita preparada sin el surfactante  $C_{16}MPip$  presenta unos cristales mucho más grandes que las muestras preparadas con el tensioactivo, demostrando así la efectividad de esta molécula orgánica para impedir el crecimiento de los cristales en varias direcciones espaciales.

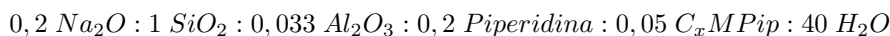
En conclusión, la incorporación del tensioactivo en el gel de síntesis da como resultado un material que alcanza el mayor valor de área externa cuando la relación  $C_{16}MPip/Si$  es de 0,05. A menor incorporación del surfactante en el gel los materiales obtenidos presentan áreas externas inferiores y mayores volúmenes de microporo, lo que indica la presencia de cristales de mayor tamaño, hecho corroborado mediante la microscopía electrónica de barrido. Cuando la relación  $C_{16}MPip/Si$  es igual o superior a 0,075, no se forma ninguna fase cristalina incluso después de 14 días de síntesis.

### 5.2.5. Estudio de la longitud de la cadena alquílica del surfactante

Una vez optimizada la relación molar entre el tensioactivo y el silicio en el gel de síntesis, y la parte polar del este, el siguiente objetivo es estudiar como afecta la longitud de la cadena alifática del surfactante a la hora de conseguir la zeolita ferrierita nanocristalina óptima.

Para ello se eligieron tres longitudes de cadena diferentes, siendo estas de 6, 12 y 16 átomos de carbono. La razón por la cuál se descartó el uso de cadenas más largas, como puede ser la de 22 átomos de carbonos, fue porque la relación  $C/N$  sería demasiado alta y la solubilidad en el gel de síntesis de la molécula se vería drásticamente afectada.

Para llevar a cabo el estudio, la síntesis de los materiales se llevó a cabo siguiendo las pautas del apartado 3.3.3, siendo la composición del gel:



donde  $x = 6, 12$  o  $16$ .

Tras recuperar los materiales sólidos por filtración, lavarlos con agua destilada hasta  $pH < 9$  y secarlos en estufa a  $100^\circ C$ , se determinó la estructura cristalina mediante la difracción de RX de polvo (figura 5.33).

Todos los materiales presentan los picos característicos de la zeolita ferrierita. Tanto el material obtenido con el tensioactivo  $C_{16}MPip$  como con el  $C_{12}MPip$  presentan intensidades y anchuras de pico similares, típicas de los materiales nanocristalinos. En el caso de la zeolita ferrierita obtenida con el  $C_6MPip$ , el difractograma muestra

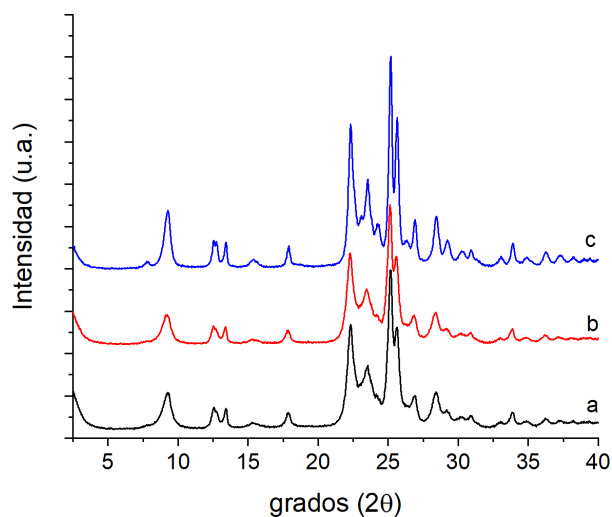


Figura 5.33: Difractogramas de Rayos X de las muestras obtenidas con longitudes de cadena del tensioactivo de 16 (a), 12 (b) y 6 (c) átomos de carbono.

picos más definidos e intensos, lo cual indica un mayor tamaño de cristal, comparado con los materiales obtenidos con los otros dos surfactantes.

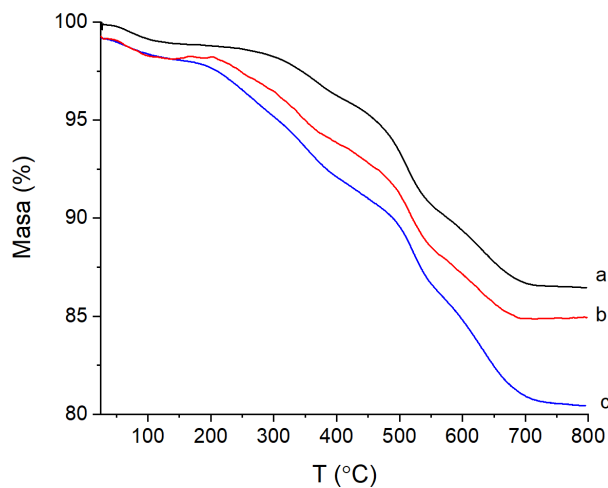


Figura 5.34: Termogramas de las zeolitas obtenidas con los surfactantes con cadenas alifáticas de 6 (a), 12 (b) y 16 (c) átomos de carbono.

El análisis termogravimétrico de las tres zeolitas (ver figura 5.34) muestra diferen-

cias de pérdida de masa entre ellas, lo cual puede deberse a dos factores. El primero de ellos puede ser debido a una menor incorporación del tensioactivo en el material final, mientras que el segundo factor podría deberse a una diferencia de peso entre los surfactantes producida por diferencias en la longitud de la cadena alifática.

El contenido en materia orgánica de estos materiales se analizó mediante la técnica de análisis elemental. Como se puede apreciar en la tabla 5.19 el material preparado con el surfactante  $C_6MPip$  presenta una mayor relación *Piperidina/Surfactante* lo que indica una menor incorporación del surfactante respecto a la piperidina en los cristales. En cuanto al material preparado con el tensioactivo con la cadena alifática de 12 átomos de carbono, la relación final entre la piperidina y el surfactante está más próxima a la relación del gel (4) que en el caso del surfactante con la cadena de 16 átomos de carbono. Por su parte, las relaciones  $Si/Al$  de los materiales en su forma ácida son similares.

Tabla 5.19: Composición química y elemental de los materiales obtenidos mediante el uso del surfactante con diferente longitud de cadena.

$C_nMPip/Si$	$Si/Al^a$	% Pérdida TG	%C	%N	C/N	piperidina/ $C_nMPip$
$C_6MPip$	12,1	13,3	9,0	1,8	5,8	7,3
$C_{12}MPip$	11,6	14,4	11,6	1,7	7,4	4,4
$C_{16}MPip$	11,9	18,7	12,7	1,9	7,7	5,4

<sup>a</sup>Valores obtenidos de las muestras en su forma ácida.

En la tabla 5.20 se muestran los diferentes contenidos en aluminio en coordinación tetraédrica y octaédrica de las muestras obtenidas tras los procesos térmicos de calcinación, intercambio y calcinación. Las tres muestras presentan un contenido de aluminio en coordinación tetraédrica prácticamente idéntico, siendo la muestra preparada con el tensioactivo con una cadena de 6 átomos de carbono, la que presenta una ligera mayor estabilidad del aluminio en red.

Tabla 5.20: Porcentaje de aluminio en coordinación tetraédrica y octaédrica en las zeolitas ferrierita en su forma ácida obtenidas con surfactantes con diferente longitud de la cadena alifática.

	$Al_{tetra}$	$Al_{octa}$
$C_6MPip$	87 %	13 %
$C_{12}MPip$	85 %	15 %
$C_{16}MPip$	85 %	15 %

Las propiedades ácidas de los tres materiales se obtuvieron mediante el análisis IR por transformada de Fourier utilizando piperidina como molécula sonda a las temperaturas de  $150^\circ C$ ,  $250^\circ C$  y  $350^\circ C$ . En la tabla 5.21, al comparar las relaciones

$B350/B150$ , indicativo de la fortaleza ácida Brönsted de los tres materiales, se observa una mayor fuerza para la zeolita ferrierita sintetizada con el  $C_6MPip$ , lo que sugiere que este material presentará un mayor tamaño de cristal. Para las zeolitas preparadas con los tensioactivos  $C_{12}MPip$  y  $C_{16}Mpip$  es de esperar, atendiendo a los valores  $B350/B150$ , que presenten un tamaño de cristal similar entre ellas, pero menor a la primera.

Tabla 5.21: Acidez Brönsted y Lewis de las zeolitas ferrierita, obtenidas con surfactantes con diferente longitud de la cadena alifática, en su forma ácida.

	Acidez Brönsted (u.a. x 10 <sup>3</sup> )			Acidez Lewis (u.a. x 10 <sup>3</sup> )			$B350/B150$
	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C	
$C_6MPip$	369	336	265	66	61	39	0,72
$C_{12}MPip$	285	231	172	91	79	74	0,60
$C_{16}MPip$	305	285	181	82	81	77	0,59

La determinación de las propiedades texturales de los materiales se realizó a partir del análisis de las isothermas de adsorción de nitrógeno correspondientes.

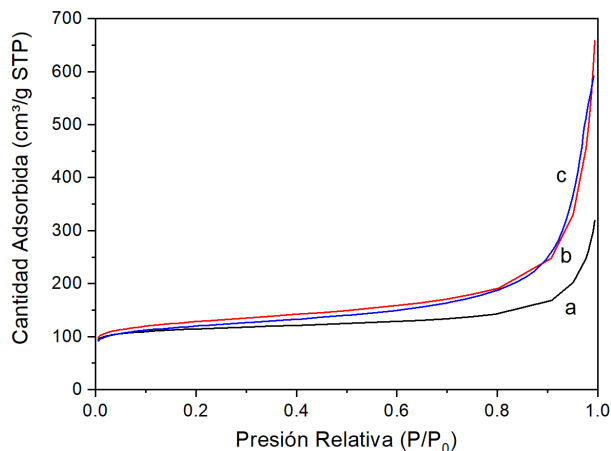


Figura 5.35: Isothermas de adsorción de nitrógeno a  $-196^{\circ}C$  de las muestras ácidas preparadas con surfactantes con longitudes de cadena de 6 (a), 12 (b) y 16 (c) átomos de carbono.

Según la figura 5.35, el material preparado con el surfactante  $C_6MPip$  presenta una isoterma más plana que los casos donde se ha utilizado un tensioactivo con una cadena más larga, lo cual indicaría una menor aportación del área externa al área total. En el caso de los materiales preparados con los surfactantes  $C_{12}MPip$  y  $C_{16}MPip$  las isothermas son prácticamente iguales, lo que significa que ambos materiales presentan propiedades texturales muy parecidas.

En la tabla 5.22 se exponen los datos extraídos del análisis de las isotermas de adsorción anteriormente citadas. La utilización del surfactante  $C_6MPip$  produce un material con un área externa de  $66 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , valor mayor que la zeolita ferrierita sintetizada sin surfactante (tabla 5.18). En cambio, cuando la cadena del tensioactivo aumenta hasta los 12 átomos de carbono el área externa aumenta hasta  $151 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Por último, la prolongación de la cadena hasta los 16 átomos de carbono produce un ligero incremento de este área externa hasta  $157 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . En cuanto al volumen de microporo, los valores obtenidos disminuyen desde  $0,149 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  hasta  $0,116 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  según aumenta la longitud de la cadena alquílica.

Tabla 5.22: Propiedades texturales de los materiales obtenidos al modificar la longitud de la cadena del tensioactivo.

	Área <sub>BET</sub> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Área <sub>micro</sub> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Área <sub>ext</sub> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Vol <sub>Tot</sub> ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Vol <sub>micro</sub> ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Vol <sub>Meso</sub> ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
$C_6MPip$	439	373	66	0,493	0,149	0,154
$C_{12}MPip$	475	324	151	1,018	0,133	0,340
$C_{16}MPip$	444	287	157	0,915	0,116	0,283

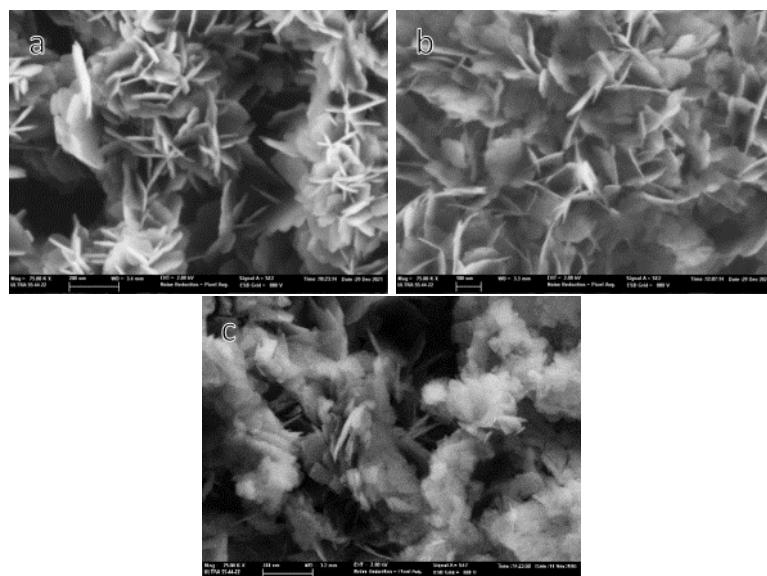


Figura 5.36: Imágenes FESEM de las zeolitas ferrierita en su forma ácida obtenidas con los tensioactivos con cadenas alifáticas de 6 (a), 12 (b) y 16 (c) átomos de carbono.

Las imágenes que se muestran en la figura 5.36 no muestran diferencias evidentes

entre los tres materiales, aunque se puede llegar a apreciar como los cristales de la muestra obtenida con el  $C_6MPip$  presentan mayor espesor que en el caso de los materiales preparados con los tensioactivos con cadenas de 12 y 16 átomos de carbono, es decir, parece que los cristales del material preparado con el tensioactivo  $C_6MPip$  estén conformados por un mayor número de láminas que en los otros dos casos.

En vista de los datos mostrados a lo largo de este apartado se puede concluir que la longitud de la cadena afecta a las propiedades fisicoquímicas del material final. Los mejores resultados se han obtenido en las zeolitas preparadas con los tensioactivos  $C_{12}MPip$  y  $C_{16}MPip$ , los cuales presentan áreas externas de 151 y 157  $m^2 \cdot g^{-1}$  respectivamente, indicativo de un menor tamaño de cristal que en el caso de la zeolita preparada con el  $C_6MPip$ .

### 5.2.6. Estudio de las temperaturas de síntesis

Xu y colaboradores estudiaron las propiedades fisicoquímicas de la zeolita ferrierita al modificar la temperatura de síntesis entre los 120 y los 160°C, tal y como ya se mencionó en la introducción de este capítulo. Como resultado de su estudio se obtuvo, a la temperatura de 120°C, un tamaño de cristal entre 40 y 60 nm con un área externa en torno a los 100  $m^2 \cdot g^{-1}$ , los mejores resultados descritos hasta la fecha sin hacer ningún tipo de tratamiento post-sintético y, además, utilizando como único agente director de estructura la molécula pirrolidina [38].

En base a esta línea de trabajo, se llevó a cabo un estudio termodinámico de síntesis en nuestra zeolita nano-Ferrierita (N-FER) con el fin de intentar disminuir todavía más el tamaño de los cristales. Para ello se eligió un amplio rango de temperaturas (115°C a 150°C) donde se adecuaron los tiempos de síntesis para cada una de ellas ya que al disminuir la temperatura de síntesis se requiere de periodos de cristalización más largos.

Siguiendo el procedimiento de síntesis del apartado 3.3.3, se obtuvieron los diferentes materiales según las valores de tiempo y temperatura plasmados en la tabla 5.23.

Tabla 5.23: Tiempo y temperatura de síntesis de las zeolitas nanoferrieritas.

	Temperatura (°C)	tiempo (días)
<b>N-FER-150</b>	150	7
<b>N-FER-140</b>	140	7
<b>N-FER-135</b>	135	14
<b>N-FER-125</b>	125	17
<b>N-FER-120</b>	120	17
<b>N-FER-115</b>	115	21

Todas las muestras obtenidas presentan un difractograma característico de la estructura FER con intensidades y anchuras similares (figura 5.37). Los difractogramas resultantes después de los procesos de calcinación, intercambio y calcinación, indican una buena estabilidad de todos los materiales (figura 5.38).

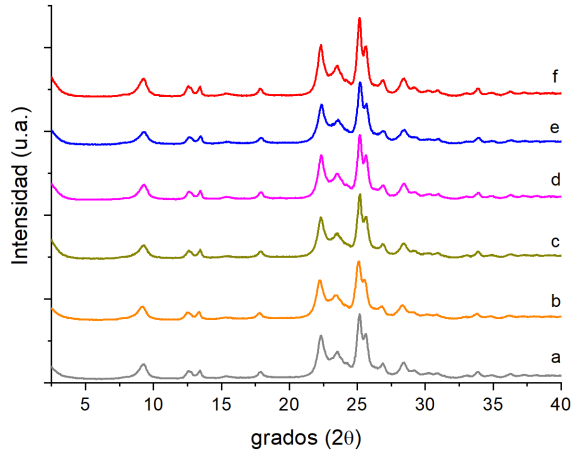


Figura 5.37: Difractogramas de RX de las zeolitas N-FER-115 (a), N-FER-120 (b), N-FER-125 (c), N-FER-135 (d), N-FER-140 (e) y N-FER-150 (f).

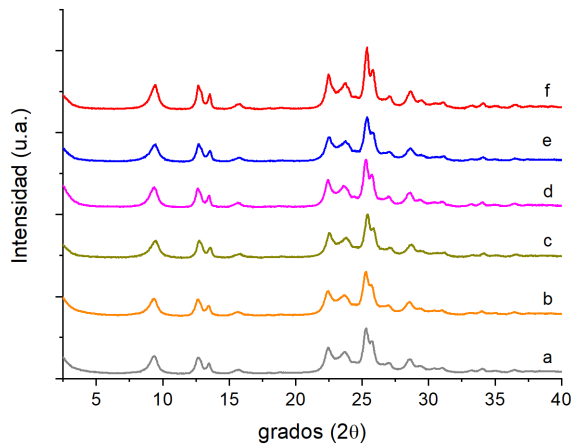


Figura 5.38: Difractogramas de RX de las zeolitas N-FER-115 (a), N-FER-120 (b), N-FER-125 (c), N-FER-135 (d), N-FER-140 (e) y N-FER-150 (f) en forma ácida.

En la figura 5.39 se representan los perfiles de pérdida de peso de las muestras obtenidos en los análisis termogravimétricos. Todas las muestras presentan pérdidas

de peso entre el 18 y el 23 %, indicativo de un alto contenido en materia orgánica debido a la incorporación del surfactante en los cristales (ver tabla 5.24). Con la primera derivada de la curva del TG se obtuvieron los perfiles DTG mostrados en la figura 5.40. Al comparar los termogramas, no se aprecian diferencias significativas en las temperaturas a las cuales se producen las mayores pérdidas de peso.

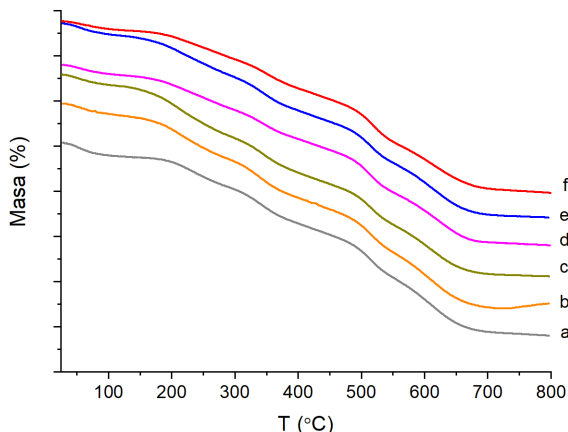


Figura 5.39: Análisis termogravimétrico de las muestras N-FER-115 (a), N-FER-120 (b), N-FER-125 (c), N-FER-135 (d), N-FER-140 (e) y N-FER-150 (f). Las curvas están desplazadas verticalmente para facilitar su visualización.

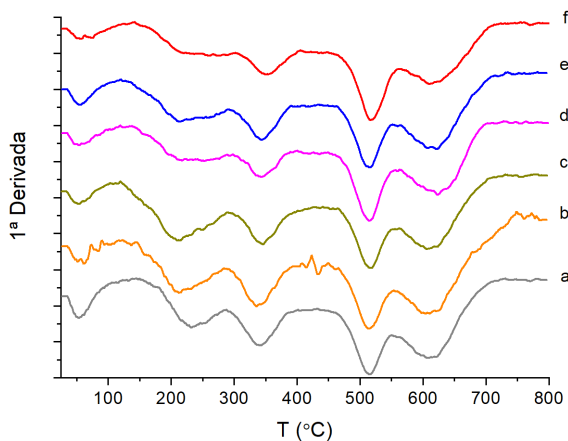


Figura 5.40: Primera derivada de los termogramas de las muestras N-FER-115 (a), N-FER-120 (b), N-FER-125 (c), N-FER-135 (d), N-FER-140 (e) y N-FER-150 (f).

Los valores de composición de la materia orgánica, así como de la relación  $Si/Al$



de los materiales obtenidos a diferentes temperaturas de síntesis se pueden ver en la tabla 5.24. En ella se observa como la relación entre la piperidina y el  $C_{16}MPip$  disminuye según lo hace la temperatura de síntesis. Este efecto estaría producido por una disminución del tamaño de cristal, lo que produciría una menor incorporación de la molécula de piperidina por la disminución del volumen microporoso, seguido de un aumento del número de bocas de poro, lo que favorecería la incorporación del tensioactivo. En cuanto a la relación  $Si/Al$ , las zeolitas presentan valores comprendidos entre 10,5 y 11,9 para el rango de temperaturas estudiado.

Tabla 5.24: Composición química y elemental de las zeolitas obtenidas a diferentes temperaturas de síntesis.

	$Si/Al^a$	% Pérdida TG	%C	%N	C/N	Amina/Surf
<b>N-FER-150</b>	11,9	18,7	12,7	2,0	7,7	5,4
<b>N-FER-140</b>	10,7	18,8	12,7	2,0	8,8	5,8
<b>N-FER-135</b>	10,9	19,9	13,5	2,0	7,9	5,0
<b>N-FER-125</b>	11,6	22,3	15,2	2,0	8,7	3,6
<b>N-FER-120</b>	10,5	23,1	15,1	2,1	8,1	3,8
<b>N-FER-115</b>	10,8	21,3	14,0	1,9	8,7	3,7

<sup>a</sup>Valores obtenidos de las muestras en su forma ácida.

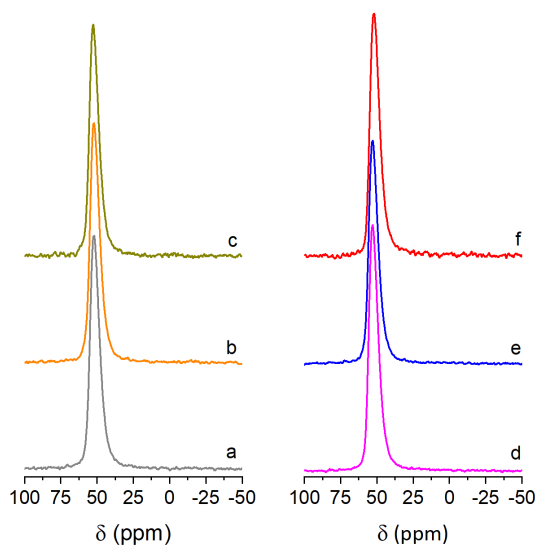


Figura 5.41: Espectros de RMN de aluminio de las muestras N-FER-115 (a), N-FER-120 (b), N-FER-125 (c), N-FER-135 (d), N-FER-140 (e) y N-FER-150 (f).

Mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de  $^{27}Al$  de ángulo mágico se determinó la coordinación del aluminio en las diferentes muestras. En la figura 5.41

se muestra la presencia de una única banda a 50 ppm en cada uno de los espectros, indicativo de que todo el aluminio se encuentra en red en coordinación tetraédrica ( $Al^{IV}$ ). Es después de los procesos de calcinación, intercambio y calcinación cuando parte de este aluminio sale de la red cristalina adquiriendo coordinación octaédrica ( $Al^{VI}$ ) lo que se explica por la aparición de una banda a 0 ppm (ver figura 5.42). En la tabla 5.25 se presentan los porcentajes de aluminio en coordinación tetraédrica y octaédrica de las muestras en su forma ácida. Se observa que las zeolitas sintetizadas a mayor temperatura presentan una ligera mayor estabilidad del aluminio en red que las sintetizadas a las temperaturas de 115°C y 120°C.

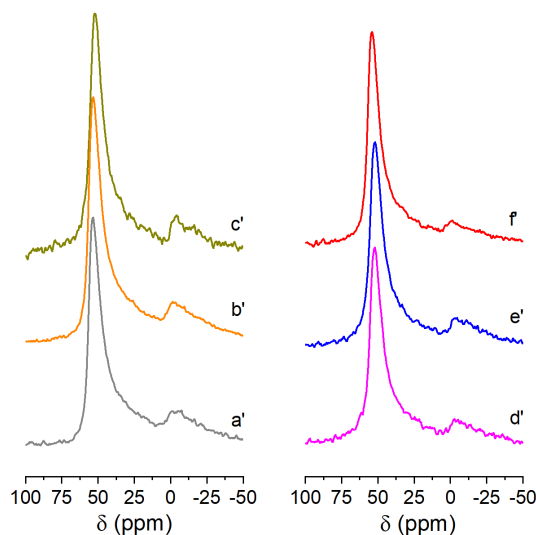


Figura 5.42: Espectros de RMN de aluminio de las muestras N-FER-115 (a'), N-FER-120 (b'), N-FER-125 (c'), N-FER-135 (d'), N-FER-140 (e') y N-FER-150 (f') en su forma ácida (CiC).

Tabla 5.25: Porcentaje de aluminio en coordinación tetraédrica y octaédrica de las zeolitas N-FER preparadas a distintas temperaturas en su forma ácida.

	$Al_{tetra}$	$Al_{octa}$
<b>N-FER-150 CiC</b>	85 %	15 %
<b>N-FER-140 CiC</b>	87 %	13 %
<b>N-FER-135 CiC</b>	87 %	13 %
<b>N-FER-125 CiC</b>	85 %	15 %
<b>N-FER-120 CiC</b>	80 %	20 %
<b>N-FER-115 CiC</b>	80 %	20 %

Las propiedades ácidas de los materiales se estudiaron mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). En la figura 5.43 se

representan, a modo de ejemplo, los espectros correspondientes a la zona *OH* obtenidos antes y después de la adsorción de la piridina en las muestras preparadas a  $150^{\circ}\text{C}$  y a  $120^{\circ}\text{C}$ . La zeolita preparada a la temperatura más baja presenta una banda a  $3746\text{ cm}^{-1}$  más intensa que la zeolita obtenida a  $150^{\circ}\text{C}$ . Esta banda, asociada a la presencia de silanoles es más intensa en la zeolita N-FER-120, lo que indicaría una mayor superficie externa producida por un menor tamaño de cristal.

La accesibilidad de la piridina a los grupos hidroxilos puente se determinó mediante la relación entre la intensidad de la banda a  $3601\text{ cm}^{-1}$  antes y después de adsorber la molécula sonda, obteniendo valores de accesibilidad de aproximadamente el 60% para ambas zeolitas.

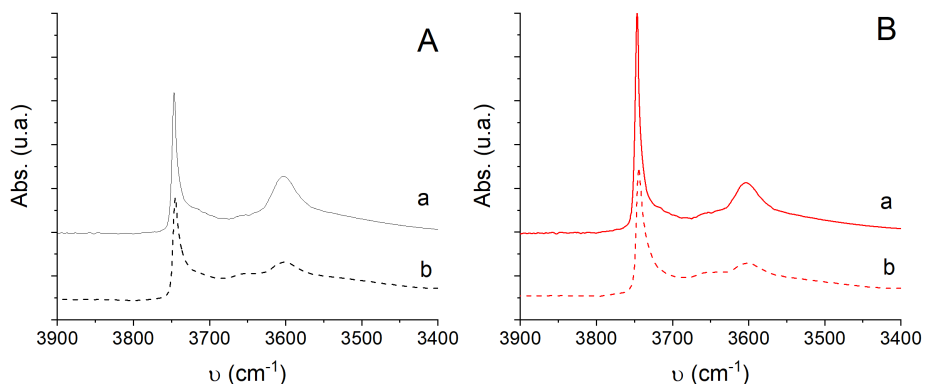


Figura 5.43: Espectros de infrarrojo a  $400^{\circ}\text{C}$  y vacío (a), y después de la adsorción de la piridina (b), de las muestras N-FER-150 (A), N-FER-120 (B) en su forma ácida.

En la tabla 5.26 se presentan los valores de acidez Brönsted y Lewis de las zeolitas N-FER-150 y N-FER-120 en su forma ácida a las temperaturas de  $150^{\circ}\text{C}$ ,  $250^{\circ}\text{C}$  y  $350^{\circ}\text{C}$ . Los valores de acidez Brönsted obtenidos en la zeolita preparada a  $120^{\circ}\text{C}$  son menores a los que presenta el material preparado a la temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ . Lo mismo ocurre con los datos de fortaleza ácida *B350/B150*, siendo la zeolita N-FER-120 la que presenta un menor valor. Estos datos se asocian a una disminución del tamaño de cristal de la zeolita N-FER-120 respecto a la zeolita N-FER-150.

Tabla 5.26: Acidez Brönsted y Lewis a diferentes temperaturas de las nano-ferrieritas preparadas a  $150$  y  $120^{\circ}\text{C}$  en su forma ácida.

	Acidez Brönsted (u.a. $\times 10^3$ )			Acidez Lewis (u.a. $\times 10^3$ )			<i>B350/B150</i>
	$150^{\circ}\text{C}$	$250^{\circ}\text{C}$	$350^{\circ}\text{C}$	$150^{\circ}\text{C}$	$250^{\circ}\text{C}$	$350^{\circ}\text{C}$	
N-FER-150	305	285	181	82	81	77	0,59
N-FER-120	229	192	125	108	104	92	0,54

Para finalizar el estudio de las propiedades ácidas de estos materiales, se utilizó la molécula de diterbutilpiridina para la determinación de la acidez Brönsted superficial. En la figura 5.44 se han representado las bandas de adsorción en el espectro IR entre  $3300$  y  $3450\text{ cm}^{-1}$ , obtenidas tras la adsorción de la diterbutilpiridina a la temperatura de  $150^\circ\text{C}$ , de los materiales N-FER-150CiC y N-FER-120CiC. Como se puede observar, hay un claro aumento en la intensidad de la banda de la muestra preparada a  $120^\circ\text{C}$  con respecto a la preparada a  $150^\circ\text{C}$ , siendo las áreas bajo la curva de 2,102 y 1,256 respectivamente (tabla 5.27). Esto es indicativo de un aumento del número de bocas de poro producido por una disminución del tamaño de cristal, todo ello por efecto de la disminución de la temperatura de síntesis.

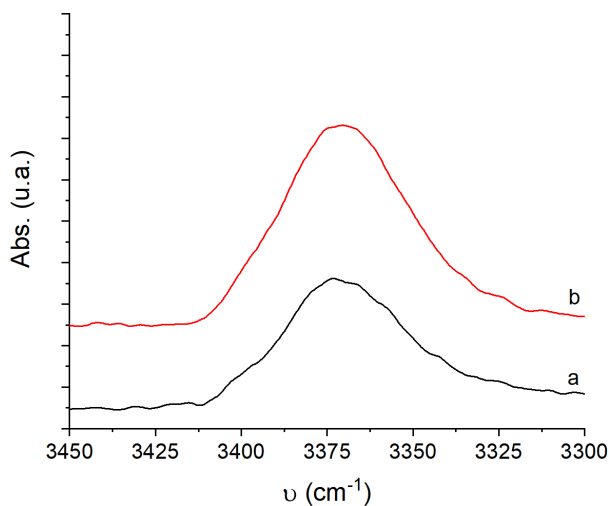


Figura 5.44: Espectros de infrarrojo a  $150^\circ\text{C}$  y a vacío del catión diterbutilpiridinio adsorbido sobre los materiales N-FER-150 (a) y N-FER-120 (b) en su forma ácida.

Tabla 5.27: Valores de área de la banda de absorbancia del catión diterbutilpiridinio adsorbido en las muestras en su forma ácida sintetizadas a diferentes temperaturas.

	Área dtbpy <sup>+</sup> (u.a.)
N-FER-150 CiC	1,256
N-FER-120 CiC	2,102

La determinación de las propiedades texturales mediante la adsorción de  $N_2$  a  $77\text{ K}$  se llevó a cabo sobre los materiales en su forma ácida. En la figura 5.45 se representan las isotermas de adsorción de manera independiente para observar mejor los perfiles de cada una de ellas. A presiones parciales bajas las isotermas se pueden clasificar como tipo I, típicas de los materiales microporosos, mientras que a presiones

parciales elevadas las isothermas se clasificarían como tipo II debido a la gran cantidad de nitrógeno adsorbido por la presencia de espacios intercrystalinos en el rango del macroporo.

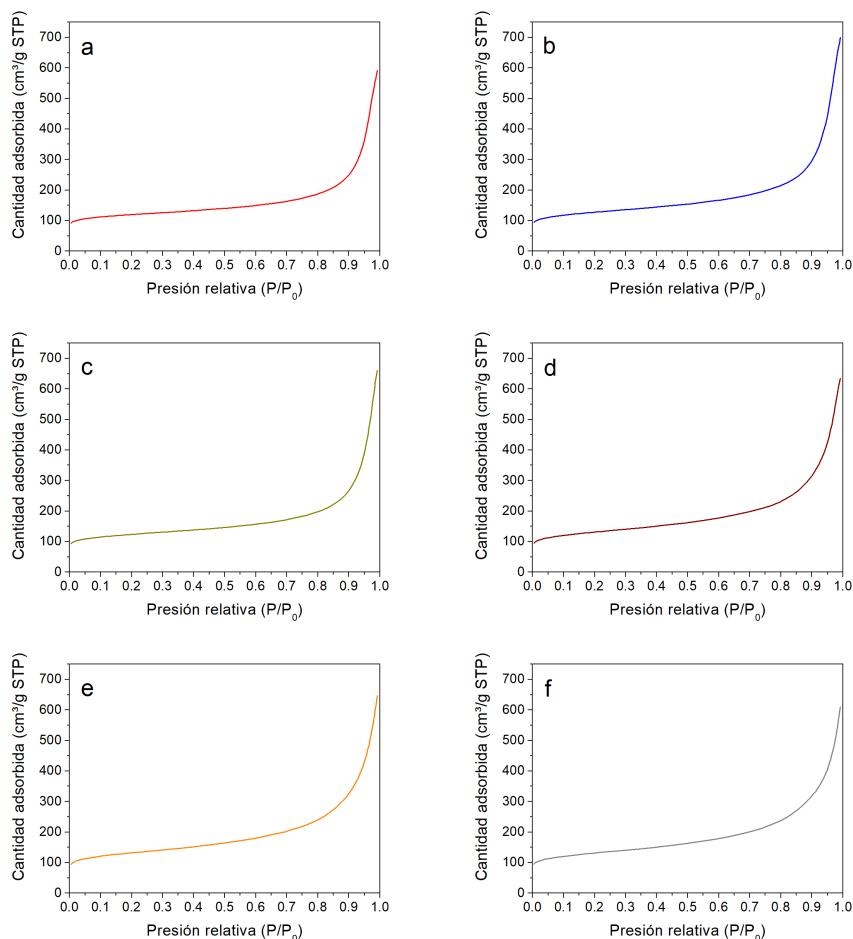


Figura 5.45: Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K del material N-FER preparado a las temperaturas de  $150^{\circ}\text{C}$  (a),  $140^{\circ}\text{C}$  (b),  $135^{\circ}\text{C}$  (c),  $125^{\circ}\text{C}$  (d),  $120^{\circ}\text{C}$  (e) y  $150^{\circ}\text{C}$  (f) en su forma ácida.

En la tabla 5.28 se muestran los datos, tanto de área como de volumen, extraídos de las isothermas de adsorción de nitrógeno presentadas en la figura 5.45. Se observa como el área externa de los diferentes materiales aumenta según disminuye la temperatura de síntesis hasta alcanzar un máximo de  $262\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  en el material sintetizado a  $120^{\circ}\text{C}$ . Los datos obtenidos para los volúmenes de microporo siguen la tendencia contraria, siendo más elevados a medida que aumenta la temperatura de síntesis, pasando de los  $0,085\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  de la zeolita N-FER-120 a los  $0,116\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  de la zeolita N-FER-150.

En cuanto a la zeolita N-FER-115, los valores de área y volumen son prácticamente los mismos que los que presenta la zeolita N-FER-120, siendo el tiempo de síntesis necesario para su obtención 4 días superior al de la zeolita preparada a 120°C (tabla 5.23). Por este motivo se considerará a la zeolita N-FER-120 como el material óptimo de toda la serie.

Tabla 5.28: Propiedades texturales de los materiales en su forma ácida.

	$\text{Área}_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$\text{Área}_{micro}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$\text{Área}_{ext}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$\text{Vol}_{Tot}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$\text{Vol}_{micro}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$\text{Vol}_{Meso}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
<b>N-FER-150CiC</b>	444	287	157	0,915	0,116	0,283
<b>N-FER-140CiC</b>	465	260	205	1,082	0,106	0,380
<b>N-FER-135CiC</b>	455	283	172	1,022	0,116	0,318
<b>N-FER-125CiC</b>	476	228	248	0,981	0,091	0,406
<b>N-FER-120CiC</b>	478	216	262	1,001	0,085	0,427
<b>N-FER-115CiC</b>	477	217	260	0,941	0,085	0,406

Por último se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía FESEM (figura 5.46). En ellas se observa una disminución del tamaño de cristal, sobretodo al comparar las muestras obtenidas en los dos extremos del rango de temperaturas (N-FER-150 y N-FER-115). Todas las imágenes se han obtenido a 50.000 aumentos, con barras de escala de 200 nm para las imágenes *a* y *e*, y de 100 nm para el resto de imágenes.

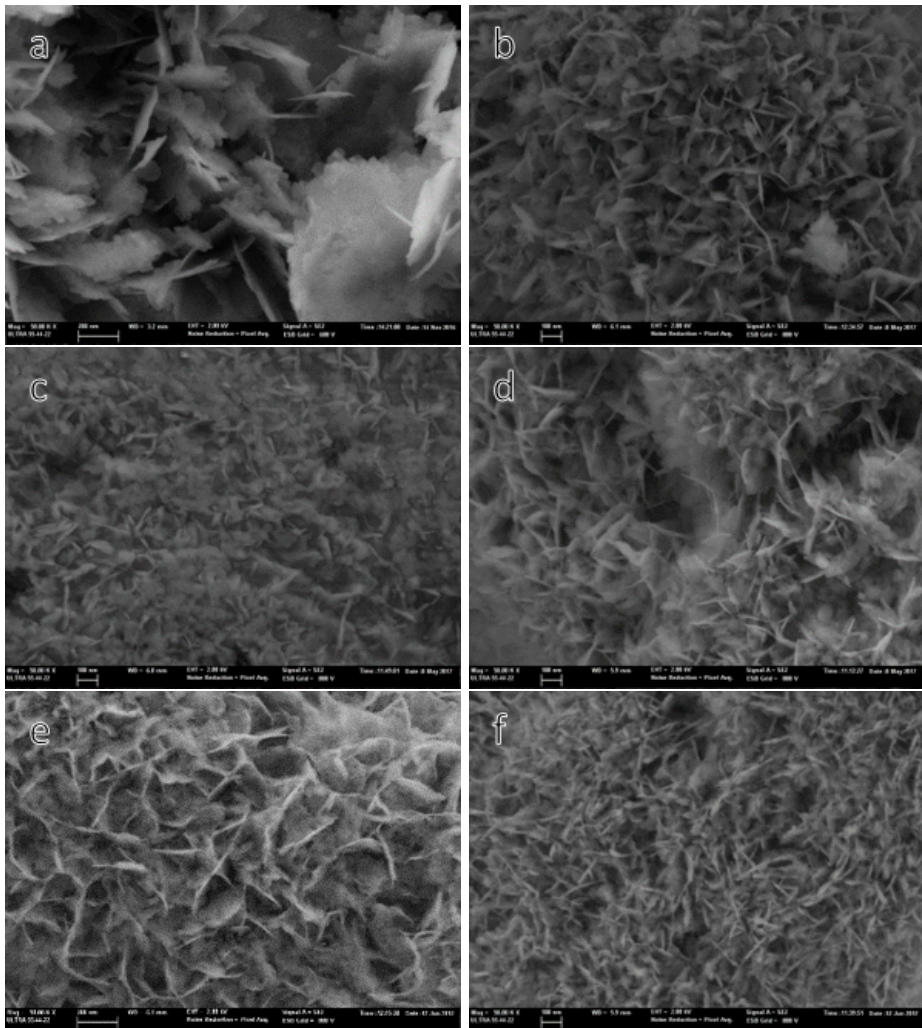


Figura 5.46: Imágenes de FESEM del material N-FER(15) preparado a las temperaturas de  $150^{\circ}\text{C}$  (a),  $140^{\circ}\text{C}$  (b),  $135^{\circ}\text{C}$  (c),  $125^{\circ}\text{C}$  (d),  $120^{\circ}\text{C}$  (e) y  $115^{\circ}\text{C}$  (f) en su forma ácida

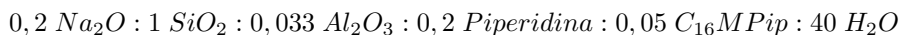
En conclusión, la disminución de temperatura en la síntesis de la zeolita nano-ferrierita ha producido una disminución del tamaño de los cristales sin que la fase cristalina se haya visto afectada. Esta disminución ha permitido obtener un material con un área externa superior a  $260\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para una temperatura de  $120^{\circ}\text{C}$  y un tiempo de cristalización de 17 días. Para una temperatura de  $115^{\circ}\text{C}$  las propiedades estructurales y texturales son similares, pero se requiere de un tiempo de cristalización

mayor, concretamente de 21 días. Por ello se considera al material N-FER-120 como la zeolita nanoferrierita óptima.

### 5.2.7. Estudio cinético de cristalización de la zeolita N-FER-120

Tal y como se ha visto en el apartado anterior, los tiempos necesarios para la obtención de la fase cristalina FER aumentan a medida que disminuye la temperatura de síntesis, siendo necesario un tiempo cristalización de 17 días para la temperatura de 120°C. En este apartado se llevará a cabo un estudio cinético buscando optimizar el tiempo de síntesis requerido para obtener la zeolita nanoferrierita con una mayor área externa y manteniendo un volumen de microporo considerable. Los tiempos estudiados fueron de 15, 16, 17, 18, 19 y 24 días.

Para ello se preparó el gel de síntesis de composición:



Partiendo de 0,16 moles de  $SiO_2$ , el gel formado se repartió de manera equitativa en 6 autoclaves diferentes de 35 mL de capacidad cada uno.

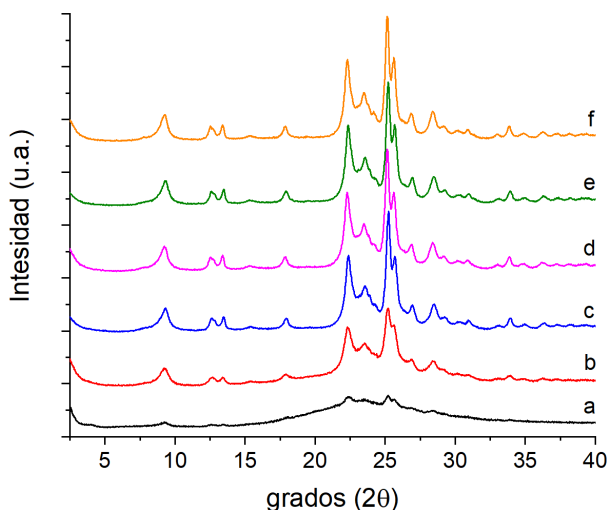


Figura 5.47: Diffractogramas de RX de las muestras obtenidas tras 15 (a), 16 (b), 17 (c), 18 (d), 19 (e) y 24 (f) días de síntesis.

Tras filtrar y secar los materiales obtenidos en cada uno de los autoclaves, estos se analizaron por difracción de RX de polvo para la determinación de la fase cristalina.



Como se ve en la figura 5.47, a los 15 días de síntesis (*a*) empiezan a apreciarse los primeros picos de la estructura cristalina FER sobre la fase predominante amorfa. En el siguiente difractograma, perteneciente a la muestra recuperada tras 16 días de síntesis (*b*), aumenta la fase cristalina, aunque todavía se aprecia una gran contribución de la fase amorfa. Es a partir de los 17 días (*c*) cuando la única fase visible es la perteneciente a la estructura ferrierita. En el caso de los difractogramas *d*, *e* y *f* pertenecientes a las zeolitas obtenidas tras 18, 19 y 24 días respectivamente, no se observa ningún cambio apreciable respecto al difractograma obtenido tras 17 días de síntesis.

Para poder estudiar las propiedades texturales de cada uno de los materiales, estos fueron sometidos a los procesos de calcinación, intercambio y calcinación para poder eliminar tanto el contenido en materia orgánica como los cationes  $Na^+$  del interior de las estructuras.

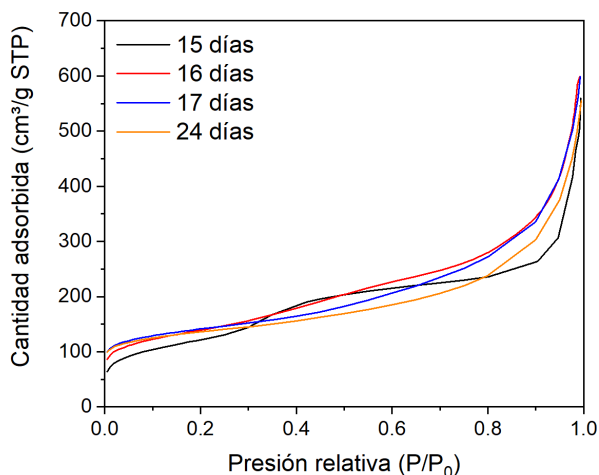


Figura 5.48: Isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $77K$  de las muestras obtenidas tras 15, 16, 17 y 24 días de síntesis a la temperatura de  $120^\circ C$ .

Las isotermas obtenidas tras la adsorción de  $N_2$  a  $77K$  de los materiales recuperados tras 15, 16, 17 y 24 días de síntesis se pueden observar en la figura 5.48. La isoterma correspondiente al material obtenido tras 15 días de síntesis presenta una cantidad de nitrógeno adsorbida a presiones parciales bajas inferior a la del resto de materiales. Esto indica una menor presencia de espacio microporoso en el material. En el caso del material obtenido a los 16 días de síntesis, a presiones parciales bajas la isoterma presenta mayores cantidades de nitrógeno adsorbido que la muestra obtenida a los 15 días de síntesis, indicativo de un aumento del volumen microporoso con respecto al material amorfo. Los materiales obtenidos tras 17 y 24 días de síntesis presentan isotermas muy similares, pudiéndose ver como a presiones parciales bajas las dos isotermas empiezan en el mismo punto, indicativo de un volumen de microporo

parecido. La muestra obtenida a los 24 días presenta una isoterma más plana que la de la muestra obtenida a los 17 días, lo que evidenciaría la pérdida de área externa.

A partir de las isotermas anteriores se han obtenido los datos de área y volumen que se presentan en la tabla 5.29. Como se observa, el área y el volumen de microporo aumentan entre los 15 y los 17 días desde 34 hasta 235  $m^2 \cdot g^{-1}$  en el caso del área de microporo, y desde 0,014 hasta 0,098  $cm^3 \cdot g^{-1}$  en el caso del volumen de microporo, lo que corroboraría la formación de la estructura microporosa tal y como se había visto a través de los difractogramas de RX correspondientes (figura 5.47). Cuando el tiempo de síntesis aumenta desde 17 hasta 24 días, el valor del área de microporo se incrementa en 15  $m^2 \cdot g^{-1}$ , produciéndose una disminución suave pero progresiva del área externa de los materiales. Estas pequeñas variaciones de las propiedades texturales de los materiales obtenidos entre 17 y 24 días de síntesis se deberían a la formación de cristales de mayor tamaño, los cuales se alimentarían a partir de los más pequeños. Este proceso de redisolución y posterior recristalización es conocido como el proceso “Ostwald ripening” [45, 46].

Tabla 5.29: Propiedades texturales de los materiales preparados a diferentes tiempos en su forma ácida.

	Área <sub>BET</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Área <sub>micro</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Área <sub>ext</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>Tot</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>micro</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>Meso</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
<b>15 días</b>	433	34	399	0,866	0,014	0,396
<b>16 días</b>	493	112	381	0,927	0,049	0,478
<b>17 días</b>	511	235	276	1,231	0,098	0,427
<b>18 días</b>	505	239	266	0,871	0,100	0,466
<b>19 días</b>	497	243	254	0,866	0,101	0,449
<b>24 días</b>	495	250	244	0,859	0,104	0,440

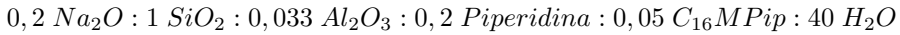
En conclusión, el estudio cinético de la formación de la zeolita ferrierita nanocristalina a la temperatura de 120°C muestra que a un tiempo de síntesis de 17 días se obtiene el material óptimo, con una estructura cristalina perfectamente formada y unas propiedades texturales excelentes, con un área externa de 276  $m^2 \cdot g^{-1}$  y un volumen de microporo de 0,098  $cm^3 \cdot g^{-1}$ .

### 5.2.8. Obtención de la zeolita N-FER-120 mediante siembra de cristales nanoFER

A lo largo del presente capítulo se han estudiado diferentes variables de síntesis de una manera racionalizada llegando a la obtención del material nanocristalino N-FER-120. Este material, considerado como el óptimo de toda la serie requiere de largos periodos de síntesis (17 días), por lo que en el siguiente apartado se estudiará la

reducción del tiempo de cristalización mediante la introducción de cristales de zeolita ferrierita nanocristalina como siembra en el gel de síntesis.

Siguiendo la metodología de preparación del gel de síntesis, de composición:



se incorporó en este un 10% en peso de la zeolita N-FER-120 previamente preparada. La zeolita utilizada como siembra se introdujo en su forma ácida para evitar la incorporación de más cationes  $\text{Na}^+$  o moléculas orgánicas en el medio. El 10% está calculado en relación al peso de los óxidos de aluminio y silicio introducidos en el gel.

Transcurridas las 4 horas de agitación del gel, se adicionaron 127 mg de siembra por cada 0,02 moles de  $\text{SiO}_2$  (0,02 moles de  $\text{SiO}_2$  y  $6,67 \cdot 10^{-3}$  moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). El gel se agitó durante 10 minutos más y se introdujo en los autoclaves, los cuales se mantuvieron en agitación y a la temperatura de  $120^\circ\text{C}$ .

Después de 10 días (periodo determinado mediante un estudio cinético), los autoclaves se enfriaron y el material se recuperó siguiendo las especificaciones del apartado 3.3.3. A la zeolita obtenida con siembra se la denomina N-FER-120S.

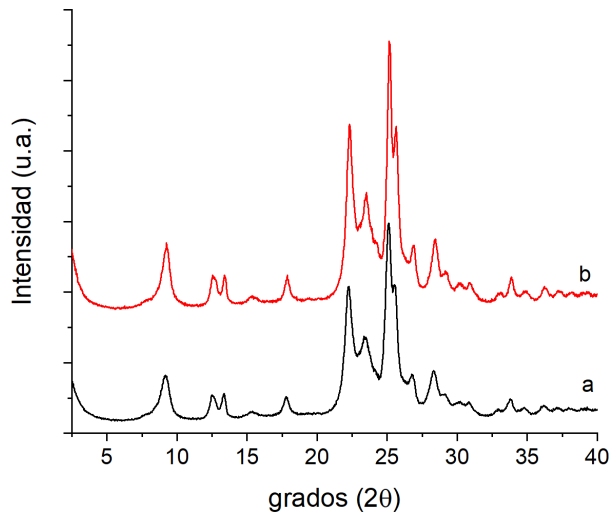


Figura 5.49: Difractogramas de RX de las muestras N-FER-120 (a) y N-FER-120S (b).

En la figura 5.49 se representan los difractogramas de RX en polvo de las muestras N-FER-120, obtenida tras 17 días de síntesis (apartado 5.2.7), y N-FER-120S, obtenida tras 10 días de síntesis. Los dos difractogramas presentan los picos característicos de la estructura FER, descartando la presencia de la fase amorfa en ambos

materiales. Además, tanto las intensidades de pico como las anchuras de los mismos son muy similares, por lo que se podría aventurar que ambos materiales presentan tamaños de cristal muy parecidos.

La zeolita N-FER-120S se llevó hasta su forma ácida mediante los procesos de calcinación, intercambio y calcinación para poder determinar sus propiedades texturales mediante la adsorción de  $N_2$  a  $77K$ . La comparación entre las isothermas obtenidas de los materiales sintetizados sin y con siembra (*a* y *b* respectivamente) se pueden ver en la figura 5.50. Ambas isothermas solapan a presiones parciales bajas, indicativo de que el volumen de microporo es prácticamente el mismo. A partir de una presión relativa de 0,4 ( $P/P_0$ ), la isoterma obtenida del material N-FER-120S presenta menores cantidades adsorbidas de nitrógeno que la isoterma del material N-FER-120, indicativo de una menor área externa, aunque las diferencias no son muy acusadas.

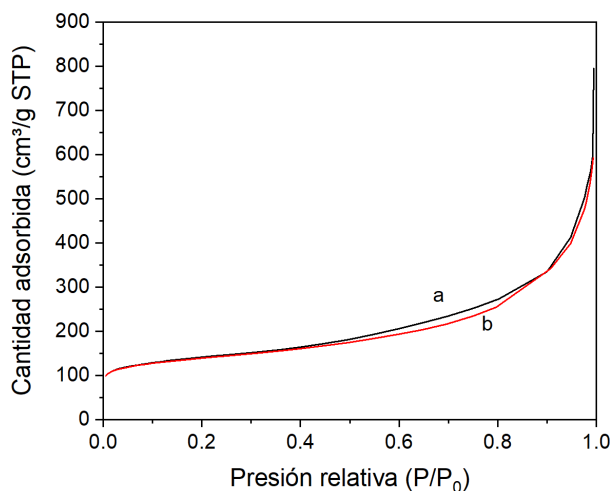


Figura 5.50: Isothermas de adsorción de nitrógeno a  $-196^{\circ}C$  de las muestras ácidas N-FER-120 (a) y N-FER-120S (b).

Tabla 5.30: Propiedades texturales de los materiales obtenidos a  $120^{\circ}C$  sin y con siembra en su forma ácida.

	Área <sub>BET</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Área <sub>micro</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Área <sub>ext</sub> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>Tot</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>micro</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Vol <sub>Meso</sub> ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
<b>N-FER-120</b>	511	235	276	1,231	0,098	0,427
<b>N-FER-120S</b>	506	243	263	0,918	0,101	0,477

Efectivamente, los materiales no presentan diferencias significativas en cuanto a sus propiedades texturales (table 5.30). El área externa del material con siembra

presenta un valor de  $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  inferior al área externa del material sin siembra. Al comparar los otros valores, tanto de área como de volumen, se puede decir que la muestra preparada con siembra se ajusta mejor a las propiedades texturales de la muestra preparada a los 18 días del apartado anterior (ver tabla 5.29).

Por lo tanto, la incorporación de cristales de zeolita nano-ferrierita en el gel de síntesis permite la reducción del tiempo de síntesis de la muestra en una semana. Este efecto ocurre por la disolución parcial de los cristales de siembra y formación de núcleos de cristalización. El material final obtenido presenta las propiedades fisicoquímicas de la zeolita N-FER-120.

### 5.2.9. Calcinación parcial de la zeolita N-FER-120

Aunque en la mayoría de las reacciones catalíticas con zeolitas, la presencia de depósitos carbonosos (coque) sea sinónimo de envenenamiento del catalizador al disminuir la actividad catalítica de este [47], en otros casos la presencia de este coque puede mejorar la selectividad a los productos deseados. Un ejemplo de este efecto beneficioso se encuentra en el aumento de la selectividad a p-xileno en la reacción de isomerización de m-xileno en presencia de la zeolita ZSM-5 “pre-coquizada” [48, 49]. Otro ejemplo, también en la ZSM-5, es la selectivización del catalizador en la reacción de desproporción de etilbenceno y de tolueno [50–52].

En la zeolita ferrierita también se ha estudiado la influencia que los depósitos carbonosos tienen sobre el rendimiento a isobuteno en la reacción de isomerización del 1-buteno. Esta selectividad a isobuteno aumenta según se van formando los depósitos carbonosos en el interior de la zeolita, y por lo tanto minimizando las reacciones secundarias [53, 54].

Es por ello que en este apartado se ha estudiado el efecto que la presencia de depósitos carbonosos en el interior de la estructura, obtenidos a partir de la calcinación parcial de la zeolita N-FER-120, tiene sobre las propiedades fisicoquímicas de la zeolita ferrierita nanocristalina parcialmente calcinada (N-FER-120PC).

En primer lugar, a partir del análisis detallado de los termogramas de la zeolita N-FER-120, sintetizada expresamente para este apartado, se ha determinado la temperatura para la eliminación parcial de la materia orgánica ocluida en esta estructura zeolítica. En la figura 5.51, entre los  $150^\circ\text{C}$  y los  $400^\circ\text{C}$  aparecen dos bandas que podrían asociarse a la descomposición y eliminación tanto del surfactante como de la molécula de piperidina en los canales rectilíneos de 10 tetraedros. Las bandas que aparecen a partir de  $460^\circ\text{C}$  están asociadas a la descomposición y a la combustión completa de las moléculas ocluidas en el interior de las *cavidades ferrierita*, cuyas aperturas son de 8 tetraedros [15]. Así pues, se fijó una temperatura de calcinación de  $400^\circ\text{C}$  para facilitar que los canales de 10 tetraedros quedaran totalmente libres de cualquier molécula orgánica, mientras que las *cavidades ferrierita* tuvieran orgáni-

co en su interior que bloquearan los posibles centros ácidos, evitando de este modo reacciones catalíticas no deseadas.

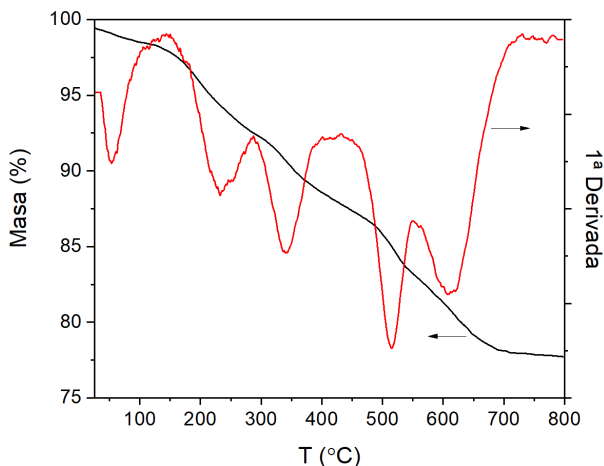


Figura 5.51: Termograma y primera derivada del análisis termogravimétrico de la zeolita N-FER-120.

La calcinación parcial de la zeolita N-FER-120 se llevó a cabo en un reactor de cuarzo bajo un flujo de nitrógeno, y posteriormente de aire, durante un tiempo establecido tal y como aparece en la figura 5.52, obteniéndose de esta manera la zeolita N-FER-120PC (parcialmente calcinada).

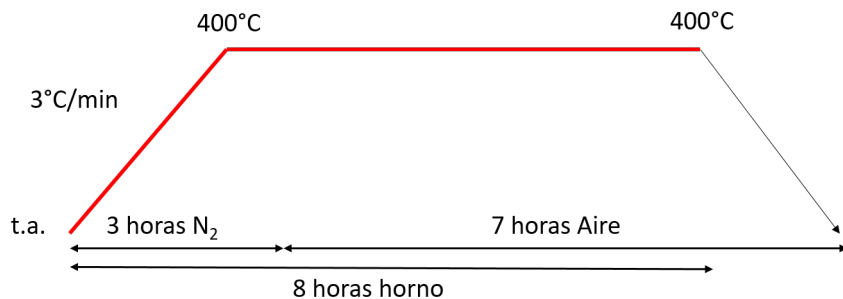


Figura 5.52: Programa de calcinación parcial de la zeolita N-FER(15)-120.

En la figura 5.53 se puede ver la comparativa entre los difractogramas del material nanocrystalino sin calcinar (N-FER-120), el parcialmente calcinado (N-FER-120PC) y el material calcinado-intercambiado-calcinado (N-FER-120CiC). Las intensidades de

los picos entre 20 y 30 grados ( $2\theta$ ) disminuyen según el grado de calcinación, siendo la zeolita N-FER-120PC la que muestra intensidades intermedias entre la zeolita N-FER-120 (mayor intensidad) y la zeolita ácida N-FER-120CiC (menor intensidad).

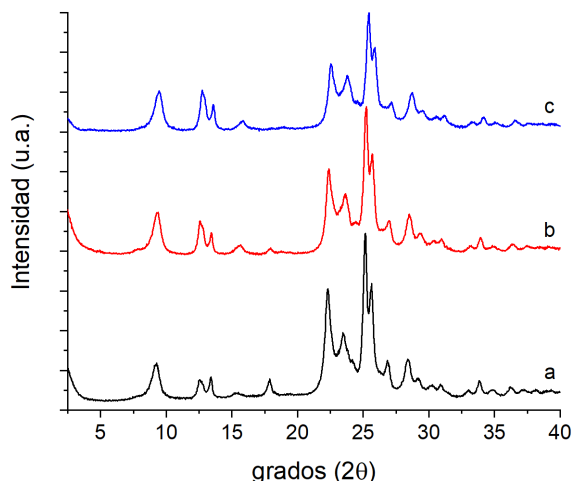


Figura 5.53: Difractogramas de RX de las muestras N-FER-120 (a), N-FER-120PC (b) y N-FER-120CiC (c).

El análisis termogravimétrico de la zeolita parcialmente calcinada (figura 5.54) muestra como las dos bandas que aparecían por debajo de los  $400^{\circ}\text{C}$  (figura 5.51) han desaparecido completamente, mientras que las dos bandas situadas a temperaturas superiores a los  $460^{\circ}\text{C}$  se mantienen. Esto indica la liberación de aquellas zonas con menores restricciones (canales de 10 tetraedros) y la permanencia de materia orgánica en aquellos espacios con mayores problemas difusionales (*cavidades ferrierita*).

En la tabla 5.31 se presentan los porcentajes tanto de pérdida de masa como de  $C$  y  $N$  presentes en el material, además de la relación entre estos dos últimos. La zeolita parcialmente calcinada tiene una menor pérdida de peso, además la relación  $C/N$  disminuye de 8,5 a 5,0 en esta. Esto indica que la única materia orgánica que queda corresponde a la molécula de piperidina ( $C/N = 5$ ).

Tabla 5.31: Composición elemental de materia orgánica y pérdida de masa según el análisis termogravimétrico después del proceso de calcinación parcial.

	% Pérdida TG	%C	%N	C/N
<b>N-FER-120</b>	23,1	15,1	2,06	8,5
<b>N-FER-120PC</b>	6,93	3,93	0,92	5,0

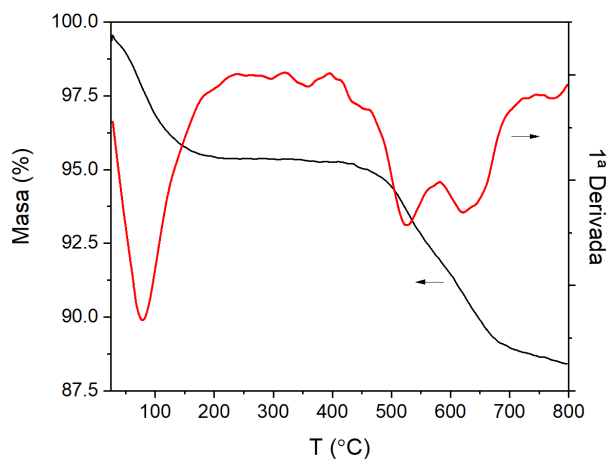


Figura 5.54: Termograma y primera derivada del análisis termogravimétrico de la zeolita N-FER-PC.

La materia orgánica presente en la zeolita N-FER-120PC se analizó mediante la espectroscopía de RMN de sólidos ( $^{13}\text{C}$ -MAS-RMN). La ausencia de los picos en la región 0 a 70 ppm, correspondientes a la zona de compuestos alifáticos, evidencia la completa eliminación del surfactante (ver figura 5.55). Las dos únicas señales que aparecen en el espectro se encuentran entre los 120 y los 150 ppm, lo que indica la presencia de especies carbonadas con doble enlace, lo que hace pensar que sean producto de la descomposición de la piperidina. Aunque estos productos de descomposición sean diferentes a la molécula de piperidina, pueden ejercer perfectamente la función de bloquear centros ácidos dentro de las *cavidades ferrierita*, cuyo objetivo es el que se persigue en este apartado.



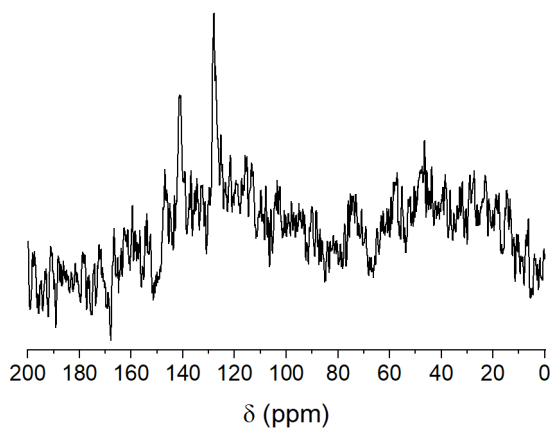


Figura 5.55: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -MAS-RMN de la zeolita ferrierita parcialmente calcinada.

Mediante el análisis químico por ICP se determinaron las composiciones de los elementos inorgánicos que conforman la estructura del material (tabla 5.32). La zeolita calcinada-intercambiada-calcinada (CiC) presenta una mayor relación  $\text{Si}/\text{Al}$  que la zeolita parcialmente calcinada (PC), posiblemente debida a una pequeña desaluminización del material tras los procesos térmicos y de intercambio. En cuanto a la relación  $\text{Na}^+/\text{Al}$ , la zeolita N-FER-120CiC está libre de cualquier catión  $\text{Na}^+$  compensando las cargas generadas por la presencia de aluminio en la red cristalina. En cambio, la zeolita N-FER-120PC tiene una relación  $\text{Na}^+/\text{Al}$  de 0,08. Estos cationes solamente harían disminuir la actividad de la zeolita en caso de estar situados en los canales de 10 tetraedros, ya que en el caso de estar dentro de las *cavidades ferrierita*, las posiciones de aluminio ya estarían bloqueadas por las especies orgánicas.

Tabla 5.32: Composición química de las zeolitas en su forma ácida y parcialmente calcinada.

	Si/Al	Na/Al	%Si	%Al	%Na
<b>N-FER-120CiC</b>	11,5	—	38,7	3,2	—
<b>N-FER-120PC</b>	10,4	0,08	38,1	3,5	0,2

En la figura 5.56 se muestran los espectros de  $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN de las muestras

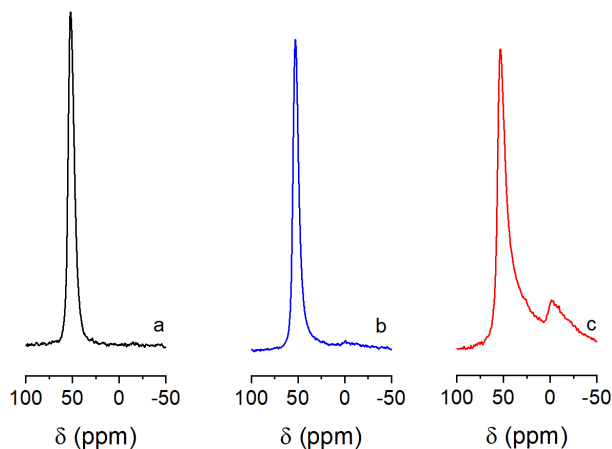


Figura 5.56: Espectros de  $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN de las muestras N-FER-120 (a), N-FER-120PC (b) y N-FER-120CiC (c).

N-FER-120 (espectro a), N-FER-120PC (espectro b) y N-FER-120CiC (espectro c). En los tres espectros se puede ver la presencia de una banda con el máximo centrado a 50 ppm, lo que se corresponde con los átomos de aluminio en coordinación tetraédrica. En las muestras N-FER-120 esta es la única banda que se observa, por lo que podemos afirmar que todo el aluminio de la red cristalina está ocupando posiciones tetraédricas. El espectro de la zeolita N-FER-120PC presenta una banda casi imperceptible centrada a 0 ppm lo que indica que parte del aluminio pasa a estar en coordinación octaédrica, concretamente un 8%. Esta ligera migración del aluminio de posiciones tetraédricas a posiciones octaédricas es debida al proceso de calcinación suave a  $400^\circ\text{C}$ . En el caso de la muestra N-FER-120CiC, cuyo proceso de eliminación de la materia orgánica consta de dos etapas de calcinación a  $550^\circ\text{C}$ , la banda centrada a 0 ppm es más notable que en el anterior caso. En esta muestra en forma ácida la cantidad de aluminio en coordinación octaédrica es del 20%.

Utilizando la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se estudió la acidez de los materiales utilizando la piridina como molécula sonda. Esta molécula solamente puede acceder a los centros ácidos a través de los anillos compuestos por un mínimo de 10 tetraedros, ya que su diámetro cinético le impide difundir a través de las ventanas de 8 tetraedros, por lo que todos aquellos centros ácidos que estén dentro de las *cavidades ferrierita* serán inaccesibles para esta molécula. En la figura 5.57 se pueden ver los espectros de infrarrojo en la región  $3900 - 3400\text{ cm}^{-1}$  a  $400^\circ\text{C}$  y vacío (espectro a) y tras adsorber la piridina y desorberla a vacío a la temperatura de  $150^\circ\text{C}$  (espectro b) de las muestras N-FER-120CiC (A) y N-FER-120PC (B). La banda a  $3601\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de los grupos *OH* puente, es más intensa en la zeolita N-FER-120CiC que en la parcialmente calcinada. Esto es debido a que parte de los grupos hidroxilo puente en la zeolita parcialmente calcinada

están bloqueados por las especies carbonosas. Una vez se adsorbe la piridina en los dos materiales, vemos como esta banda a  $3601\text{ cm}^{-1}$  desaparece completamente en la zeolita N-FER-120PC, lo que significa que todos los grupos hidroxilo puente se encuentran accesibles a la molécula de piridina. En el caso de la zeolita N-FER-120CiC, esta banda sigue presentando intensidad tras la adsorción de la piridina ya que parte de estos grupos se encuentran dentro de las *cavidades ferrierita*.

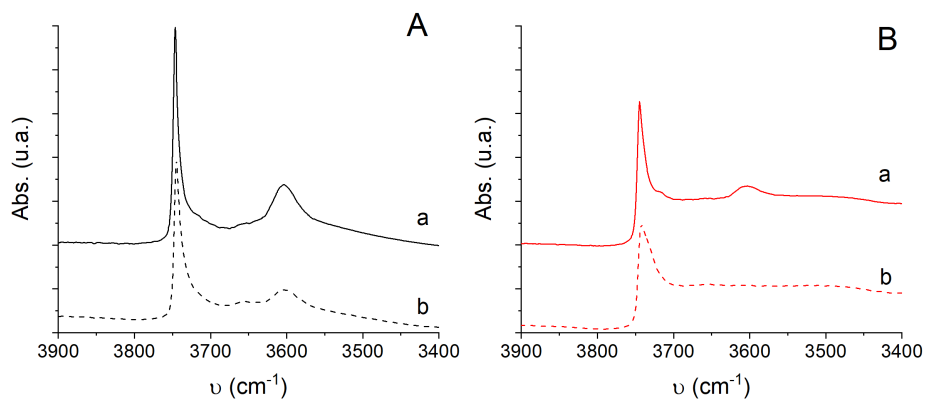


Figura 5.57: Espectros de infrarrojo a  $400^{\circ}\text{C}$  y vacío (*a*) y después de la adsorción de la piridina a  $150^{\circ}\text{C}$  (*b*) de las muestras N-FER-120CiC (*A*) y N-FER-120PC (*B*).

En la figura 5.58 se muestran los espectros de IR en el rango  $1700 - 1400\text{ cm}^{-1}$  de las muestras N-FER-120CiC (*a*) y N-FER-120PC (*b*) tras adsorber la molécula de piridina y desorberla a la temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ . Las bandas a  $1545$  y  $1455\text{ cm}^{-1}$  de la zeolita completamente calcinada son más intensas que las de la zeolita parcialmente calcinada. Las intensidades de las dos bandas a las tres temperaturas de desorción ( $150^{\circ}\text{C}$ ,  $250^{\circ}\text{C}$  y  $350^{\circ}\text{C}$ ) aparecen reflejadas en la tabla 5.33.

Tabla 5.33: Acidez Brönsted y Lewis a diferentes temperaturas de las zeolitas N-FER-120CiC y N-FER-120PC.

	Acidez Brönsted (u.a. $\times 10^3$ )			Acidez Lewis (u.a. $\times 10^3$ )		
	$150^{\circ}\text{C}$	$250^{\circ}\text{C}$	$350^{\circ}\text{C}$	$150^{\circ}\text{C}$	$250^{\circ}\text{C}$	$350^{\circ}\text{C}$
N-FER-120CiC	250	247	158	116	106	93
N-FER-120PC	132	125	29	71	54	53

Mediante la utilización de la diterbutilpiridina como molécula sonda en la técnica espectroscópica FTIR se determinó la acidez superficial del material parcialmente

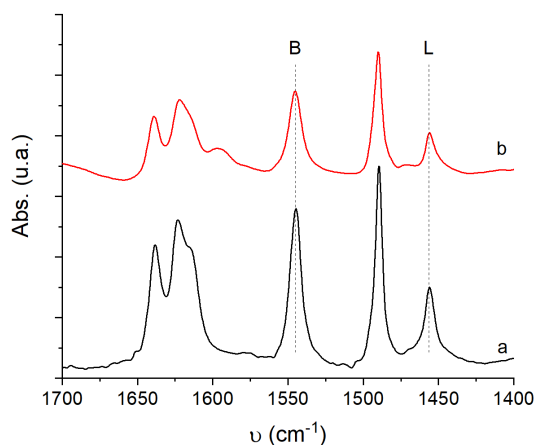


Figura 5.58: Espectros de IR en la región  $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$  de las zeolitas N-FER120CiC (a) y N-FER-120PC (b) tras la adsorción de la piridina y posterior desorción a  $150^\circ\text{C}$ .

calcinado (N-FER-120PC) y del material calcinado-intercambiado-calcinado (N-FER-120CiC). De esta manera se puede ver el posible efecto que los depósitos carbonosos puedan ejercer sobre los centros ácidos situados en las bocas de los poros. Según se muestra en la tabla 5.34, los valores del área bajo la curva de las señales centradas en torno a los  $3370 \text{ cm}^{-1}$  son prácticamente los mismos en ambos materiales, lo que hace suponer que las bocas de los poros están libres de los depósitos carbonosos

Tabla 5.34: Valores de área de la banda de absorbancia del catión dterbutilpiridinio adsorbido en las zeolitas N-FER-120CiC y N-FER-120PC.

	Área dtbpy <sup>+</sup> (u.a.)
N-FER-120CiC	2,102
N-FER-120PC	2,069

Las propiedades texturales del material parcialmente calcinado (N-FER-120PC), así como del calcinado-intercambiado-calcinado (N-FER-120CiC), se determinaron mediante la adsorción de  $\text{N}_2$  a  $77 \text{ K}$ . En la figura 5.59 se muestran las isotermas obtenidas de cada uno de los materiales. Se observa que la isoterma correspondiente al material parcialmente calcinado adsorbe menores cantidades de  $\text{N}_2$  en todo el rango de presiones parciales que la zeolita completamente calcinada. Esto se debe a la presencia de especies carbonosas que bloquean el interior del material impidiendo el llenado completo con el gas. La diferencia en las cantidades adsorbidas es especialmente relevante a presiones parciales bajas, correspondiente a la zona del microporo.

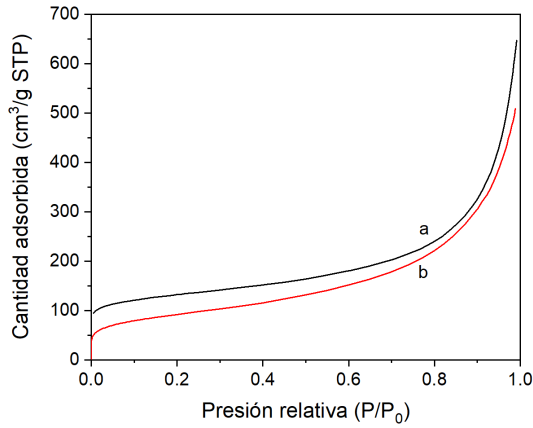


Figura 5.59: Isotherma de adsorción de nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$  de la zeolita N-FER-120PC (a) y de la zeolita N-FER-120CiC (b).

Para estudiar con más detalle esta zona se llevó a cabo la adsorción de argón a  $87\text{ K}$ . La figura 5.60 muestra como la cantidad de argón adsorbida es inferior en la zeolita parcialmente calcinada en todo el rango de presiones relativas, mostrando una pérdida de microporosidad por la presencia de depósitos carbonosos.

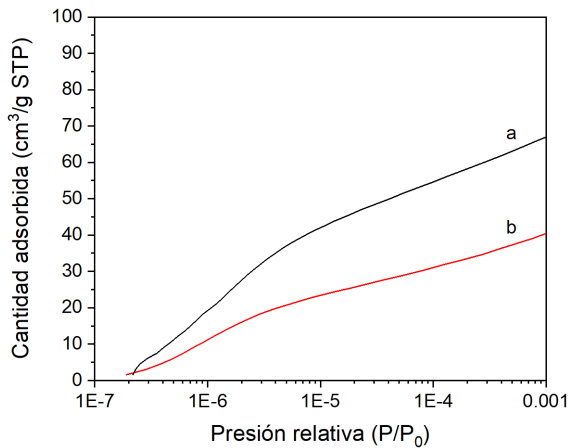


Figura 5.60: Isotherma de adsorción de argón de la zeolita N-FER-120PC (a) y de la zeolita N-FER-120 (b).

A partir del análisis de las isothermas de nitrógeno se obtuvieron los valores de área y volumen que aparecen en la tabla 5.35. Los valores que más difieren entre los dos materiales son aquellos correspondientes a la microporosidad. El área de microporo



$200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y un volumen de microporo de  $0,035 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , indicando la presencia de espacio microporoso en el interior de los cristales nanométricos.

### 5.3. Actividad catalítica de las zeolitas con estructura FER

En el siguiente apartado se llevarán a cabo dos estudios catalíticos con la zeolita ferrierita, la isomerización de 1-buteno a isobuteno y la oligomerización de 1-penteno. Estos estudios servirán para comparar la actividad catalítica de los nuevos materiales nanocristalinos con la de las zeolitas de referencia, correlacionando las propiedades fisicoquímicas de los diferentes materiales con los resultados obtenidos.

#### 5.3.1. Isomerización de 1-buteno

La isomerización de 1-buteno a isobuteno es una reacción importante en la industria petroquímica ya que a partir de este producto se obtienen otros derivados como por ejemplo poliiisobuteno, metacrilato, caucho butílico y metilterbutiléter entre otros [34].

Zeolitas como la ZSM-5, theta-1, ZSM-23 o mordenita han sido objeto de estudio en la reacción de isomerización [34, 55–57], aunque la zeolita ferrierita ha sido la que ha demostrado los mejores comportamientos en esta reacción [58, 59]. La compañía *Shell* estudió el comportamiento de la zeolita ferrierita en el proceso de isomerización de n-buteno en el año 1990 [60], mientras que la empresa *TEXACO* patentó el proceso de isomerización de n-penteno utilizando una ferrierita modificada [61, 62].

El alto rendimiento de la zeolita ferrierita a la molécula de isobuteno se debe a la geometría espacial de los canales de 10 tetraedros, lo cual ha sido objeto de estudio en numerosos trabajos teóricos, en los que se ha tratado de entender como ocurre la reacción en su interior [63–66].

Tratamientos post-sintéticos para mejorar la actividad catalítica de la zeolita ferrierita en esta reacción se han basado en la desilicación del material, en la creación de mesoporosidad mediante la introducción del surfactante CTMABr, en la obtención de la zeolita con diferente relación Si/Al o en la disminución del tamaño de cristal [30, 34, 67–69]. Muchos investigadores coinciden en los beneficios de la formación controlada de depósitos carbonosos en el interior del cristal, que al reducir las dimensiones de los poros, aumenta la selectividad a isobuteno [67, 70–73].

Así pues, en este apartado se comparará la actividad catalítica de tres ferrieritas con diferentes propiedades fisicoquímicas, la zeolita ferrierita comercial CP914C (Zeolyst), la N-FER-120 y la N-FER-120PC, estas dos últimas descritas en el apartado 5.2.9. Comparando las zeolitas CP914C y N-FER-120 se estudiará la influencia de la reducción del tamaño de cristal, mientras que la N-FER-120PC mostrará los efectos que tiene la presencia de los depósitos carbonosos en la zeolita durante la reacción de isomerización del 1-buteno.



### 5.3.1.1. Resultados catalíticos

En las tablas 5.38 y 5.37 se muestran las principales características de las zeolitas CP914C, N-FER-120CiC y N-FER-120PC. La zeolita comercial CP914C es la que presenta una menor relación  $Si/Al$  de los tres materiales comparados. Esta misma zeolita presenta un área externa de tan solo  $27 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , lo que se relaciona con un mayor tamaño de cristal. En cuanto a las propiedades ácidas, la zeolita comercial presenta una acidez Brönsted similar a la de la zeolita N-FER-120CiC, es decir, presenta un número similar de centros ácidos fuertes en posiciones accesibles a la molécula de piridina.

Tabla 5.36: Propiedades fisicoquímicas de las diferentes zeolitas en su forma ácida.

	$\frac{Si}{Al}$	Área <sub>BET</sub> ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	Área <sub>micro</sub> ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	Área <sub>ext</sub> ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	Vol <sub>micro</sub> ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )
<b>CP914C</b>	8,8	298	271	27	0,133
<b>N-FER-120CiC</b>	11,5	471	231	240	0,094
<b>N-FER-120PC</b>	10,4	286	83	203	0,035

Tabla 5.37: Acidez Brönsted y Lewis a diferentes temperaturas de las tres ferrieritas en su forma ácida.

	Acidez Brönsted (u.a. x $10^3$ )			Acidez Lewis (u.a. x $10^3$ )		
	$150^\circ C$	$250^\circ C$	$350^\circ C$	$150^\circ C$	$250^\circ C$	$350^\circ C$
CP914C	227	218	153	28	27	14
N-FER-120CiC	250	247	158	116	106	93
N-FER-120PC	132	125	29	71	54	53

Al comparar las conversiones del 1-buteno de los tres materiales (figura 5.62), se observa como la zeolita comercial (CP914C) es la que muestra un mayor grado de conversión del alimento durante el tiempo de reacción. Este hecho se explicaría por la presencia de un mayor número de centros ácidos a lo largo de los canales difusionales que en el caso de las zeolitas nanocristalinas. La molécula de 1-buteno es lo suficientemente pequeña como para poder penetrar en las *cavidades ferrierita* a través de las ventanas de 8 tetraedros, por lo que se producirán reacciones secundarias que favorecerán el desplazamiento del equilibrio químico. Parte de los productos de las reacciones secundarias forman depósitos carbonosos que van desactivando la zeolita.

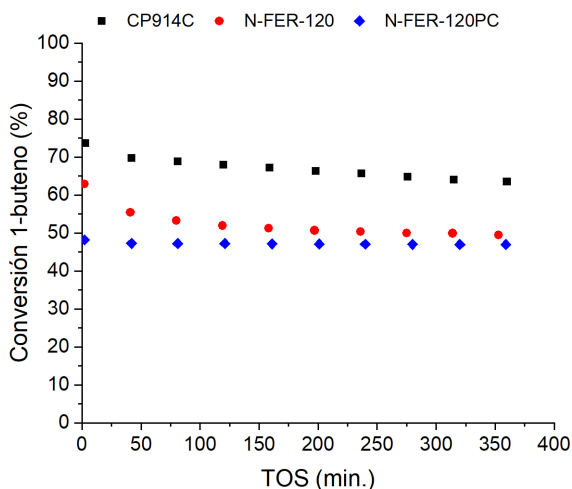


Figura 5.62: Conversión de 1-buteno a lo largo del tiempo de reacción para las tres zeolitas.

La zeolita N-FER-120CiC muestra un grado de conversión en torno al 10% menor que el de la zeolita CP914C. Como se acaba de comentar, la menor longitud de los canales que presenta esta zeolita evita un mayor consumo de 1-buteno en reacciones secundarias. Esta zeolita sufre una evidente desactivación durante los primeros instantes de la reacción hasta estabilizarse en torno al 50% de conversión. Por último, la N-FER-120PC, con los valores de acidez Brønsted más bajos de los tres materiales, ofrece una conversión casi constante del 1-buteno a lo largo del tiempo de la reacción, con una variación del 1% entre el primer punto (1 minuto) y el último (360 minutos), valor similar al que se obtiene con la zeolita N-FER-120CiC a tiempos largos de reacción. Esta zeolita parcialmente calcinada, con la misma morfología que la N-FER-120CiC, presenta como principal diferencia la selectivización de los centros catalíticos. Los resultados sugieren que la precoquización de este catalizador evita el consumo no selectivo de 1-buteno, minimizando las reacciones secundarias.

En cuanto a la selectividad de los materiales a isobuteno, producto deseado en esta reacción, las tendencias de los catalizadores se invierten (figura 5.63). La zeolita comercial es la menos selectiva, con selectividades a isobuteno que pasan del 31% al 39% tras 6 horas de reacción. En cambio, la zeolita nanocrystalina presenta una selectividad del 52% en los primeros instantes de la reacción pero consigue aumentar hasta el 86% según se va desactivando el catalizador. Por último, y con la mejor selectividad de los tres catalizadores, se encuentra la zeolita parcialmente calcinada, ofreciendo unos valores prácticamente constantes de selectividad a isobuteno del 91% durante todo el tiempo de reacción.

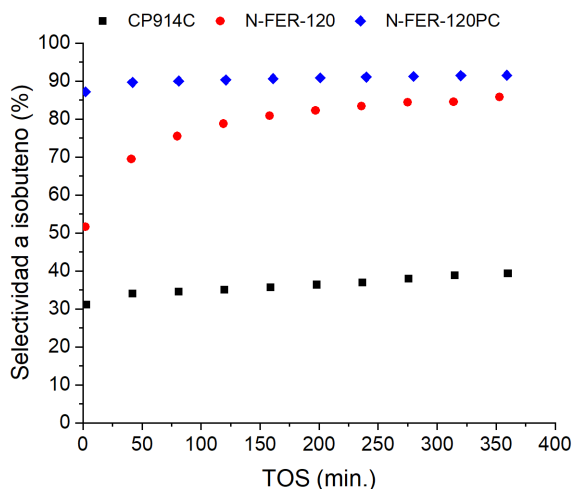


Figura 5.63: Selectividad a isobuteno a lo largo del tiempo de reacción para las tres zeolitas ( $WHSV = 15 h^{-1}$ ).

Por último se muestra el rendimiento a isobuteno que ofrece cada uno de los catalizadores (figura 5.64). Lastrada por la baja selectividad a isobuteno se encuentra la zeolita CP914C con unos rendimientos a isobuteno en torno al 24%. En cuanto a la zeolita N-FER-120CiC, se ve un aumento del rendimiento al isobuteno del 32% al inicio de la reacción pero que rápidamente alcanza valores del 42%. La zeolita con el mejor rendimiento al producto deseado es la N-FER-120PC que muestra unos valores prácticamente constantes durante todo el tiempo que dura la reacción, siendo incluso un 1% mejor a las 6 horas que al inicio de la reacción.

Tabla 5.38: Datos de conversión de 1-buteno y selectividad y rendimiento a isobuteno para las tres zeolitas en el minuto 1 y 360 de la reacción.

	Conversión (%)		Selectividad (%)		Rendimiento (%)	
	1 min.	360 min.	1 min.	360 min.	1 min.	360 min.
CP914C	73,6	63,6	31,2	39,3	22,9	25,0
N-FER-120CiC	62,9	49,5	51,6	85,8	32,5	42,4
N-FER-120PC	48,2	47,0	87,2	91,5	42,0	43,0

A raíz de los resultados expuestos en este apartado, se puede concluir que la disminución del tamaño de cristal en la estructura FER tiene un efecto beneficioso en la reacción de isomerización de 1-buteno, obteniéndose unos rendimientos a isobuteno

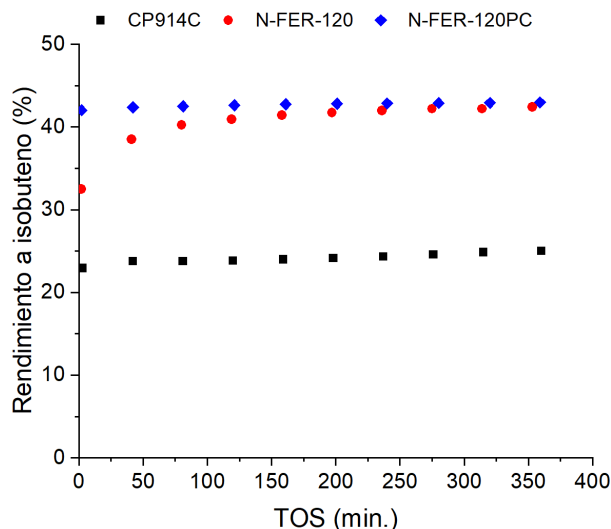


Figura 5.64: Rendimiento a isobuteno a lo largo del tiempo de reacción (WHSV = 15  $h^{-1}$ ).

excelentes ( $> 42\%$ ). La disminución de la longitud de los canales donde tiene lugar la reacción permite un aumento de la selectividad al producto deseado, minimizando las reacciones secundarias que consumen 1-buteno para dar como resultado productos no deseados de dimerización y craqueo.

En cuanto a la zeolita parcialmente calcinada, se ha podido comprobar que la selectivización previa del material mediante calcinación controlada ha permitido obtener los mejores rendimientos a isobuteno desde el primer minuto de la reacción, sin la necesidad de un periodo de inducción. Esto confirma que la desactivación observada en la zeolita nanoferrierita libre de materia orgánica durante los primeros minutos de la reacción conlleva a una selectivización de este catalizador. Además, el rendimiento a isobuteno obtenido con la zeolita N-FER-120PC se mantiene estable a lo largo de todo el tiempo de la reacción, lo que puede suponer un atractivo para las empresas ya que estaría más tiempo activo sin la necesidad de someterse a tantos procesos de regeneración, al alargar la vida del catalizador.

### 5.3.2. Oligomerización de 1-penteno

La oligomerización de olefinas ligeras es un proceso que consiste básicamente en la formación de oligómeros pertenecientes a la fracción de la gasolina o de destilados medios mediante la recombinación de dos o más alquenos de cadena corta ( $C_2$  a  $C_6$ ) [74–76]. Este proceso se lleva a cabo en las refinerías y permite la obtención

de combustibles líquidos de elevada calidad, libres de los perjudiciales compuestos azufrados y aromáticos. A parte de ser utilizados como combustibles, los oligómeros obtenidos de esta reacción también pueden ser utilizados en la elaboración de detergentes, resinas, plastificantes, elastómeros, tintes, medicamentos, saborizantes y perfumes entre otras muchas más aplicaciones [77, 78].

En 1935, la empresa UOP (Universal Oil Products) desarrolló el primer catalizador para llevar a cabo el proceso de oligomerización a escala industrial [79]. Este catalizador, basado en ácido fosfórico soportado sobre sílice (SSPA), lleva asociados varios inconvenientes como por ejemplo la baja tolerancia al agua proveniente del alimento, tiempos de vida muy cortos y problemas de corrosión.

Fue en los años 1980 cuando la empresa Mobil Oil (ahora conocida como Exxon Mobil) introdujo la zeolita ZSM-5 en el proceso de oligomerización para obtener mejores rendimientos a las fracciones de diésel y gasolina. Este proceso se conoció como MODG (Mobil Olefins to Gasoline and Distillate) [80].

Mediante el control de las condiciones de reacción (presión y temperatura) es posible modular el grado de polimerización de los productos. Cuando la temperatura es alta y la presión baja se favorece la fracción de la gasolina, mientras que para aumentar el contenido en diésel se necesitan temperaturas más bajas y presiones más altas. En cuanto al nivel de ramificación de los oligómeros, se desea más ramificación en la fracción de la gasolina que en la del diésel. El uso de diferentes tipos de zeolitas puede producir un mayor o menor nivel de ramificación siendo las zeolitas monodireccionales, como por ejemplo MTT, TON o MTW, las que producirán compuestos menos ramificados que las zeolitas tridireccionales como la MFI, FAU o BEA [78, 81–84].

En el caso de la zeolita ferrierita, considerada para la reacción de oligomerización como una zeolita monodireccional de poro medio (los canales de 8 miembros no actúan), se evaluará el comportamiento catalítico de las muestras R-FER, N-FER-150 y N-FER-120, pudiéndose correlacionar con las propiedades fisicoquímicas de cada una de ellas. Como alimento se ha elegido el 1-penteno mientras que como líquido portador se ha utilizado n-heptano, simulando de esta manera la concentración de olefinas típica en una corriente industrial [85, 86].

### 5.3.2.1. Resultados catalíticos

Los primeros resultados obtenidos de la reacción de oligomerización se pueden ver en la figura 5.65. En ella se muestran las conversiones de las zeolitas R-FER, N-FER-150 y N-FER-120 descritas a lo largo del capítulo a la velocidad espacial de  $7,7 \text{ h}^{-1}$ . Como se puede apreciar, la conversión de la zeolita R-FER, que inicialmente está en torno al 75 % de conversión, presenta una desactivación a lo largo del tiempo de reacción, llegando al 10 % de conversión tras 6 horas de reacción.

En el caso de las zeolitas nanocristalinas, las dos muestran un comportamiento

catalítico muy similar, con conversiones en torno al 90% que se mantienen prácticamente invariables a lo largo del tiempo de reacción.

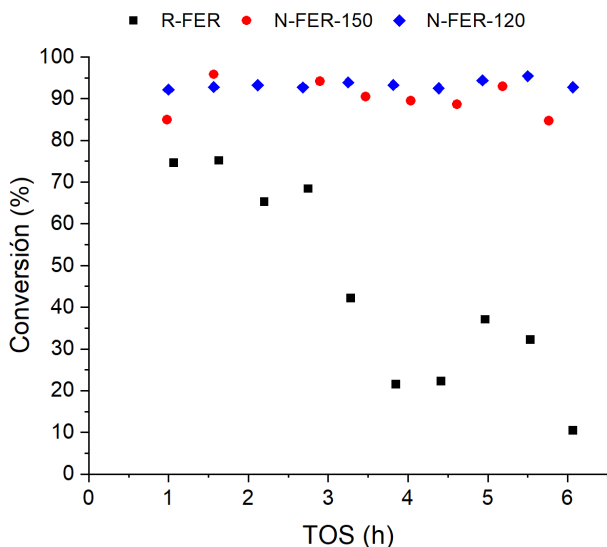


Figura 5.65: Conversión de 1-penteno para las zeolitas R-FER, N-FER-150 y N-FER-120 a la velocidad espacial de  $7,7 h^{-1}$ .

En cuanto a la selectividad a productos (tabla 5.39), se puede apreciar como las zeolitas con un tamaño de cristal más pequeño favorecen la selectividad a diésel con respecto a la gasolina. Esto se debe a una menor longitud de los canales, por lo que se evitan las reacciones sucesivas que dan lugar a oligómeros más grandes que bloquean los poros. En el caso de la zeolita R-FER con los mayores caminos difusionales de las tres muestras, presenta una selectividad muy alta a gasolina, indicativo de que la mayoría de las moléculas que pueden salir del cristal son de tamaño reducido, en comparación con las del diésel, debido a que se producen reacciones sucesivas que impiden la difusión de las moléculas más grandes. Por lo tanto se puede observar una clara correlación entre la selectividad a las diferentes fracciones y las propiedades de las zeolitas.

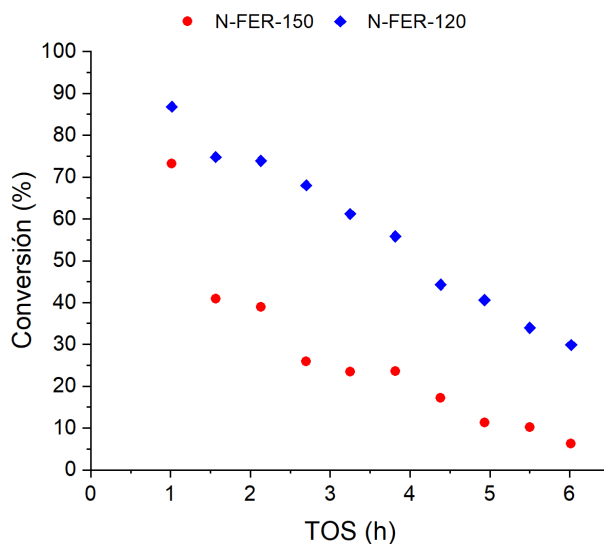
Para diferenciar el comportamiento catalítico de las dos zeolitas nanocristalinas, estas se sometieron al mismo proceso catalítico pero en condiciones más severas, pasando de las  $7,7 h^{-1}$  a las  $50 h^{-1}$  de velocidad espacial.

La figura 5.66 muestra como a estas velocidades espaciales tan altas, la zeolita N-FER-120 presenta una menor desactivación a lo largo del tiempo de reacción que

Tabla 5.39: Selectividad a los productos en tiempos acumulados de 0 - 3 y de 3 - 6 horas a la velocidad espacial de  $7,7 \text{ h}^{-1}$ .

	0 - 3 horas			3 - 6 horas		
	Nafta	Diésel	Pesados	Nafta	Diésel	Pesados
R-FER	80,68 %	18,83 %	0,50 %	87,46 %	12,54 %	0,00 %
N-FER-150	55,24 %	44,52 %	0,24 %	51,08 %	48,53 %	0,40 %
N-FER-120	51,15 %	48,64 %	0,21 %	47,08 %	52,74 %	0,18 %

la zeolita N-FER-150. Este comportamiento corrobora todo lo estudiado hasta el momento, es decir, la muestra sintetizada a una menor temperatura presenta una mayor área externa, lo que se traduce en un menor tamaño de cristal y por lo tanto en una menor longitud de los canales. Esta disminución del tamaño de los cristales conlleva una reducción de los problemas difusionales y por lo tanto una menor probabilidad de formar oligómeros demasiado grandes que bloqueen los poros.


 Figura 5.66: Conversión del 1-penteno para las zeolitas N-FER-150 y N-FER-120 a la velocidad espacial de  $50 \text{ h}^{-1}$ .

Del mismo modo que en la tabla 5.39, la tabla 5.40 muestra un aumento de selectividad a diésel en la zeolita que presenta menores tamaños de cristal, es decir, la zeolita N-FER-120.

Tabla 5.40: Selectividad a los productos en tiempos acumulados de 0 - 3 y de 3 - 6 horas a la velocidad espacial de  $50 h^{-1}$ .

	0 - 3 horas			3 - 6 horas		
	Nafta	Diésel	Pesados	Nafta	Diésel	Pesados
N-FER-150	80,33 %	19,11 %	0,56 %	84,39 %	14,45 %	1,16 %
N-FER-120	72,57 %	27,00 %	0,43 %	80,31 %	19,17 %	0,52 %

En conclusión, la zeolita N-FER-120 presenta un mejor comportamiento catalítico en comparación con las otras muestras preparadas con un mayor tamaño de cristal, en este caso la R-FER y la N-FER-150. Esta zeolita muestra mayores conversiones a los mismos tiempos reacción y además tiene mayores selectividades a la fracción diésel, lo que es debido a una reducción en la longitud de los canales.



### 5.3.3. Conclusiones

A lo largo del presente capítulo se ha desarrollado una metodología de síntesis de materiales zeolíticos nanocristalinos con estructura ferrierita. Para ello se han empleado combinaciones entre diferentes aminas cíclicas, las cuales son las encargadas de dirigir el crecimiento cristalino hacia la fase deseada, y sus tensioactivos derivados, encargados de impedir el crecimiento cristalino en una o varias direcciones espaciales. La combinación entre la molécula piperidina y el tensioactivo  $C_{16}MPip$  ha llevado a una mayor reducción del tamaño de cristal de estos materiales.

Dos de las variables del gel de síntesis más importantes que se han estudiado han sido el contenido de agente director de estructura (piperidina) y de surfactante ( $C_{16}MPip$ ), obteniéndose una zeolita nanocristalina con propiedades fisicoquímicas mejoradas respecto a la zeolita ferrierita de referencia. Además, también se ha estudiado el efecto que la longitud de la cadena alifática del tensioactivo ejerce sobre las propiedades fisicoquímicas del material final. Para ello se han estudiado tres longitudes de cadena diferentes de 6, 12 y 16 átomos de carbono, observándose que los materiales preparados con los tensioactivos con cadenas de 12 y 16 átomos de carbono presentan propiedades fisicoquímicas muy parecidas, siendo estas superiores a las del material preparado con el tensioactivo con la cadena alifática de 6 átomos de carbono.

La disminución de la temperatura de síntesis ha sido uno de los parámetros más importantes a la hora de reducir el tamaño de los cristales, lo que ha implicado un aumento en el tiempo de cristalización de los materiales. De esta manera se ha pasado de un tiempo de cristalización de 7 días para la zeolita obtenida a 150°C a 17 días para la zeolita obtenida a 120°C, cuyo material ha mostrado las mejores propiedades texturales de todos los comparados en esta serie.

Además de la optimización de la composición de los geles y de los parámetros de temperatura y tiempo de cristalización (estudio cinético incluido), se ha estudiado la introducción de siembra para acelerar el proceso de obtención de la fase cristalina a la temperatura de 120°C, consiguiendo una reducción del tiempo necesario para obtener el material nanocristalino de 17 a 10 días.

Para la evaluación catalítica de los materiales se han llevado a cabo dos reacciones, la oligomerización de 1-penteno y la isomerización de 1-buteno. En la reacción de oligomerización, las zeolitas ferrieritas nanocristalinas han mostrado una excelente conversión comparadas con la zeolita de referencia a la misma velocidad espacial. Para observar diferencias significativas entre las nano-ferrieritas preparadas a 150 y a 120°C se ha incrementado la velocidad espacial hasta las 50  $h^{-1}$ . En estas condiciones, la zeolita preparada a 120°C ha presentado mejores conversiones que la preparada a 150°C debido a la mayor reducción del tamaño de los cristales.

En cuanto a la reacción de isomerización del 1-buteno, por un lado se ha demostrado como la disminución en la longitud del canal de 10 tetraedros aumenta el rendimiento al producto deseado, en este caso el isobuteno. Por otro lado, la ob-

tención de la zeolita nanocristalina parcialmente calcinada, ha permitido obtener un mejor rendimiento a isobuteno desde los primeros instantes de la reacción debido a la desactivación de los centros presentes en las *cavidades ferrierita*.

# Bibliografía

- [1] P. Vaughan. *Acta Crystallographica*, 21(6):983–990, 1966.
- [2] C. Baerlocher, L. B. McCusker, and D. H. Olson. In *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*, pages 142–143. Elsevier Science B.V., Amsterdam, sixth edition edition, 2007.
- [3] V. R. R. Marthala, M. Hunger, F. Kettner, H. Krautscheid, C. Chmelik, J. Kärger, and J. Weitkamp. *Chemistry of Materials*, 23(10):2521–2528, 2011.
- [4] A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garcés, and M. M. Olken. *Nature*, 365:239, 1993.
- [5] J. E. Schmidt, F. C. Hendriks, M. Lutz, L. C. Post, D. Fu, and B. M. Weckhuysen. *ChemPhysChem*, 19(4):367–372, 2018.
- [6] J. E. Lewis, G. R. Gavalas, and M. E. Davis. *AIChE Journal*, 43(1):83–90, 1997.
- [7] Y. Suzuki, T. Wakihara, K. Itabashi, M. Ogura, and T. Okubo. *Topics in Catalysis*, 52(1):67, 2008.
- [8] T. J. Kim, W. S. Ahn, and S. B. Hong. *Microporous Materials*, 7(1):35–40, 1996.
- [9] K. Suzuki, Y. Kiyozumi, S. Shin, K. Fujisawa, H. Watanabe, K. Saito, and K. Noguchi. *Zeolites*, 6(4):290–298, 1986.
- [10] A. B. Pinar, L. Gomez-Hortiguera, and J. Perez-Pariente. *Chemistry of Materials*, 19(23):5617–5626, 2007.
- [11] W.Q. Xu, Y.G. Yin, S. L. Suib, J. C. Edwards, and C.L. O’Young. *Journal of Catalysis*, 163(2):232–244, 1996.
- [12] W. Inaoka. *Studies in surface science and catalysis*, 60(Chem. Microporous Cryst.):37–42, 1991.
- [13] N. R. Forbes and L. V. C. Rees. *Zeolites*, 15(5):444–451, 1995.
- [14] H. Gies and R. P. Gunawardane. *Zeolites*, 7(5):442–445, 1987.

- [15] G. Pál-Borbély, H. K. Beyer, Y. Kiyozumi, and F. Mizukami. *Microporous and Mesoporous Materials*, 22(1):57 – 68, 1998.
- [16] W. J. Smith, J. Dewing, and J. Dwyer. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 85(11):3623–3628, 1989.
- [17] G.Q. Guo, Y.J. Sun, and Y.C. Long. *Chemical Communications*, 19:1893–1894, 2000.
- [18] L. Schreyeck, P. Cautlet, J. C. Mougénel, J. L. Guth, and B. Marler. *Microporous Materials*, 6(5):259–271, 1996.
- [19] Y. Román-Leshkov, M. Moliner, and M. E. Davis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(4):1096–1102, 2011.
- [20] C. Márquez-Alvarez, A. B. Pinar, R. García, M. Grande-Casas, and J. Pérez-Pariente. *Topics in Catalysis*, 52(9):1281–1291, 2009.
- [21] R. Bingre, B. Louis, and P. Nguyen. *Catalysts*, 8(4), 2018.
- [22] Q. Xu, W. Yang, Z. Chen, Y. Ye, Y. Luo, J. Street, H. Zhou, and C. Xu. *ACS Omega*, 3(7):8202–8211, 2018.
- [23] A. I. Hussain, A. M. Aitani, M. Kubů, J. Čejka, and S. Al-Khattaf. *Fuel*, 167:226–239, 2016.
- [24] R. Bastiani, Y. Lau Lam, C. A. Henriques, and V. Teixeira da Silva. *Fuel*, 107:680 – 687, 2013.
- [25] A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen, and J. G. Buglass. *Nature*, 396(6709):353–356, 1998. 10.1038/24592.
- [26] A. Corma, U. Diaz, M. E. Domine, and V. Fornés. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(8):1499–1501, 2000.
- [27] P. Concepción, C. López, A. Martínez, and V. F. Puentes. *Journal of Catalysis*, 228(2):321 – 332, 2004.
- [28] E.G. Fuentes-Ordóñez, J.A. Salbidegoitia, J.L. Ayastuy, M.A. Gutiérrez-Ortiz, M.P. González-Marcos, and J.R. González-Velasco. *Catalysis Today*, 227:163 – 170, 2014. Molecular Sieves and Catalysis: Selected papers from CIS-5 Conference.
- [29] A. Chica, U. Diaz, V. Fornés, and A. Corma. *Catalysis Today*, 147(3):179 – 185, 2009. Special Issue dedicated to Marc Jacques Ledoux on the occasion of his 60th birthday.
- [30] A. Bonilla, D. Baudouin, and J. Pérez-Ramírez. *Journal of Catalysis*, 265(2):170–180, 2009.

- [31] D. Verboekend, R. Caicedo-Realpe, A. Bonilla, M. Santiago, and J. Pérez-Ramírez. *Chemistry of Materials*, 22(16):4679–4689, 2010.
- [32] K. Brylewska, K. A. Tarach, W. Mozgawa, Z. Olejniczak, U. Filek, and K. Góra-Marek. *Journal of Molecular Structure*, 1126:147–153, 2016.
- [33] X. Chen, T. Todorova, A. Vimont, V. Ruaux, Z. Qin, J.P. Gilson, and V. Valtchev. *Microporous and Mesoporous Materials*, 200:334–342, 2014.
- [34] Y. P. Khitev, I. I. Ivanova, Y. G. Kolyagin, and O. A. Ponomareva. *Applied Catalysis A: General*, 441:124–135, 2012.
- [35] Y. Lee, M. B. Park, P. S. Kim, A. Vicente, C. Fernandez, I.S. Nam, and S. B. Hong. *ACS Catalysis*, 3(4):617–621, 2013.
- [36] T. Xue, H. Liu, and Y. M. Wang. *RSC Advances*, 5(16):12131–12138, 2015.
- [37] CN 105129813.
- [38] W. Chu, X. Li, X. Zhu, S. Xie, C. Guo, S. Liu, F. Chen, and L. Xu. *Microporous and Mesoporous Materials*, 240:189–196, 2017.
- [39] V. J. Margarit, M. R. Díaz-Rey, M. T. Navarro, C. Martínez, and A. Corma. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(13):3459–3463, 2018.
- [40] Z. Zhao, S. Xu, M. Y. Hu, X. Bao, C. H. F. Peden, and J. Hu. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(3):1410–1417, 2015.
- [41] L. Domokos, L. Lefferts, K. Seshan, and J. A. Lercher. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 162(1–2):147–157, 2000.
- [42] A. B. Pinar, C. Márquez-Álvarez, M. Grande-Casas, and J. Pérez-Pariente. *Journal of Catalysis*, 263(2):258–265, 2009.
- [43] J. A. Z. Pieterse, S. Veeffkind-Reyes, K. Seshan, L. Domokos, and J. A. Lercher. *Journal of Catalysis*, 187(2):518–520, 1999.
- [44] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S.W. Sing. *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10):1051–1069, 2015.
- [45] J. H. Yao, K. R. Elder, H. Guo, and M. Grant. *Physical Review B*, 47(21):14110, 1993.
- [46] P. W. Voorhees. *Journal of Statistical Physics*, 38(1):231–252, 1985.
- [47] Z. Chen, X. Zhang, F. Yang, H. Peng, X. Zhang, S. Zhu, and L. Che. *Applied Catalysis A: General*, 609:117873, 2021.
- [48] S. Al-Khattaf. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 46(10):964 – 974, 2007.

- [49] F. Bauer, W.H. Chen, Q. Zhao, A. Freyer, and S.B. Liu. *Microporous and Mesoporous Materials*, 47(1):67 – 77, 2001.
- [50] A. R. Pradhan, T.S. Lin, W.H. Chen, S.J. Jong, J.F. Wu, K.J. Chao, and S.B. Liu. *Journal of Catalysis*, 184(1):29 – 38, 1999.
- [51] W.H. Chen, T.C. Tsai, S.J. Jong, Q. Zhao, C.T. Tsai, I. Wang, H.K. Lee, and S.B. Liu. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 181(1):41 – 55, 2002. Fifteenth Indian National Symposium on Catalysis and Second Conference of the Indo-Pacific Catalysis Association.
- [52] D. Mitsuyoshi, K. Kuroiwa, Y. Kataoka, T. Nakagawa, M. Kosaka, K. Nakamura, S. Suganuma, Y. Araki, and N. Katada. *Microporous and Mesoporous Materials*, 242:118 – 126, 2017.
- [53] P. Andy, N. S. Gnep, M. Guisnet, E. Benazzi, and C. Travers. *Journal of Catalysis*, 173(2):322–332, 1998.
- [54] S. van Donk, E. Bus, A. Broersma, J. H. Bitter, and K. P. de Jong. *Journal of Catalysis*, 212(1):86–93, 2002.
- [55] G. D. Pirngruber, K. Seshan, and J. A. Lercher. *Microporous and Mesoporous Materials*, 38(2):221–237, 2000.
- [56] M. J. Wulfers and F. C. Jentoft. *Journal of Catalysis*, 330:507–519, 2015.
- [57] C. L. Oyoung, R. J. Pellet, D. G. Casey, J. R. Ugolini, and R. A. Sawicki. *Journal of Catalysis*, 151(2):467 – 469, 1995.
- [58] G. Seo, H. S. Jeong, S. B. Hong, and Y. S. Uh. *Catalysis letters*, 36(3):249–253, 1996.
- [59] G. N. Brascó and R. A. Comelli. *Catalysis letters*, 71(1):111–115, 2001.
- [60] P. Grandvallet, K. P. de Jong, H. H. Mooiweer, A.G.T.G. Kortbeek, and B. Kraushaar-Czarnetzki. Process for the conversion of a feedstock comprising linear olefins, 1992. European Patent, EP0501577.
- [61] E. J. Kuhlmann, J. R. Pascoe, and C. J. Thom. Skeletal isomerization of n-pentenes to isopentene on pretreated zeolites, October 31 1995. US Patent 5,463,160.
- [62] R. J. Pellet, D. G. Casey, H. M. Huang, R. V. Kessler, E. J. Kuhlman, C. L. Oyoung, R. A. Sawicki, and J. R. Ugolini. *Journal of Catalysis*, 157(2):423–435, 1995.
- [63] C. Wattanakit, S. Nokbin, B. Boekfa, P. Pantu, and J. Limtrakul. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(9):5654–5663, 2012.
- [64] D. Gleeson. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(51):14629–14636, 2011. PMID: 22054170.

- [65] M. John, K. Alexopoulos, M.F. Reyniers, and G. B. Marin. *Catalysis Science & Technology*, 7(14):2978–2997, 2017.
- [66] D. Gleeson. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 368-369:107–111, 2013.
- [67] B. De Menorval, P. Ayrault, N. S. Gnep, and M. Guisnet. *Applied Catalysis A: General*, 304:1–13, 2006.
- [68] Y. Hu, L. Liu, H. Zhang, L. Hu, C. Zhang, and H. Zhang. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 112(1):241–248, 2014.
- [69] M. A. Asensi and A. Martinez. *Applied Catalysis A: General*, 183(1):155–165, 1999.
- [70] S. van Donk, J. H. Bitter, and K. P. de Jong. *Applied Catalysis A: General*, 212(1):97–116, 2001. Catalyst Deactivation.
- [71] F. Bauer, W. H. Chen, E. Bilz, A. Freyer, V. Sauerland, and S. B. Liu. *Journal of Catalysis*, 251(2):258–270, 2007.
- [72] S.H. Lee, C.H. Shin, and S. B. Hong. *Journal of Catalysis*, 223(1):200–211, 2004.
- [73] S. van Donk, F. M. F. de Groot, O. Stéphan, J. H. Bitter, and K. P. de Jong. *Chemistry – A European Journal*, 9(13):3106–3111, 2003.
- [74] J. Skupinska. *Chemical Reviews*, 91(4):613–648, 1991.
- [75] C.T. O’Connor and M. Kojima. *Catalysis Today*, 6(3):329 – 349, 1990.
- [76] A. Corma and S. Iborra. chapter 6, pages 125–140. John Wiley and Sons, Ltd, 2006.
- [77] A. F. Silva, A. Fernandes, P. Neves, M. M. Antunes, S. M. Rocha, M. F. Ribeiro, C. M. Silva, and A. A. Valente. *ChemCatChem*, 10(13):2741–2754, 2018.
- [78] C. P. Nicholas. *Applied Catalysis A: General*, 543:82 – 97, 2017.
- [79] V. N. Ipatieff, B. B. Corson, and G. Egloff. *Industrial & Engineering Chemistry*, 27(9):1077–1081, 1935.
- [80] S. A. Tabak, A. A. Avidan, and F. J. Krambeck. *Am. Chem. Soc., Div. Gas Fuel Chem., Prepr.:(United States)*, 31(CONF-860425-), 1986.
- [81] M. R. Diaz Rey, C. Paris, R. Martinez-Franco, M. Moliner, C. Martinez, and A. Corma. *ACS Catalysis*, 2017.
- [82] M. L. Sarazen, E. Doskocil, and E. Iglesia. *ACS Catalysis*, 6(10):7059–7070, 2016.
- [83] C. Martínez, E.J. Doskocil, and A. Corma. *Topics in Catalysis*, 57(6-9):668–682, 2014.
- [84] M. J. Wulfers and R. F. Lobo. *Applied Catalysis A: General*, 505:394 – 401, 2015.

- [85] V. Hulea and F. Fajula. *Journal of Catalysis*, 225(1):213 – 222, 2004.
- [86] Y. T. Kim, J. P. Chada, Z. Xu, Y. J. Pagan-Torres, D. C. Rosenfeld, W. L. Winniford, E. Schmidt, and G. W. Huber. *Journal of Catalysis*, 323:33–44, 2015.



## Capítulo 6

# Conclusiones generales

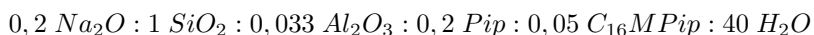
La presente tesis doctoral se centra en la obtención, vía síntesis directa, de la zeolita deslaminada DS-ITQ-2 y de la zeolita nanocristalina N-FER, con estructuras MWW y FER respectivamente. Para ello se ha utilizado la combinación de los agentes directores de estructura, necesarios para llevar a cabo la cristalización del material, con los tensioactivos diseñados específicamente para cada estructura, los cuales evitan el crecimiento de los cristales en una o varias direcciones espaciales.

Para la obtención de la zeolita DS-ITQ-2 se han sintetizado tres tensioactivos con diferente parte polar, uno preparado a partir de la molécula hexametileneimina ( $C_{16}MH$ ), y dos obtenidos a partir de la molécula DABCO, uno de ellos monocatiónico ( $C_{16}D$ ) y el otro dicatiónico ( $C_{16}DC_1$ ). Tras analizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados a partir de estos surfactantes, se ha podido comprobar que el  $C_{16}DC_1$  es el que mayor efecto de deslaminación produce sobre el material final. Además, también se ha estudiado el efecto de la longitud de la cadena alquílica de dicho tensioactivo (6, 12 y 16 átomos de carbono), siendo la cadena con 16 átomos de carbono con la que se obtienen mejores resultados. La concentración del agente director de estructura y del tensioactivo en el gel de síntesis también se han estudiado llegando a un óptimo con la relación  $HMI/Si = 0,3$  y  $C_{16}DC_1/Si = 0,1$ . Modificando la concentración del tensioactivo en el gel de síntesis se han podido preparar diferentes materiales, cada uno de ellos con un grado de deslaminación diferente. Mediante el uso del microscopio electrónico de transmisión de alta resolución se ha podido establecer una distribución del número de cristales compuestos por una o varias láminas en cada uno de los materiales. Además, el material DS-ITQ-2 optimizado, se ha comparado con otros materiales de estructura MWW (MCM-22, MCM-56 e ITQ-2), exhibiendo propiedades fisicoquímicas intermedias entre la zeolita ITQ-2 y el resto de las zeolitas con estructura MWW.

Por último se han llevado dos reacciones catalíticas para poder evaluar el compor-

tamiento catalítico de la zeolita DS-ITQ-2. En la reacción de alquilación de benceno con propileno para la obtención de cumeno, la zeolita DS-ITQ-2 ha mostrado unos valores de conversión equiparables a la de la zeolita ITQ-2. En la segunda reacción, obtención de p-xileno a partir de 2,5-dimetilfurano y etileno, se ha comparado por un lado la zeolita DS-ITQ-2 con diferentes grados de deslaminación, donde se ha comprobado que la mayor presencia de semicavidades expuestas en la cara externa del cristal aumenta el rendimiento a la molécula deseada. Por otro lado, se ha comparado la DS-ITQ-2 óptima, con estructura MWW, con las zeolitas Y y beta, con estructura FAU y BEA respectivamente, obteniendo los mejores resultados de conversión y selectividad en la zeolita DS-ITQ-2. Estos resultados han sido apoyados por cálculos DFT, los cuales han establecido una menor energía de estabilización del intermedio de reacción *oxanorborneno* en la estructura MWW frente a las estructuras FAU y BEA.

Para la obtención de la zeolita ferrierita nanocrystalina, se ha estudiado el efecto de la combinación de tres aminas cíclicas (pirrolidina, piperidina y hexametileneimina) con los tensioactivos monocatiónicos derivados de las mismas, siendo estos el  $C_{16}MPy$ , el  $C_{16}MPip$  y el  $C_{16}MH$  respectivamente. Como resultado se ha obtenido que el tensioactivo  $C_{16}MPip$  es el que ejerce un mayor efecto en cuanto a la reducción de cristal se refiere, mientras que la combinación de este con la piperidina ha resultado ser la combinación que ha producido un material con la mayor área externa de los 6 obtenidos con estructura cristalina FER. Además, modificando la cadena alquílica del surfactante, se ha determinado que tanto la de 16 átomos de carbono como la de 12, han conseguido materiales con propiedades texturales similares entre sí, y al mismo tiempo superiores a las alcanzadas por el material preparado utilizando el tensioactivo con una cadena alquílica de 6 átomos de carbono. El estudio de la concentración de la molécula piperidina y del tensioactivo  $C_{16}MPip$  en el gel de síntesis también han sido objeto de estudio, obteniendo que la mejor composición del gel ha sido:



Mediante la disminución de la temperatura de síntesis hasta los 120°C, se ha conseguido obtener el material con las mejores propiedades texturales, aumentando en más de  $100 m^2 \cdot g^{-1}$  respecto al material óptimo sintetizado a la temperatura de 150°C. La disminución en la temperatura de síntesis ha supuesto un incremento en el tiempo de cristalización desde los 7 a los 17 días, lo que ha llevado a la introducción de siembra en el gel de síntesis para poder obtener el material con las mismas propiedades fisicoquímicas en tan solo 10 días de síntesis. Por último se ha propuesto la realización de una calcinación parcial del catalizador para poder selectivizar los centros catalíticos y así evitar la formación de depósitos carbonosos de mayor tamaño que dieran lugar a la desactivación temprana del catalizador.

La actividad catalítica de la zeolita ferrierita se ha estudiado en dos reacciones, la isomerización de 1-buteno y la oligomerización de 1-penteno. En la primera reacción (isomerización) se ha comparado la zeolita ferrierita comercial (CP914C) con la nanoferrierita obtenida a 120°C (N-FER-120) obteniendo mayores rendimientos a isobuteno

en el caso de la zeolita nanocristalina. Además, se ha comparado también la zeolita nanocristalina parcialmente calcinada (N-FER-120PC) obteniendo mejores resultados que en el caso de la zeolita completamente ácida desde los primeros instantes de la reacción. En la segunda reacción (oligomerización) se han comparado tres zeolitas ferrieritas sintetizadas con diferentes propiedades fisicoquímicas, la zeolita ferrierita de referencia (R-FER), la zeolita nanoferrierita preparada a 150°C (N-FER-150) y la zeolita nanoferrierita preparada a 120°C (N-FER-120). Tras obtener los resultados de la reacción se ha podido comprobar como tanto la introducción del surfactante  $C_{16}MPip$  en el gel como la disminución de la temperatura de síntesis han permitido obtener cristales más pequeños que permiten llevar a cabo la reacción durante mayores periodos de tiempo, e incluso a mayores velocidades espaciales.

Como última conclusión podemos afirmar que la metodología seguida durante el transcurso de este trabajo de tesis doctoral ha permitido la obtención de dos materiales con unas propiedades fisicoquímicas y catalíticas excelentes que han conseguido superar a los materiales conocidos hasta la fecha.