



Proyecto final del Máster en Química Sostenible:

# **Síntesis y caracterización de zeolitas micro-mesoporosas obtenidas a partir de surfactantes bifuncionales**

Presentado por:

Vicente Juan Margarit Benavent

Dirigido por:

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

# Índice

1. Introducción.....	4
1.1. Zeolitas.....	4
1.1.1. Clasificación de las zeolitas.....	5
1.1.2. Propiedades y aplicaciones de las zeolitas.....	8
1.2. Estrategias de síntesis de sólidos micro-mesoporosos.....	10
1.3. Síntesis hidrotermal.....	14
2. Objetivos.....	16
3. Síntesis y caracterización.....	17
3.1. Técnicas de caracterización.....	17
3.1.1. Difracción de Rayos X.....	17
3.1.2. Análisis químico.....	17
3.1.3. Análisis elemental.....	17
3.1.4. Análisis térmico.....	18
3.1.5. Resonancia Magnética Nuclear.....	18
3.1.6. Espectroscopia Ultravioleta (UV).....	19
3.1.7. Adsorción de N <sub>2</sub> y Ar.....	20
3.1.8. Espectroscopia infrarroja.....	21
3.1.9. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	22
3.2. Reactivos utilizados.....	23
3.3. Síntesis de surfactantes.....	24
3.3.1. Síntesis de C <sub>22-6-0</sub> Br.....	24
3.3.2. Síntesis de C <sub>22-6-6</sub> Br <sub>2</sub> .....	24
3.3.3. Síntesis de C <sub>16-6-0</sub> Br.....	25
3.3.4. Síntesis de C <sub>16-6-6</sub> Br <sub>2</sub> .....	26

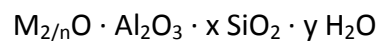
3.3.5. Síntesis de N <sub>4</sub> -phe. ....	26
3.3.6. Intercambio de los surfactantes a su forma OH. ....	27
3.4. Síntesis de zeolita ZSM-5. ....	28
3.4.1. Síntesis de Na-ZSM-5 (Na-Si/Al=50). ....	28
3.4.2. Síntesis de ZSM-5 (Si/Al=20). ....	29
3.4.3. Síntesis de ZSM-5 (Si/Al=50). ....	29
3.4.4. Síntesis de ZSM-5 (Si/Al=100). ....	30
3.4.5. Síntesis de ZSM-5 (Si/Al=∞). ....	30
3.4.6. Síntesis de Ti-ZSM-5 (Si/Ti=50). ....	31
3.5. Síntesis de zeolita Beta. ....	32
3.5.1. Síntesis de Na-BETA. ....	32
3.5.2. Síntesis de BETA-OH. ....	33
3.6. Síntesis de zeolita ZSM-12. ....	34
3.6.1. Síntesis de Na-ZSM-12. ....	34
3.6.2. Síntesis de ZSM-12-OH. ....	35
4. Resultados y discusión. ....	36
4.1. Síntesis de surfactantes. Caracterización por RMN de líquidos. ....	36
4.2. Zeolita ZSM-5. ....	39
4.3. Zeolita Beta. ....	49
4.4. Zeolita ZSM-12. ....	56
5. Conclusiones ....	62
6. Bibliografía ....	63

## 1. Introducción.

### 1.1. Zeolitas.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos con canales y cavidades de dimensiones moleculares<sup>[1]</sup>. Los cristales, pertenecientes al grupo de los tectosilicatos, están formados por una red tridimensional de tetraedros  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4^-$  unidos entre sí compartiendo los vértices a través de átomos de oxígeno.

La composición química de las zeolitas se puede representar de una manera general con la fórmula:



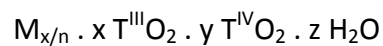
siendo M uno o varios cationes de compensación de carga con valencia n. En el caso de zeolitas naturales los cationes serán inorgánicos mientras que en el caso de las sintetizadas en el laboratorio podrán ser tanto orgánicos como inorgánicos. La relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  vendría dada por x, siendo un número siempre igual a mayor a 2, lo que significa que en una zeolita no se pueden encontrar dos tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  compartiendo el mismo vértice. Este inciso se conoce como la regla de Loewenstein<sup>[2]</sup>.

Todos los sólidos cristalinos son eléctricamente neutros por lo que si en la red cristalina sustituimos un átomo de Si por otro de Al se genera una carga negativa que debe ser compensada por cationes.

Además de las zeolitas naturales, existen análogos sintéticos a algunas de ellas, y también zeolitas sintéticas que no corresponden a ningún material natural. La síntesis de zeolitas en el laboratorio permite obtener nuevas estructuras con sistemas de canales y/o aperturas de poros diferentes, lo que ha permitido ampliar extraordinariamente el rango de aplicabilidad de las zeolitas. Esta historia de evolución en el mundo de las zeolitas empezó con la síntesis de la zeolita Levynita por St Claire Deville en 1982<sup>[3]</sup>, sin embargo, la síntesis de zeolitas tal y como la conocemos ahora tuvo sus orígenes en los trabajos de Richard Barrer y Robert Milton en los años 1940. Los nuevos métodos de síntesis han permitido introducir otros heteroátomos

diferentes del Si y Al en posiciones tetraédricas, como pueden ser Zn, Ga, Be, Ge, Ti, Sn, P, B...

Existe, además, la posibilidad de preparar nuevos materiales de estructura zeolítica que no contienen silicio, llamados zeotipos, como AlPOs<sup>[4]</sup>, MeAlPOs, germanatos, etc., por lo cual se ha aceptado una definición más amplia del término zeolita<sup>[5]</sup> siendo cualquier material cristalino microporoso cuya estructura esté formada por unidades tetraédricas TO<sub>4/2</sub> unidas por los vértices formando una red tridimensional, independientemente de su composición. En definitiva, la composición química de una zeolita puede representarse mediante la siguiente fórmula general:



donde M son cationes con estado de oxidación n+ que compensan la carga que introducen en la red los elementos T<sup>III</sup>, y que se localizan en los canales y/o cavidades de la estructura. Los valores de x, y, n o z dependen de la estructura zeolítica.

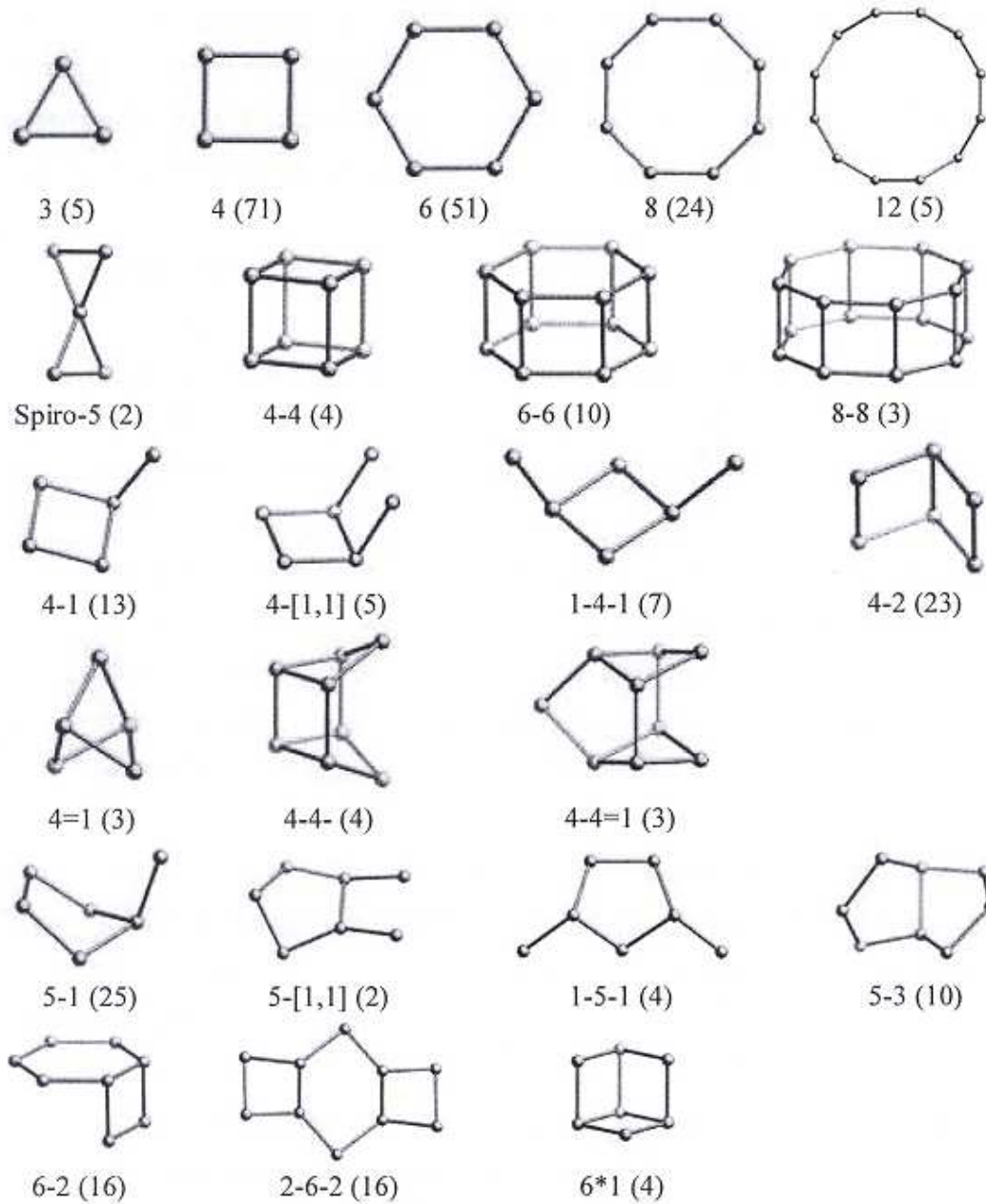
### 1.1.1. Clasificación de las zeolitas.

La IZA (International Zeolite Association<sup>[6]</sup>) es el organismo encargado de asignar un código de tres letras a todas las estructuras zeolíticas que se van descubriendo. Por el momento se tiene una base de datos compuesta por 201 estructuras diferentes. Para describir tales estructuras se recurre a las unidades de construcción secundarias (Secondary Building Units, SBU<sup>[7]</sup>) que son las agrupaciones de tetraedros más pequeñas con las que se puede construir todas y cada una de las diferentes estructuras. Dichas unidades se muestran en la Figura 1.1.

Estas unidades de construcción secundarias van formando poros y cavidades, y según el número de tetraedros que conforman los poros podemos clasificar las zeolitas en:

- **Zeolitas de poro pequeño:** canales delimitados por anillos de 8 tetraedros.
- **Zeolitas de poro medio:** canales delimitados por anillos de 10 tetraedros.

- **Zeolitas de poro grande:** canales delimitados por anillos de 12 tetraedros.
- **Zeolitas de poro ultragrande:** canales delimitados por anillos de más de 12 tetraedros.

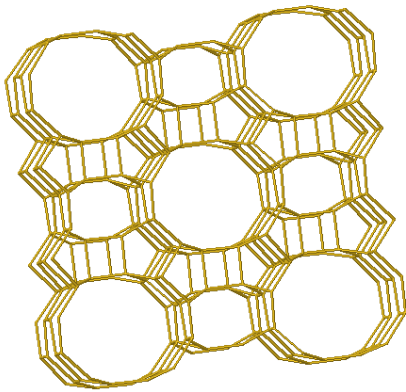


**Figura 1.1.** Unidades de construcción secundarias

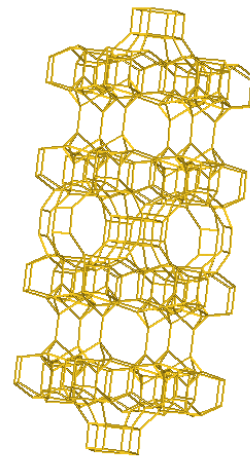
## 1. Introducción

Otra manera de clasificar las zeolitas sería atendiendo a la dimensionalidad de los canales, es decir, si los canales se disponen en una, dos o tres dimensiones del espacio. Ejemplos típicos de zeolitas uni-, bi- y tridireccionales son:

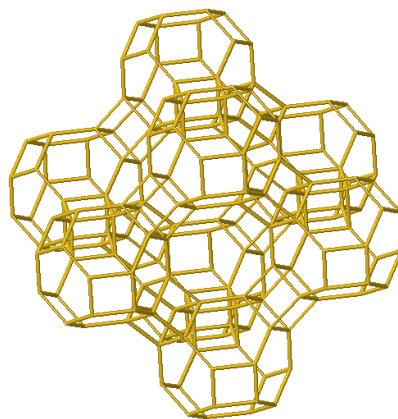
**Mordenita (MOR):** Unidireccional



**MCM-22 (MWW):** bidireccional



**Zeolita A (LTA):** tridireccional



### 1.1.2. Propiedades y aplicaciones de las zeolitas.

Debido a su estructura y composición, las zeolitas presentan una serie de importantes propiedades:

-Propiedades ácido-base: Al sustituir isomórficamente átomos de silicio por átomos T<sup>III</sup> se produce una carga negativa que es compensada por cationes tanto orgánicos como inorgánicos. Cuanto menor sea la relación Si/T<sup>III</sup> más densidad de carga negativa habrá en la red y por lo tanto mayor número de centros ácidos o básicos encontraremos, aunque cabe recordar que a mayor densidad de centros su fuerza ácida o básica disminuye.

Si el catión de compensación que tenemos es inorgánico dará lugar a centros básicos, mientras que si tenemos H<sup>+</sup> los centros serán ácidos. Estos centros, tanto ácidos como básicos, se encuentran formando parte de la red y son los llamados centros Brönsted y se generan bien por calcinación directa del material sintetizado con un agente director de estructura orgánico o bien por el intercambio de los cationes inorgánicos por NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y posterior calcinación.

Los centros ácidos Lewis son generados por especies oxihidróxido de aluminio extrared que se suelen ubicar en la superficie de la zeolita. El aluminio tiende a salirse de la estructura durante el proceso de calcinación para poder estabilizar el cristal debido a las altas temperaturas utilizadas. Los centros ácidos Lewis son más débiles que los Brönsted.

- Propiedades de intercambio catiónico: Como acabamos de describir en el punto anterior la presencia de átomos T<sup>III</sup> en la estructura provoca un exceso de carga negativa que se compensa con cationes que tienen una cierta labilidad y se pueden intercambiar, así la máxima capacidad de intercambio será cuando Si/T<sup>III</sup>=1.

El intercambio de estos cationes en el medio va a depender de varios factores como por ejemplo de su q/r, de la fuerza de los centros o de los gradientes de concentración entre el interior y el exterior de la zeolita<sup>[8]</sup>.



- Propiedades de adsorción: Debido a la gran área superficial de estos materiales, que en parte es provocada por los poros y canales, pueden ser utilizados como adsorbentes de sustancias con tamaños moleculares. Jugando con el tamaño de poro se podría llegar a distinguir entre diferentes sustancias pudiendo discriminar entre unas y otras, es lo que se llaman tamices moleculares.

La presencia de elementos T<sup>III</sup> en la red confiere propiedades de hidrofilia/hidrofobia a los cristales siendo un parámetro a controlar a la hora de buscar el máximo rendimiento de un material.

Debido a estas propiedades y a la elevada estabilidad térmica, las zeolitas poseen un gran número de aplicaciones:

- Catalizadores: Las zeolitas son microcristales con una elevada superficie específica, además sus poros, cavidades y canales le ofrecen una importante propiedad como es la selectividad de tamaño y forma. La selectividad de tamaño y forma conduce a productos con un rendimiento mayor. Además, su estabilidad en condiciones extremas de temperatura, presión y humedad las hacen extraordinariamente eficientes para ciertos procesos catalíticos, sin olvidar que al ser catalizadores heterogéneos son fácilmente separables del medio de reacción.

Uno de los usos más importantes de las zeolitas es en el campo de la petroquímica. Con la zeolita Y se lleva a cabo el proceso de hidrocrackeo del petróleo a fracciones más ligeras<sup>[9]</sup>. Otro ejemplo muy común sería el proceso MTO (metanol a olefinas) donde la zeolita más utilizada sería la ZSM-5<sup>[10]</sup>.

-Intercambiadores catiónicos: Las zeolitas son muy utilizadas como aditivos en los detergentes. Las zeolitas tienen el mismo efecto que los, anteriormente utilizados, polifosfatos, atrapan a los cationes Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> para hacer el agua más blanda y así permitir que los detergentes actúen de una manera más eficiente. Las zeolitas utilizadas como tal tienen la ventaja frente a los polifosfatos que no son peligrosas para el medio ambiente.

Citar también que se utilizan como liberadores de fertilizantes en el ámbito de la agricultura. Gracias a su naturaleza inorgánica no suponen ningún problema medioambiental y además minimizan los problemas de contaminación de tierras por exceso de fertilizantes. Los costes para el agricultor se ven reducidos ya que libera su contenido en pequeñas dosis controladas por difusión a través de sus poros<sup>[11]</sup> de una manera altamente eficaz.

- Adsorbentes: Por la disposición y tamaño de sus poros y canales actúan como tamices moleculares con una adsorción selectiva que llega a diferenciar entre moléculas de diferente naturaleza y polaridad. Las zeolitas son útiles en procesos de separación y purificación de gases y líquidos<sup>[12, 13]</sup> como por ejemplo parafinas de olefinas.

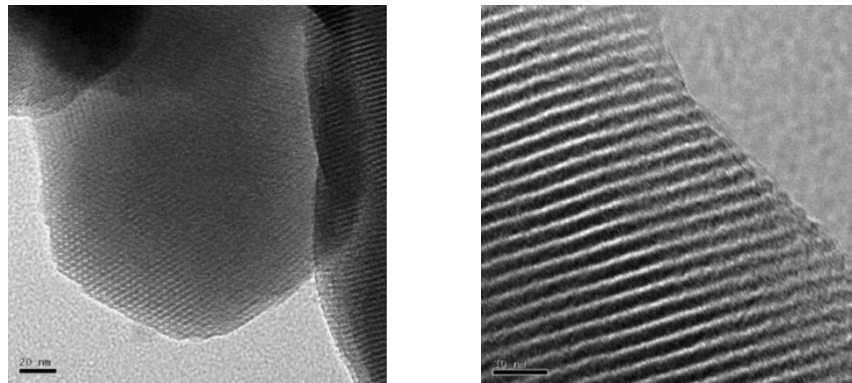
- Otras aplicaciones: Las zeolitas también pueden utilizarse en reacciones fotoquímicas<sup>[14]</sup> o bien pueden usarse sus cavidades como matrices para la formación en su interior de nanopartículas de materiales semiconductores, generando sí propiedades magnéticas, ópticas o electrónicas<sup>[15]</sup>.

### 1.2. Estrategias de síntesis de sólidos micro-mesoporosos.

Las zeolitas tienen microporos con un diámetro de tamaño molecular por lo que pueden ser utilizadas como tamices moleculares capaces de adsorber o difundir moléculas de una manera selectiva<sup>[16]</sup>. Sin embargo el tamaño de estos microporos es tan pequeño, alrededor de 1 nm, que presentan limitaciones estéricas y difusionales<sup>[17-19]</sup>, que impiden o dificultan el acceso de moléculas voluminosas a los centros activos situados dentro de los microporos zeolíticos, no permitiendo su aplicación en reacciones con sustratos voluminosos. Esta es una de las razones por la cual se está buscando un máximo de centros accesibles cerca de la superficie, lo cual se consigue aumentando el área externa.

Así pues, en los últimos años se han realizado numerosos esfuerzos para solventar esta limitación mediante el desarrollo de materiales con centros activos más

accesibles. En esta línea cabe destacar los materiales mesoporosos ordenados como por ejemplo la MCM-41<sup>[20]</sup>. Estos materiales mesoestructurados se caracterizan por poseer poros con tamaños comprendidos entre 2-20 nm, permitiendo una mejor difusión de las moléculas dentro de los mismos. Aunque las distribuciones de poro que presentan son muy estrechas y fácilmente controlables, los sólidos mesoporosos de la misma familia que las MCM-41 solo presentan ordenamiento a larga distancia ya que sus paredes son amorfas.



**Figura 1.2.** Estructura y fotografía de la MCM-41<sup>[21]</sup>.

La obtención de zeolitas de alta área superficial viene limitada por la maduración de Ostwald (Ostwald Ripening<sup>[22]</sup>), el cual es un proceso natural y espontáneo por el que se minimiza la energía libre de la superficie de los cristales conduciendo a la formación de cristales más grandes.

Para solucionar el problema se desarrolló la síntesis de zeolitas nanocristalinas (nanozeolitas). La síntesis convencional de este tipo de materiales se basa en la cristalización a baja temperatura<sup>[23]</sup> y pHs elevados, sin embargo, presenta limitaciones tales como bajos rendimientos, tiempos de síntesis prolongados y, en muchos casos, reducida cristalinidad. Además, su separación es compleja, siendo necesario el uso de ultracentrifugación.

A su vez, las nanozeolitas pueden ser usadas como unidades o bloques de construcción de estructuras micro/meso- porosas, donde cabe señalar la síntesis del material híbrido Ti-MCM-48/TS-1. La síntesis de este material se basa en la adición de los agentes de la estructura mesoporosa (surfactante gemini 18-12-18) y de la estructura microporosa (TPAOH) en el gel de síntesis<sup>[24]</sup>. Sin embargo, la síntesis de

este tipo de materiales es compleja y en numerosas ocasiones se produce segregación de fases.

Otra estrategia desarrollada en los últimos años es la síntesis de materiales zeolíticos con porosidad jerarquizada<sup>[25]</sup>. Estos materiales presentan una porosidad adicional a los microporos zeolíticos, que les confiere menores restricciones difusionales y estéricas que los materiales zeolíticos convencionales. Se han descrito en bibliografía dos procedimientos para la síntesis de este tipo de materiales. El primero de ellos se basa en la generación de mesoporos mediante tratamientos con vapor de agua, tratamientos ácidos, básicos o químicos sobre los cristales de zeolita<sup>[26]</sup>. Sin embargo, este método provoca un importante deterioro de la estructura zeolítica.

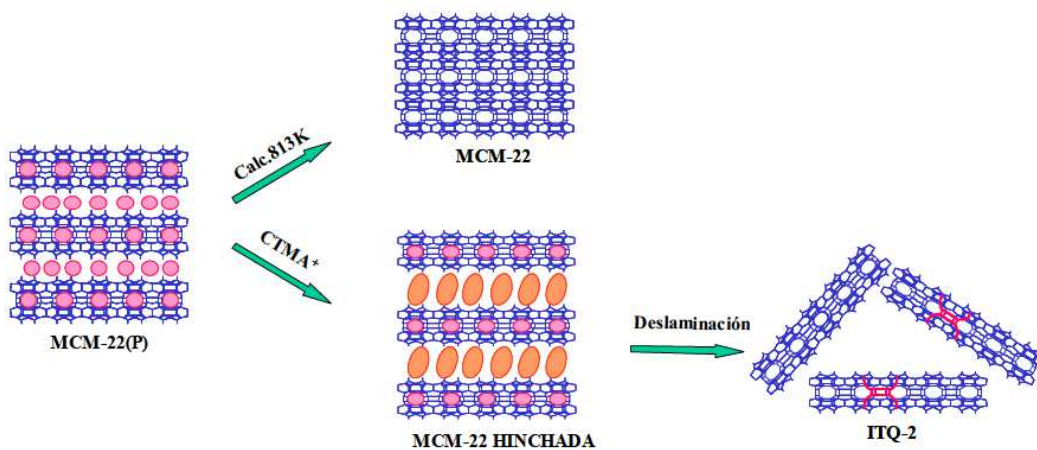
Otra manera de crear mesoporosidades es la incorporación de sólidos rígidos como agente director de estructura utilizándose para ello nanofibras, esferas de poliestireno o nanotubos de carbono, y que posteriormente son eliminados por calcinación. Se ha podido demostrar que su actividad catalítica ha mejorado debido a su mejor difusión de las moléculas<sup>[27]</sup>.

En 1999, Corma y col., publicaron un procedimiento de preparación de zeolitas deslaminadas<sup>[28-30]</sup>. Este procedimiento se basa en la preparación y cristalización de un precursor de la estructura zeolítica, como por ejemplo la zeolita MCM-22, el cual es sometido a un proceso de hinchamiento, obteniéndose un sólido que posteriormente se deslaminada mediante agitación mecánica y/o ultrasónica tal y como se muestra en la Figura 1.3. No obstante, este método sólo es aplicable para un número reducido de estructuras zeolíticas.

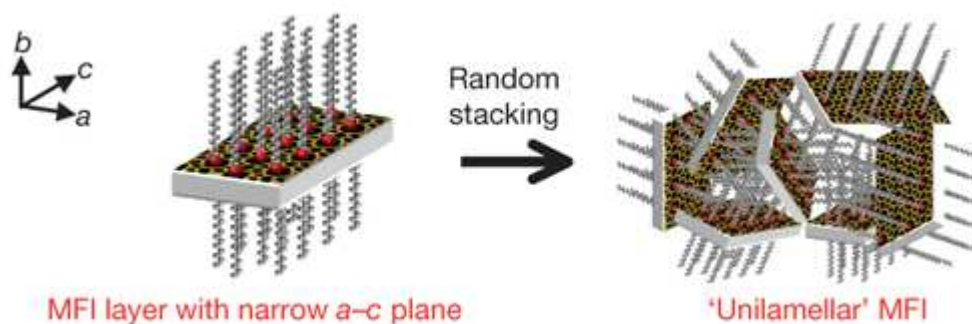
Una solución para todos los problemas descritos anteriormene ha sido crear agentes directores de estructura que combinen la formación de mesoestructuras gracias a un surfactante con una parte polar policatiónica<sup>[31, 32]</sup>. Por un lado, los cationes, en este caso amonios, dirigen la estructura zeolítica a su alrededor (ejes a y c), mientras que la larga cadena que forma la parte aplolar de la molécula impide que la estructura crezca en a lo largo del eje b. La disposición de los surfactantes en la zeolita se muestran en la Figura 1.4. La composición del gel nos permite crear tanto

estructuras laminares como multilaminares, así mismo estas estructuras permiten la aplicación del método de pilareado<sup>[33]</sup>.

Los últimos años han dado lugar al descubrimiento de la posibilidad de formación de láminas tanto a partir de zeolitas (MFI, MTW, BEA) como a partir de zeotipos (AIPO y SAPO). Por los estudios realizados hasta el momento, se puede llegar a pensar en poder formar cualquier tipo de estructura a partir de estos nuevos agentes directores de estructura<sup>[34]</sup>.



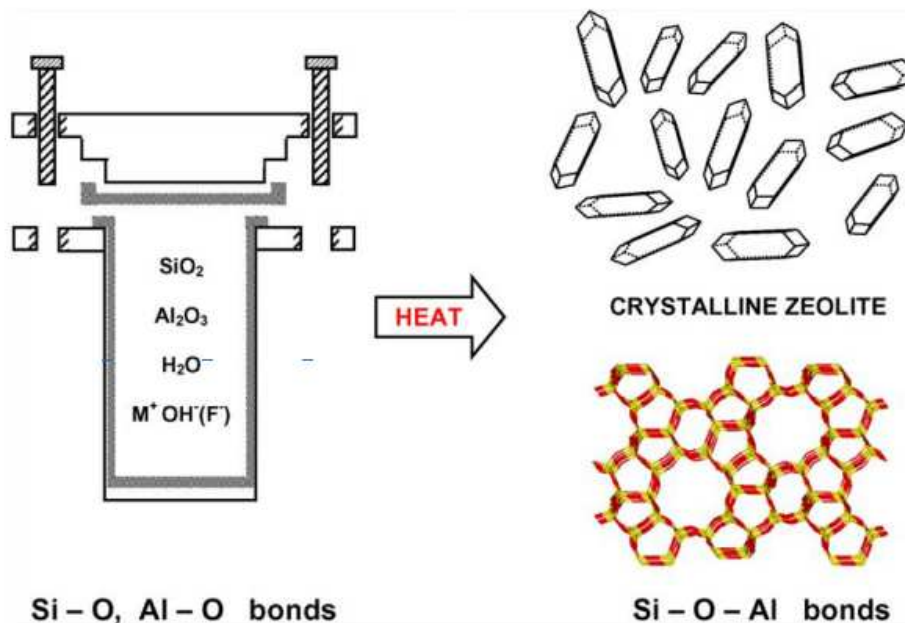
**Figura 1.3.** Obtención de la zeolita deslaminada ITQ-2 a partir de la zeolita MCM-22



**Figura 1.4.** Disposición de las moléculas de surfactante en la zeolita MFI unilaminar y ordenamiento de las mismas en el material

### 1.3. Síntesis hidrotérmal.

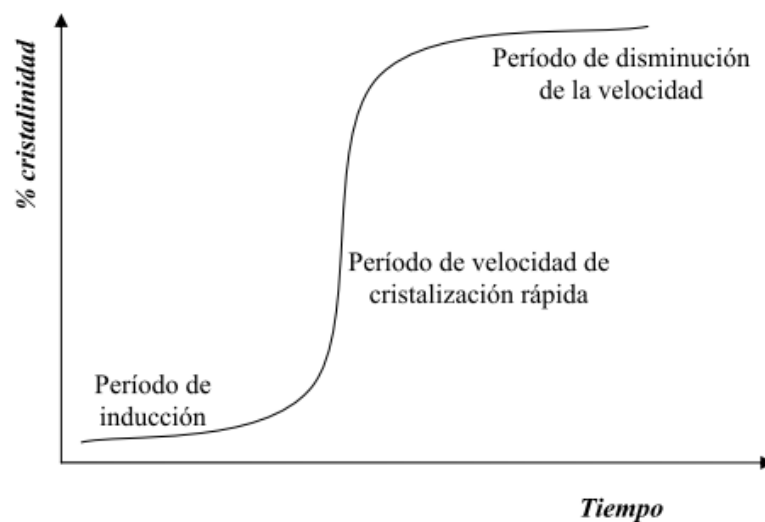
Las zeolitas sintéticas se consiguen a través de un procedimiento hidrotérmal, es decir, tenemos un medio acuoso donde se encuentran los precursores que serán sometidos a altas temperaturas durante un determinado tiempo. Para tener unas buenas condiciones de síntesis necesitamos trabajar a pH entre 8 y 12, aunque algunas veces se supere este valor máximo llegando incluso a 13. Por debajo de 8 también se han conseguido obtener zeolitas (pH neutro) pero en estos casos el agente movilizante que debemos incorporar en el medio es el ión  $F^-$ . Además de todo esto la temperatura de síntesis suele rondar entre los  $60^{\circ}C$  y  $200^{\circ}C$  ya que en el caso de superar estas temperaturas se favorece la formación de especies densas como el cuarzo. Por último pero no menos importante recalcar que la presión que se genera dentro de las sistemas herméticos es autógena. En la Figura 1.5 se representa de una manera muy simple el proceso de síntesis de las zeolitas<sup>[35]</sup>.



**Figura 1.5.** Síntesis hidrotérmal de zeolitas.

La cristalización de las zeolitas describe una curva sigmoideal como se puede apreciar en la Figura 1.6 donde se pueden diferenciar 3 zonas de crecimiento que son el periodo de inducción, periodo de cristalización rápida y el periodo de disminución de

la velocidad. En el periodo de inducción es donde se empiezan a formar los núcleos de condensación de la fase cristalina y es el periodo más importante. Luego damos paso a la etapa de crecimiento de la zeolita, aquí es donde la velocidad es mayor gracias a la que los cristales crecen a partir de los núcleos de condensación formados en la primera etapa. Por último nos queda la etapa donde disminuye la velocidad de cristalización también llamada de agotamiento. En la última etapa las especies que quedan en disolución ya no son muy numerosas comparadas con las del principio y su incorporación a los cristales es más lenta.



**Figura 1.6.** Curva de cristalización de una zeolita.

La síntesis de zeolitas está influenciada por un gran número de factores, siendo los más importantes:

- La naturaleza de los reactivos y la composición del gel.
- Introducción de heteroátomos en la red y su efecto director.
- Influencia del agente mineralizante, pH de síntesis.
- Naturaleza del agente director de estructura.
- Temperatura de cristalización.
- Sembrado.
- Tiempo de cristalización.

## 2. Objetivos.

Las zeolitas son catalizadores heterogéneos que presentan importantes características como por ejemplo la acidez, una elevada actividad y muy buena selectividad tanto de tamaño como de forma. El problema de éstas viene dado por las dificultades que presentan a la hora de difundir moléculas orgánicas ligeramente voluminosas por su entramado de poros y canales hacia los centros activos, ya sean ácidos, básicos o redox. Una solución al problema de la difusión sería el empleo de los materiales mesoporosos, como por ejemplo la MCM-41, pero estos sólidos no son muy estables térmicamente ni tampoco poseen las mismas características catalíticas que las zeolitas. Tales motivos son los que condujeron al desarrollo de materiales zeolíticos micro-mesoporosos ya que combinan las propiedades de las zeolitas junto con la accesibilidad de las moléculas voluminosas a los centros catalíticos.

El principal objetivo del presente trabajo es la síntesis y caracterización de los nuevos materiales micro-mesoporosos descritos recientemente por el grupo de Ryoo y colaboradores

Los materiales sintetizados deberán ofrecer unas áreas superficiales extensas, aproximadamente superiores a los  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , ya que de esta manera podríamos aumentar el número de centros activos en la superficie lo que daría lugar a una mejor accesibilidad. Un elemento indispensable para la obtención de estas zeolitas son los surfactante bifuncional, que permiten tanto la formación de la estructuras zeolíticas como imposibilitan el crecimiento de los cristales en un determinado eje del espacio.

Una vez obtenida una estructura determinada se modificarán las composiciones de los geles para así estudiar y comparar tanto sus propiedades químicas como las texturales.



### 3. Síntesis y caracterización.

#### 3.1. Técnicas de caracterización.

##### 3.1.1. Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X (DRX) es la técnica utilizada para identificar fases cristalinas ya que cada sólido presenta un difractograma característico de RX. Ésta técnica se basa en la difracción de rayos X por los planos del retículo cristalino de la muestra siguiendo la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Las medidas de las muestras en polvo se realizaron en un difractómetro CUBIX PRO PANalytical y sus espectros se analizaron con el programa "X'Pert HighScore Plus" correspondiente a la misma casa comercial que el difractómetro.

##### 3.1.2. Análisis químico.

La determinación de la composición química de las muestras previamente calcinadas se realizó disgregándolas cada una de ellas en 50mL de disolución la cual contenía 1mL de 1 HF : 1 HNO<sub>3</sub> : 3 HCl concentrados. Una vez disgregadas las partículas se determinó la composición mediante espectroscopia de emisión atómica ICP (Inductively Coupled Plasma) con un espectrofotómetro de emisión de plasma acoplado Varian 715-ES.

##### 3.1.3. Análisis elemental.

La técnica de análisis elemental se utilizó para determinar el contenido de orgánico en la muestra así como también la proporción C/N de los agentes directores de estructura utilizados en la síntesis. Si analizamos estos compuestos orgánicos tanto antes como después de la síntesis hidrotermal podremos saber si ha sufrido algún tipo

de degradación y por lo tanto llegar a explicar mejor cualquier anomalía que se nos presente.

El equipo utilizado para la determinación fue el EA 1108 CHNS-O de Fisons Instruments usando sulfanilamida como estándar.

#### **3.1.4. Análisis térmico.**

El análisis termogravimétrico (TGA) determina los cambios de masa que sufre un material por calentamiento a temperatura programada, mientras que el análisis térmico diferencial (DTA) permite estudiar la naturaleza del proceso asociado a estas pérdidas, indicando si es endotérmico o exotérmico, así como su magnitud.

Las medidas se han efectuado entre 20 y 800°C, temperatura a la que generalmente se ha eliminado toda la materia orgánica ocluida en el interior, en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e, utilizando entre 5 y 10 miligramos de muestra.

La velocidad de calentamiento es de 10°C/min y los experimentos se realizaron en corriente de aire, con un flujo de 20 ml/min.

#### **3.1.5. Resonancia Magnética Nuclear.**

La RMN es un método relativamente moderno (en comparación a otras espectroscopias) pues data de 1946, año en el que Purcell de la Universidad de Harvard y Bloch y Packard de la Universidad de Stanford obtuvieron los primeros resultados y elaboraron la teoría, el primer espectro con señales separadas para una molécula orgánica data de 1951.

Un espectrómetro de RMN consiste esencialmente en un imán, un emisor de radiofrecuencia y un detector de radiofrecuencia.

- <sup>1</sup>H-NMR y <sup>13</sup>C-NMR: esta técnica se utilizó para medir la presencia tanto de H como de C y sus entornos y así poder establecer la configuración más probable de las

moléculas. Las medidas de las muestras se realizaron en un equipo Bruker 300 Ultrashield.

- MAS-NMR: la técnica de RMN de ángulo mágico se utiliza para medir elementos en sólidos colocando la muestra en un rotor con un ángulo especial con respecto a la vertical, es lo que se conoce como ángulo mágico y son  $54^{\circ} 44'$ . Un elemento muy fácil de detectar y que nos aporta gran información para nuestro estudio es el Al.

El aluminio tiene dos picos muy característicos, el primero a 50ppm que corresponde al Al en coordinación tetraédrica, es decir, está dentro de la red. El segundo a 0ppm y corresponde a la coordinación octaédrica, cuando está fuera de la red. También mencionar un hombro que se puede apreciar entre los 50ppm y los 0ppm que se asocia a la coordinación pentaédrica.

Para las medidas de las muestras de aluminio se utilizó un equipo Bruker AV400.

#### **3.1.6. Espectroscopia Ultravioleta (UV).**

En la región UV-visible del espectro electromagnético se producen transiciones electrónicas entre distintos orbitales. En la región visible del espectro, se suelen producir las transiciones entre orbitales d, que dependen del número de electrones d y de la carga efectiva del ion, por lo que es posible obtener información sobre el estado de oxidación y la coordinación del metal de transición en el sólido. Sin embargo, en la región UV del espectro aparecen generalmente transiciones de transferencia de carga del metal al ligando o viceversa.

Esta técnica se ha empleado para caracterizar los materiales zeolíticos con Ti obtenidos en el presente trabajo. El titanio es un metal de transición, cuya configuración electrónica es  $4s^2 3d^2$ , por lo que el Ti(IV) no tiene electrones en orbitales d, y por tanto, no se producen transiciones d-d. Sin embargo, sí se producen transiciones de transferencia de carga ligando-metal que dan lugar a bandas asignadas a Ti en distintos entornos.

Así, se asignan a Ti aislado en coordinación tetraédrica bandas en  $\sim 205$  nm., a Ti aislado pentacoordinado en  $\sim 212$  nm y a Ti aislado octaédrico en  $\sim 225$  nm., mientras que bandas que aparecen en torno a 270nm se atribuyen a Ti octaédrico parcialmente polimerizado y, por último, a  $\sim 300$ -500 nm aparece la banda correspondiente a óxido de Ti en forma de anatasa.

Las medidas de reflectancia difusa se han efectuado utilizando un espectrómetro Cary 5 de Varian equipado con una célula "Praying Mantis" de Harrick, en el rango comprendido entre 500-190 nm.

#### **3.1.7. Adsorción de N<sub>2</sub> y Ar.**

Las isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) se utilizan para determinar el área específica, el volumen y la distribución del tamaño de poro de los materiales porosos.

La determinación de la superficie específica se ha realizado utilizando la ecuación propuesta por Brunauer, Emmet y Teller (BET) que se basa en dos hipótesis principales: la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa, y las moléculas del gas se adsorben sobre capas sucesivas, sin considerar las interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato, por lo que es aplicable sólo a presiones relativas muy bajas.

La representación gráfica de los datos de adsorción experimentales ( $P/V(P-P_0)$  frente a  $P/P_0$ ), permite obtener el volumen de gas necesario para completar la monocapa,  $V_m$ , a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. Conocido este valor se puede calcular la superficie específica SBET, expresada en  $m^2/g$  muestra, ya que el valor del área ocupada por cada molécula de N<sub>2</sub>, sobre la superficie del catalizador en las condiciones de medida, es  $16.4 \text{ \AA}^2$ .

El área y volumen de microporo se pueden calcular a partir de los datos de adsorción de nitrógeno, utilizando el procedimiento desarrollado por de Boer conocido como "t-plot".

El estudio de adsorción-desorción de  $N_2$  se realiza sobre las muestras calcinadas. Antes de adsorber  $N_2$  la muestra, previamente pastillada y tamizada para obtener un tamaño de partícula comprendido entre 0.2-0.4 mm, se pretrata a  $400^\circ C$  y vacío durante toda una noche, dejándose enfriar posteriormente a temperatura ambiente para determinar exactamente el peso de muestra sobre el que se realizará la adsorción de  $N_2$ .

El cálculo de volumen de microporo se realiza por el método del "t-plot". Las medidas se realizaron en un equipo ASAP 2000 Micromeritics.

Por otro lado, a partir de la isoterma de adsorción de Ar, realizada a la temperatura del argón líquido ( $-188^\circ C$ ), es posible obtener el volumen, distribución y tamaño de poro en el rango del microporo. Las medidas se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2000.

#### **3.1.8. Espectroscopia infrarroja.**

La aplicación de de esta técnica a la caracterización de zeolitas nos aporta una visión tanto estructural como de fortaleza ácida. Para hacer un mejor estudio de ambas partes diferenciaremos entre dos zonas, la primera corresponde al rango de frecuencias  $1350-1750\text{ cm}^{-1}$  y la segunda comprendería las frecuencias entre  $3200-3900\text{ cm}^{-1}$ . Para poder realizar un buen estudio de ellas se introduce una molécula sonda en la zeolita que interactuará con los centros ácidos Brönsted y Lewis.

En la primera zona ( $1350-1750\text{ cm}^{-1}$ ) es donde se pueden observar las propiedades ácidas del material. La piridina interacciona fuertemente con los centros Brönsted dando la especie piridinio y mostrando una banda de adsorción a  $1545\text{ cm}^{-1}$ . En el caso de los centros Lewis, la piridina interacciona de una manera más débil, aún así la banda puede llegar a ser incluso más intensa que en los Brönsted. Esta última banda se puede apreciar alrededor de los  $1450\text{ cm}^{-1}$ .

En la segunda zona ( $3200-3900\text{ cm}^{-1}$ ) se nos muestran las propiedades texturales del material por las vibraciones de los OH. Aproximadamente a  $3500\text{ cm}^{-1}$  aparecen los

silanoles involucrados en enlaces hidrógeno con otros silanoles u oxígenos de la red. Entre 3500-3650  $\text{cm}^{-1}$  encontramos la banda asignada a grupos OH asociados a aluminio en posiciones de red llamados hidroxilos puente. Poseen un carácter ácido fuerte y son los centros ácidos Brönsted de las zeolitas. A 3660-3670  $\text{cm}^{-1}$  aparecen aquellos grupos OH correspondientes a especies de aluminio extrarreticular o sílice amorfa. Por último observamos las vibraciones de los grupos OH asociados a silanoles externos o superficiales, aparecen entre 3700-3745  $\text{cm}^{-1}$  y presentan un carácter ácido muy débil.

#### **3.1.9. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).**

En el microscopio electrónico de transmisión (MET o TEM) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se puede obtener.

Las muestras se prepararon sobre una rejilla especial de cobre con una capa de carbono como soporte. Para ello se disgregó una pequeña cantidad de zeolita en un vial con isopropanol y se sometió a 20 de ultrasonidos para que la muestra estuviera dispersa. El TEM utilizado fue el Philips CM10.

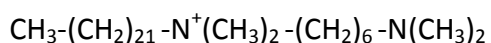
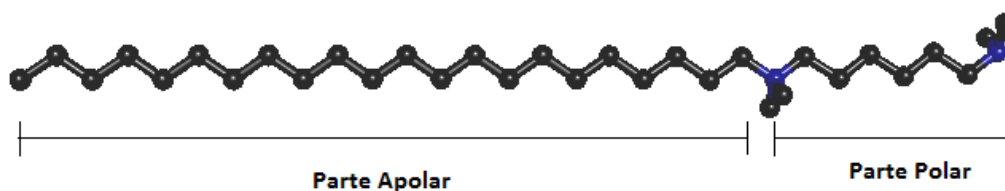
### 3.2. Reactivos utilizados.

- 1-Bromodocosano >98%; TCI.
- 1-Bromohexadecano 97%; Aldrich.
- N,N,N',N'-tetrametildiaminohexano >98%; TCI.
- 1-Bromohexano 98%; Aldrich.
- $\alpha,\alpha'$ -dicloro-p-xileno 95%; ABCR.
- TEOS 99%; Merck.
- Silicato Sódico (6.05% Na<sub>2</sub>O, 25.63% SiO<sub>2</sub>, 68.32% H<sub>2</sub>O); Merck.
- Isopropóxido de Aluminio 98%; Acros Organics.
- Sulfato de Aluminio 18-hidrato, Al<sub>2</sub>(SO)<sub>4</sub>·18H<sub>2</sub>O; Panreac.
- Aluminato sódico anhidro (39.03% Na<sub>2</sub>O, 54.226% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6.739% H<sub>2</sub>O); Riedel de Haën.
- NaOH; Scharlau.
- Isopropóxido de Titanio >97%; Aldrich.
- Óxido de Germanio; Aldrich.

### 3.3. Síntesis de surfactantes.

#### 3.3.1. Síntesis de C<sub>22-6-0</sub>Br.

En un matraz de 2 bocas de 1L de capacidad se disolvieron 320 mL de acetonitrilo junto con 0.64 moles de N,N,N',N'-tetrametildiaminohexano. Posteriormente se adicionaron 320 mL de Tolueno y 0.064 g de 1-Bromodocosano. La disolución se calentó a 70°C durante toda la noche y al día siguiente se enfrió a temperatura ambiente observándose la formación de precipitado, se adicionó dietiléter y se enfrió a una temperatura de -30°C para favorecer la precipitación. Una vez frío, el sólido se filtró y se lavó con dietiléter previamente enfriado también a la temperatura de -30°C. Una vez filtrado el sólido se pasó a un balón de 500 mL y se secó a vacío y a una temperatura de 50°C durante 3 horas. Con éste procedimiento se obtuvieron 0.0614 moles del producto monoalquilado con un rendimiento del 96%. El exceso de la diamina fue recuperado mediante la concentración del disolvente filtrado y la posterior destilación a vacío con la ayuda de un horno KUGELROHR a 90°C y una presión de 6 mbar.

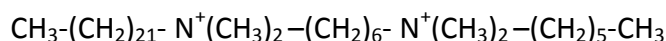
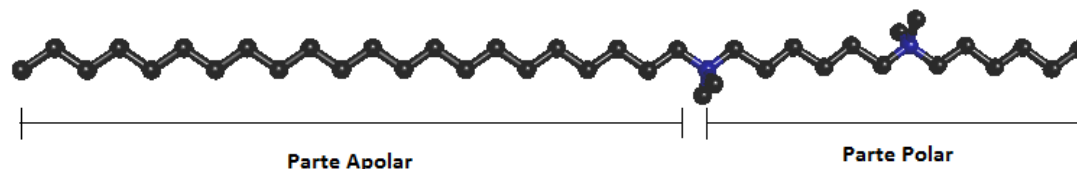


#### 3.3.2. Síntesis de C<sub>22-6-6</sub>Br<sub>2</sub>.

En un matraz de fondo redondo de 250 mL se mezclaron 0.03 moles de C<sub>22-6-0</sub>Br, 0.06 moles de 1-Bromohexano y 150 mL de acetonitrilo. La mezcla se calentó a 85°C durante toda la noche. Al día siguiente se añadió dietiléter al matraz una vez frío y se filtró el precipitado formado. El sólido se redisolvió utilizando una mínima cantidad de CHCl<sub>3</sub> y se volvió a precipitar con dietiléter. El matraz se enfrió a -30°C para favorecer

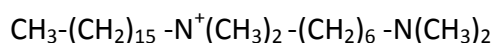
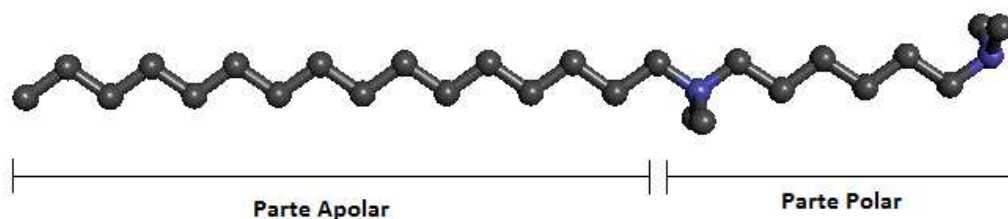


la completa precipitación de todo el producto el cual se filtró y lavó con dietiléter también a  $-30^{\circ}\text{C}$ . El producto obtenido se secó a vacío obteniendo un rendimiento del 95%.



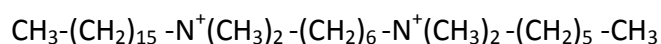
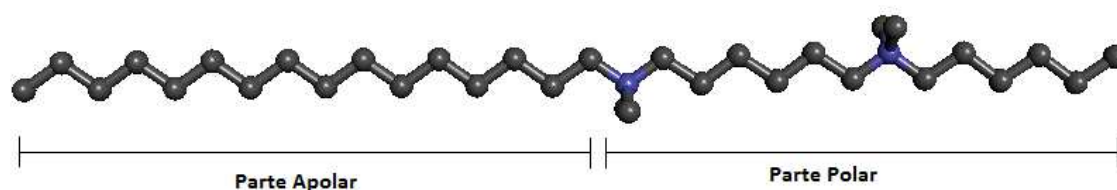
### 3.3.3. Síntesis de $\text{C}_{16-6-0}\text{Br}$ .

En un matraz de fondo redondo de 500 mL de capacidad se disolvieron 200 mL de Acetonitrilo junto con 0.40 moles de N,N,N',N'-tetrametildiaminohexano. Posteriormente se adicionaron 200 mL de tolueno y 0.04 moles de 1-Bromohexadecano. La disolución se calentó a  $70^{\circ}\text{C}$  durante toda la noche y al día siguiente se enfrió a temperatura ambiente observándose la formación de precipitado, se concentró en el rotavapor y finalmente se adicionó dietiléter y se enfrió a una temperatura de  $-30^{\circ}\text{C}$  para favorecer aún más la precipitación. Una vez frío, el sólido se filtró y se lavó con dietiléter previamente enfriado también a  $-30^{\circ}\text{C}$ . Una vez filtrado el sólido se pasó a un balón de 500 mL y se secó a vacío y a una temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas. Con éste procedimiento se obtuvieron 0.035 moles del producto monoalquilado con un rendimiento del 87.5%. El exceso de la diamina fue recuperado mediante la concentración del disolvente filtrado y la posterior destilación a vacío con la ayuda de un horno KUGELROHR a  $90^{\circ}\text{C}$  y una presión de 6 mbar.



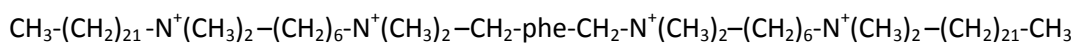
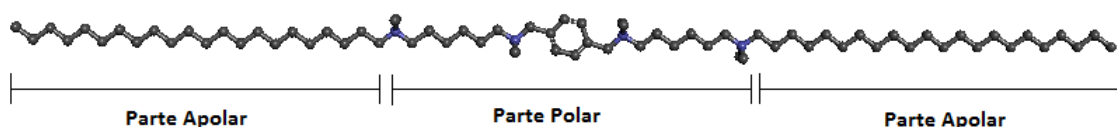
### 3.3.4. Síntesis de C<sub>16-6-6</sub>Br<sub>2</sub>.

En un matraz de fondo redondo de 250 mL se mezclaron 0.035 moles de C<sub>16-6-0</sub>Br, 0.07 moles de 1-Bromohexano y 105 mL de acetonitrilo. La mezcla se calentó a 85°C durante toda la noche. Una vez concluida la reacción, se añadieron 50 mL de dietiléter al matraz y se enfrió a -30°C para facilitar la precipitación del producto final para después ser filtrado y lavado con dietiléter previamente enfriado a -30°C. El sólido se redisolvió utilizando una mínima cantidad de CHCl<sub>3</sub> y se volvió a repetir el mismo procedimiento de precipitación y lavado. El producto obtenido se secó a vacío obteniendo un rendimiento del 100%.



### 3.3.5. Síntesis de N<sub>4</sub>-phe.

En un matraz de fondo redondo de 250 mL de capacidad se disolvieron 0.02 moles de C<sub>22-6-0</sub>Br junto con 0.01 moles de α,α'-dicloro-p-xileno y 65 mL de CHCl<sub>3</sub>. La disolución se mantuvo a una temperatura de 65°C bajo agitación continua durante toda la noche. Transcurrido el debido tiempo, la disolución se concentró en el rotavapor y se adicionó dietiléter para favorecer la precipitación del producto además de enfriar a una temperatura de -30°C. Una vez se consideró oportuno, el producto de la reacción se filtró y se lavó con dietiléter previamente enfriado a -30°C. El sólido final se secó en una bomba de vacío obteniéndose 0.01 moles de N<sub>4</sub>-phe con un rendimiento del 100%.

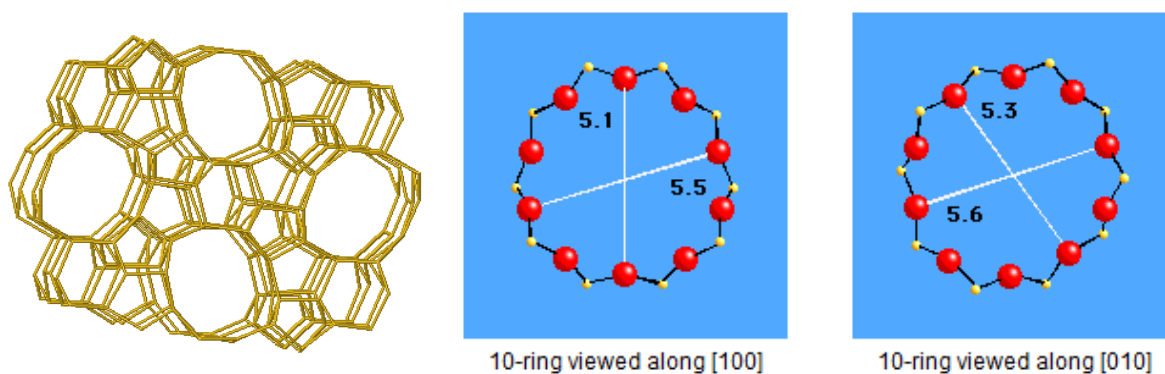


#### **3.3.6. Intercambio de los surfactantes a su forma OH.**

Para intercambiar los aniones de compensación de los amonios en los surfactantes previamente descritos, se utilizó resina de intercambio aniónico (Amberlite IRN-78, Supelco) con una capacidad de intercambio de  $\text{OH}^-$  de  $4 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ . Para ello se disolvieron las moléculas orgánicas en un disolvente, ya sea agua o metanol, en un 20% en peso y se añadieron tantos gramos de resina como miliequivalentes de bromo o cloro hubiéramos disuelto, con ello se introduce un exceso de  $\text{OH}^-$  con respecto a los halogenuros de 4 a 1 para favorecer el intercambio. La resina tiene un alto contenido en amoniaco por lo que hay que lavarla muy bien antes de adicionarla a la disolución. La mezcla se tapó con Parafilm para evitar evaporaciones de disolvente y se dejó agitando 24 horas con un sistema de palas de teflón. Una vez transcurrido el tiempo marcado la disolución se filtró y lavó con una mínima cantidad de disolvente para después ser valorado con ácido clorhídrico 0.1 N y fenolftaleína como indicador.

### 3.4. Síntesis de zeolita ZSM-5.

La zeolita ZSM-5 es una zeolita de poro medio y tridireccional (Figura 3.1). Los canales, formados por anillos de 10 miembros, tienen aperturas de  $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$  y de  $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ . La estructura tiene una densidad de red de  $17.9T/1000\text{\AA}^3$ .

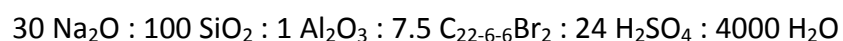


**Figura 3.1.** Estructura y diámetros de poro de la zeolita ZSM-5.

#### 3.4.1. Síntesis de Na-ZSM-5 (Na-Si/Al=50).

Para llevar a cabo la síntesis de la zeolita ZSM-5 unilaminar de relación Si/Al = 50 se procedió de la siguiente manera:

Se mezclaron bajo agitación continua 4 g de  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.096 g ( $2.4 \cdot 10^{-3}$  moles) de NaOH y 1.087 g ( $1.5 \cdot 10^{-3}$  moles) de  $\text{C}_{22-6-6}\text{Br}_2$  durante aproximadamente 10 minutos hasta homogeneización de la muestra. Seguidamente se añadieron 4.682 g (0.02 moles) de Silicato Sódico y se agitó durante otros 10 minutos. Posteriormente se adicionó gota a gota una disolución previamente preparada con 0.038 g ( $4 \cdot 10^{-4}$  moles) de Aluminato Sódico con 1 g de agua llegándose a alcanzar un pH=12.05. Por último se adicionaron 9.408 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5%) y se agitó vigorosamente con una espátula para que el precipitado se homogeneizase y volviera a alcanzar una textura viscosa con un pH=10.50. una vez el gel fue homogéneo, el recipiente se introdujo en un baño de silicona a  $60^\circ\text{C}$  durante el tiempo necesario para que el gel llegase al peso deseado. La composición resultante en este punto fue la siguiente:

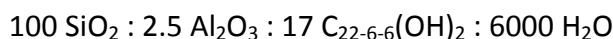


### 3. Síntesis y caracterización

El gel obtenido se introdujo en un autoclave a 150°C durante 3 días y con agitación continua sometido a presión autógena del sistema. Una vez filtrado el sólido en unos filtros especiales de poro pequeños se secó en estufa a 100°C obteniéndose 1.573 g de muestra. 0.497 g de la muestra se calcinaron en un reactor de calcinación de flujo con una rampa de calentamiento de 3°C·min<sup>-1</sup> hasta los 540°C donde se mantuvo la temperatura durante 6 horas bajo flujo continuo de Aire. Posteriormente se procedió a la caracterización completa del material.

#### 3.4.2. Síntesis de ZSM-5 (Si/Al=20).

El procedimiento seguido para la preparación de la zeolita comenzó con la adición de 0.024 moles de C<sub>22-6-6</sub>(OH)<sub>2</sub> a 140 g de agua bajo agitación mantenida durante toda la noche para evaporar el metanol con el que está disuelto el surfactante. Al día siguiente se adicionaron 25 g de TEOS (0.12 moles) y se mantuvo la agitación durante 30 minutos tras los cuales se adicionó el Al(o-*i*pr)<sub>3</sub> (1.251 g, 0.006 moles). El gel formado se introdujo en un baño de silicona a 60°C durante 3 horas hasta que el gel obtuvo el peso que daba lugar a la relación:

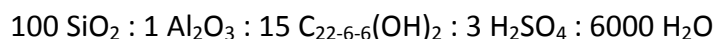


El gel, con un pH de 9.51 se repartió en 6 autoclaves de 35 mL, los cuales fueron llevados a 150°C bajo agitación durante 11 días. La zeolita formada se filtró y lavó con agua desionizada hasta pH=7 para posteriormente secarse a 100°C. Se obtuvieron 10.664 g de muestra de los cuales 9.048g se calcinaron siguiendo el método utilizado en el apartado 3.4.1. Tanto la muestra calcinada como sin calcinar se caracterizaron exhaustivamente por diferentes técnicas.

#### 3.4.3. Síntesis de ZSM-5 (Si/Al=50).

La síntesis del material se realizó empezando por la adición gota a gota de 4.167 g de TEOS (0.02 moles) a una disolución que contenía 0.003 moles de C<sub>22-6-6</sub>(OH)<sub>2</sub> (6.43% en H<sub>2</sub>O) bajo agitación durante 30 minutos tras los cuales se añadió el sulfato de aluminio (0.134 g, 2·10<sup>-4</sup> moles) disuelto en 1 g de agua. El gel formado se introdujo

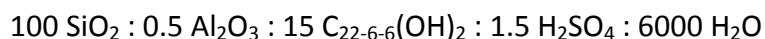
en un baño de silicona a 60°C durante 3 horas para obtener el peso deseado de relación estipulada de la siguiente manera:



El gel, con un pH de 9.91 se introdujo en un autoclave de 35 mL de capacidad que posteriormente se introdujo en una estufa a 150°C bajo agitación durante 11 días. El sólido formado se filtró y lavó con agua desionizada hasta alcanzar pH=7 y se secó en una estufa a 100°C obteniendo una masa total de 1.610 g. Parte de la muestra (0.700 g) fue calcinada según el apartado 3.4.1 y tanto la muestra calcinada como la “as-prepared” fueron caracterizadas.

#### 3.4.4. Síntesis de ZSM-5 (Si/Al=100).

El procedimiento con el que sintetizó dicho sólido empezó por la adición gota a gota de 8.333 g de TEOS (0.04 moles) a una disolución que contenía 0.006 moles de  $\text{C}_{22-6-6}(\text{OH})_2$  (6.43% en  $\text{H}_2\text{O}$ ) bajo agitación durante 30 minutos tras los cuales se añadió el  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (0.134g,  $2 \cdot 10^{-4}$  moles) disuelto en 1 g de agua. Una vez el gel formado se homogeneizó se introdujo en un baño de silicona a 60°C durante 3 horas bajo agitación continua hasta obtener el peso deseado para mantener la siguiente relación:

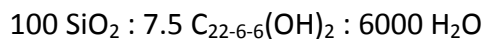


El gel, con un pH de 9.94 se introdujo en dos autoclaves de 35 mL que posteriormente se introdujeron en una estufa a 150°C bajo agitación durante 11 días. El sólido formado se filtró y lavó con agua desionizada hasta alcanzar pH=7 y se secó en una estufa a 100°C para finalmente obtener 5.259 g. 0.700 g de la muestra fueron calcinados según el procedimiento utilizado en el apartado 3.4.1 y tanto la parte calcinada como la “as-prepared” fueron caracterizadas por diferentes técnicas.

#### 3.4.5. Síntesis de ZSM-5 (Si/Al=∞).

Para la síntesis de la zeolita pura sílice se añadieron 4.167 g de TEOS (0.02 moles) a una disolución con  $1.5 \cdot 10^{-3}$  moles de  $\text{C}_{22-6-6}(\text{OH})_2$  (4% en  $\text{H}_2\text{O}$ ) bajo agitación durante

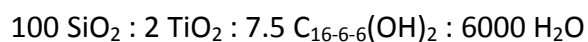
30 minutos. Una vez transcurrido dicho tiempo se introdujo el gel en un baño de silicona a 60°C manteniéndolo en agitación, reponiendo el agua evaporada para al final obtener la composición:



El gel, con un pH de 9.17 se introdujo en un autoclave de 35 mL que posteriormente se introdujo en una estufa a 150°C bajo agitación durante 11 días. El sólido formado se filtró y lavó con agua desionizada hasta alcanzar pH=7 y se secó en una estufa a 100°C obteniendo una masa de 1.828 g. Parte de la muestra (0.575 g) fue calcinada según el procedimiento que se describe en el apartado 3.4.1 y tanto la parte calcinada como la “as-prepared” fueron caracterizadas.

#### 3.4.6. Síntesis de Ti-ZSM-5 (Si/Ti=50).

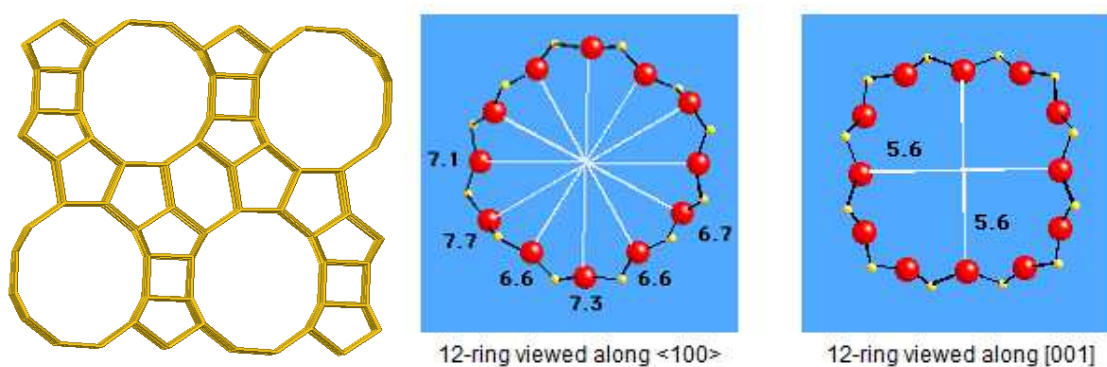
Para la obtención de la Ti-ZSM-5 se tuvieron que preparar dos disoluciones diferentes que después serían añadidas una sobre la otra. En la primera disolución se añadieron 4.167 g de TEOS (0.02 moles) a una disolución previamente preparada con  $1.5 \cdot 10^{-3}$  moles de  $\text{C}_{16-6-6}(\text{OH})_2$  (4.70% en  $\text{H}_2\text{O}$ ) y 6 g de agua adicionales manteniéndola en agitación durante 10 minutos. Para la segunda disolución se mezclaron 0.136 g de  $\text{Ti}(\text{o-Bu})_4$  ( $4 \cdot 10^{-4}$  moles) con 0.326 g de butanol. Ambas disoluciones se llevaron a 0°C con la ayuda de un baño de hielo y una vez las disoluciones estuvieron frías se añadió muy lentamente y gota a gota la segunda sobre la primera. Tras completar la adición se introdujo la nueva disolución formada en un baño de silicona a 60°C manteniéndolo en agitación y reponiendo el agua evaporada para al final obtener la composición:



El gel, con un pH de 10.22 se introdujo en un autoclave de 35 mL que posteriormente se introdujo en una estufa a 150°C bajo agitación durante 10 días. El sólido formado se filtró y lavó con agua desionizada hasta alcanzar un pH=7 y se secó en una estufa a 100°C. De los 1.400 g que se obtuvieron, 0.700 g fueron calcinadas siguiendo el procedimiento que se describe en el apartado 3.4.1. Tanto la muestra calcinada como la muestra sin calcinar fueron caracterizadas por diferentes técnicas.

### 3.5. Síntesis de zeolita Beta.

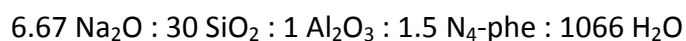
La zeolita Beta es una zeolita de poro grande y tridireccional. Los canales, formados por anillos de 12 miembros, tienen aperturas de 6.6 x 6.7 Å y de 5.6 x 5.6 Å. La estructura tiene una densidad de red de 15.1T/1000Å<sup>3</sup>.



**Figura 3.2.** Estructura y diámetros de poro de la zeolita Beta.

#### 3.5.1. Síntesis de Na-BETA.

A una disolución formada por 6.493 g de N<sub>4</sub>-phe, 1.464 g de NaOH y 50 g de agua, se añadieron 20.833 g de TEOS gota a gota y bajo agitación continua, la cual se mantendrá durante toda la síntesis. Tras 30 minutos se adicionó una disolución de 0.627 g de NaAlO<sub>2</sub> con 15 g de agua y se mantuvo la agitación durante 10 minutos más para después ser calentado, con la ayuda de un baño de silicona, a 60°C durante 3 horas para conseguir la siguiente relación entre los componentes del gel:



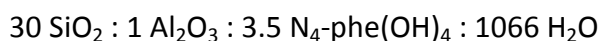
Una vez el gel alcanzó su composición establecida se repartió en tres autoclaves de 35 mL cada uno los cuales se mantuvieron bajo agitación y 140°C durante un periodo de 48 horas. Tras haber transcurrido el tiempo necesario, el sólido formado se filtró y lavo hasta alcanzar un pH=7. De 7.398 g obtenidos tras secarlos en estufa de 100°C, 6.675 g fueron sometidos a un proceso de calcinación en flujo de aire con una rampa de 3°C·min<sup>-1</sup> y mantenido a 550°C durante 8 horas para finalmente obtener 2.960 g de muestra ya calcinada. Tanto la muestra calcinada como la muestra sin



calcinar fueron caracterizadas por los diferentes métodos con los que dispone el instituto.

#### 3.5.2. Síntesis de BETA-OH.

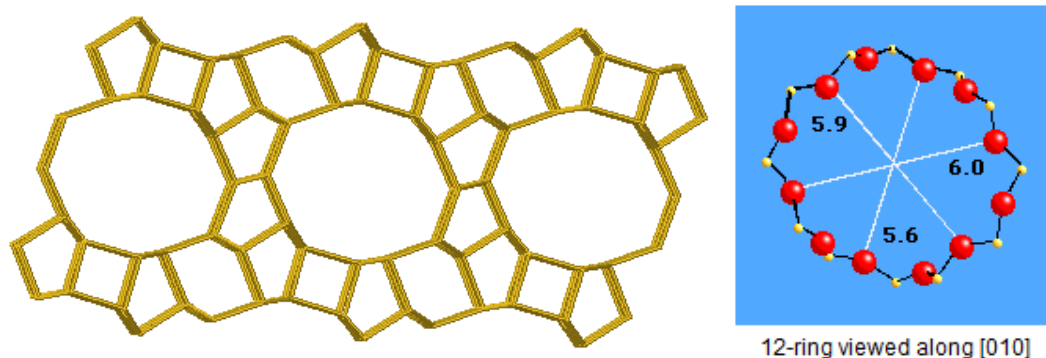
Para llevar a cabo la síntesis de la zeolita beta en ausencia de cationes alcalinos se mezclaron 109,682 g de una disolución de  $N_4\text{-phe(OH)}_4$  en metanol al 8% con 50 g de agua y se dejaron agitando toda la noche para evaporar el metanol. Al día siguiente se añadieron 12.5 g de TEOS gota a gota y tras 30 minutos se añadieron 0.834 g de isopropóxido de aluminio ( $4 \cdot 10^{-3}$  moles) y se mantuvo la agitación durante 10 minutos más para después calentar la disolución final, con la ayuda de un baño de silicona, a 60°C durante 3 horas para conseguir la siguiente relación entre los componentes del gel:



Una vez el gel alcanzó su composición establecida se repartió en tres autoclaves de 35 mL cada uno los cuales se mantuvieron bajo agitación y 140°C durante un periodo de 72 horas. Tras haber transcurrido el tiempo necesario, el sólido formado se filtró y lavo hasta alcanzar un pH=7. De 8.207 g de sólido obtenido, previamente secado en una estufa de 100°C, 7.310 g fueron sometidos a un proceso de calcinación en flujo de aire con una rampa de  $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  y mantenido a 550°C durante 8 horas. La masa que se obtuvo de muestra calcinada fueron 3.897 g. Tanto la muestra calcinada como la muestra sin calcinar fueron caracterizadas por los diferentes métodos con los que dispone el instituto.

### 3.6. Síntesis de zeolita ZSM-12.

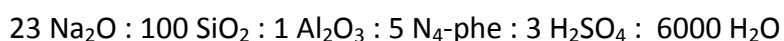
La zeolita ZSM-12 es una zeolita de poro grande y monodimensional. Los canales, formados por anillos de 12 miembros, tienen aperturas de 5.6 x6.0 Å. La estructura tiene una densidad de red de 19.4T/1000Å<sup>3</sup>.



**Figura 3.3.** Estructura y diámetros de poro de la zeolita ZSM-12.

#### 3.6.1. Síntesis de Na-ZSM-12.

La síntesis de la zeolita se llevó a cabo mediante la adición de 0.368 g de NaOH a 15 g de agua y agitado hasta la disolución total del soluto y tras ello se añadieron 1.299 g de N<sub>4</sub>-phe (0.001 moles). Tras 10 minutos de agitación se añadieron muy lentamente y gota a gota 4.167 g de TEOS y se dejaron en agitación permanente durante 30 minutos. Por último se adicionó también gota a gota una disolución previamente preparada de 0.133 g de sulfato de aluminio en 6 g de agua. Una vez la disolución se hace homogénea, se introduce en un baño de silicona a 60°C durante 3 horas para favorecer la evaporación de los alcoholes formados. Después de reponer el agua necesaria se obtuvo la siguiente relación de los componentes:



El gel obtenido se introdujo en un autoclave de 35 mL y se calentó en una estufa de agitación a 140°C durante 13 días. Una vez transcurrido el tiempo necesario, el sólido formado se filtró y lavo hasta alcanzar un pH=7, posteriormente se secó y su masa ascendió a 1.797 g, de los cuales 1.000g fueron sometidos a un proceso de

calcinación en flujo de aire con una rampa de  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  y mantenido a  $540^{\circ}\text{C}$  durante 5 horas para obtener 0.526 g del sólido ya calcinado. Tanto la muestra calcinada como la muestra sin calcinar fueron caracterizadas por los diferentes métodos con los que dispone el instituto.

#### 3.6.2. Síntesis de ZSM-12-OH.

La síntesis de la zeolita se inició con la adición de 61.739 g de  $\text{N}_4\text{-phe}(\text{OH})_4$  ( $2.5\cdot 10^{-3}$  moles, 4.5% en MeOH) sobre 50 g de agua dejándose en agitación durante toda la noche para evaporar el metanol. Al día siguiente se añadieron 5.208 g de TEOS (0.025 moles) y se mantuvo en agitación 30 minutos tras los cuales se añadieron 0.104 g de isopropóxido de aluminio ( $5\cdot 10^{-4}$  moles). Una vez la mezcla se homogeneizó se calentó a  $60^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas para favorecer la eliminación de los alcoholes formados dando la composición de gel final:



El gel obtenido se repartió en 3 autoclaves de 35 mL y se calentaron en una estufa de agitación a  $140^{\circ}\text{C}$  durante 12 días. Una vez transcurrido el tiempo necesario, el sólido formado se filtró y lavo hasta alcanzar un  $\text{pH}=7$ . El sólido se secó a una temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  y su masa fue de 3.188 g, de los cuales 0.758 g fueron sometidos a un proceso de calcinación en flujo con una rampa de  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  y mantenido a  $540^{\circ}\text{C}$  durante 5 horas. Tras el proceso de calcinación, tanto los 0.322 g obtenidos de muestra calcinada como la muestra sin calcinar fueron caracterizados exhaustivamente.

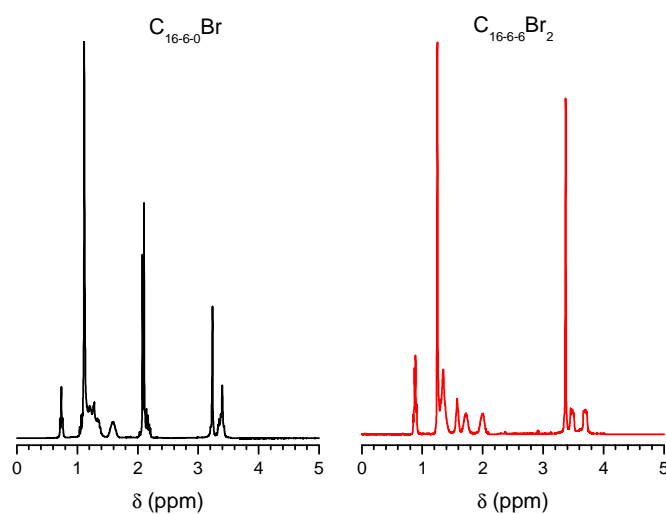
## 4. Resultados y discusión.

### 4.1. Síntesis de surfactantes. Caracterización por RMN de líquidos.

En la Figura 4.1 y en la Figura 4.2 se muestran los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los surfactantes sintetizados en los apartados 3.3.1 a 3.3.4 inclusive. En ellos se observan las señales características asociadas a las diferentes posiciones de los protones en las moléculas.

Las señales que aparecen como tripletes a 0.83 ppm están asignadas a los protones terminales de las cadenas de 6, 16 y 22 carbonos, mientras que todas las otras señales entre 1 y 2 ppm están relacionadas con los protones que se encuentran a una distancia mínima de 2 átomos de carbono de los grupos amino y amonio.

Las aminas terciarias producen señales en torno a los 2.0-2.2 ppm y la alquilación de éstas provoca un desplazamiento químico de los singletes y multipletes a campos más bajos, es decir, las señales se desplazan a mayores valores de ppm. Las señales de los protones provocadas por el amonio aparecerán entre 3.2 y 3.8 ppm.

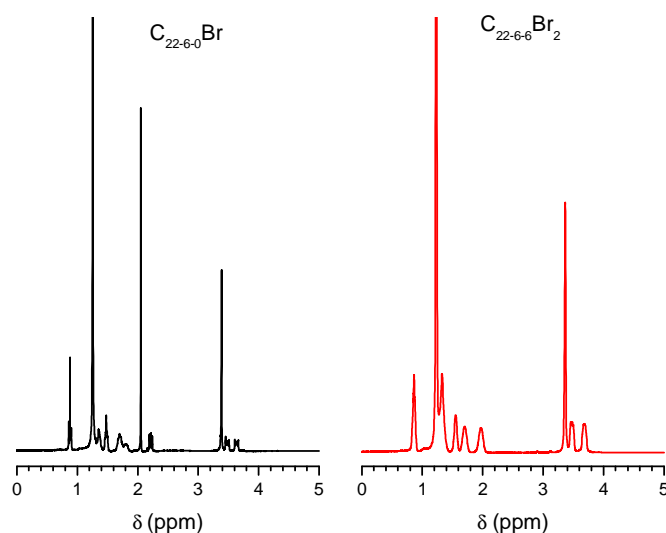


**Figura 4.1.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de las moléculas  $\text{C}_{16-6-0}\text{Br}$  y  $\text{C}_{16-6-6}\text{Br}_2$ .

En el primer paso de reacción, es decir, cuando se alquila solo un grupo amino de la tetrametilamina, la integración de las señales correspondientes a los protones cercanos tanto al grupo amina como al grupo amonio muestra una relación de 8:10 (amia:amonio).

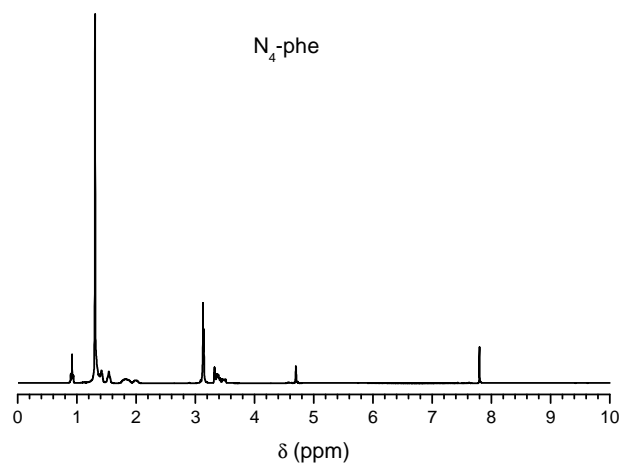
En el segundo paso, la alquilación por parte del 1-bromohexano sobre la amina terciaria provoca un desplazamiento total de las señales correspondientes al grupo amina (2.0-2.2 ppm) hasta valores de 3.2-3.8 ppm.

Para estar seguros de que la reacción ha sido cuantitativa se relacionan las integraciones de la señal a 0.83 ppm ( $6\text{ H}^+$ ) con las señales entre 3.2 y 3.8 ppm ( $20\text{ H}^+$ ).



**Figura 4.2.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN de las moléculas  $\text{C}_{22-6-0}\text{Br}$  y  $\text{C}_{22-6-6}\text{Br}_2$ .

Por último, en el espectro de RMN de la molécula  $\text{N}_4$ -phe (Figura 4.3) sintetizada según el apartado 3.3.5, aparecen dos nuevos picos, un singlete a aproximadamente 4.8 ppm correspondiente a los protones situados en los carbonos que unen el grupo fenilo con los amonios y otro singlete que aparece a ppm próximo a 8, pertenecientes al anillo aromático del fenilo.



**Figura 4.3.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la molécula  $\text{N}_4$ -phe.

Los pesos moleculares ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) correspondientes a los compuestos obtenidos y a sus equivalentes intercambiados con iones  $\text{OH}^-$  se han adjuntado en la Tabla 4.1:

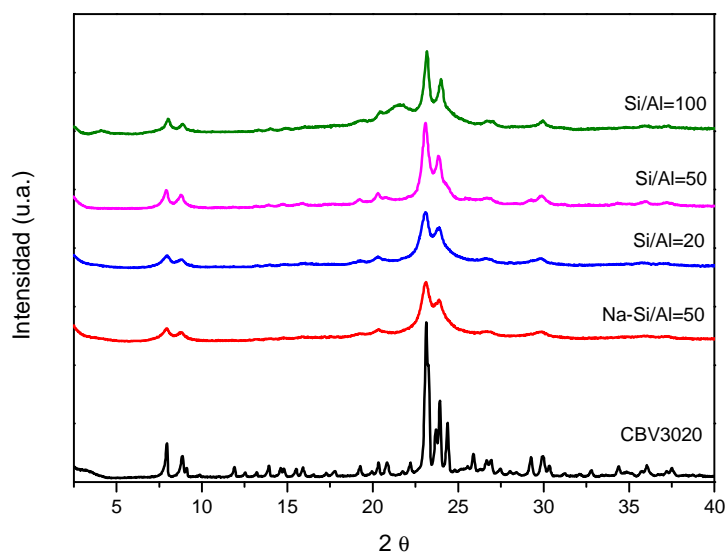
Molécula	$M_w$ halógeno	$M_w$ OH
$\text{C}_{16-6-0}\text{X}$	305.34	
$\text{C}_{16-6-6}\text{X}_2$	477.65	516.93
$\text{C}_{22-6-0}\text{X}$	561.81	
$\text{C}_{22-6-6}\text{X}_2$	724.48	601.09
$\text{N}_4\text{-phe}(\text{X}_2\text{Y}_2)$	1298.67	1135.99

**Tabla 4.1.** Pesos moleculares de los diferentes surfactantes sintetizados con sus iones de compensación de carga ( $\text{X} = \text{Br}^-$  o  $\text{OH}^-$  e  $\text{Y} = \text{Cl}^-$  o  $\text{OH}^-$ ).

## 4.2. Zeolita ZSM-5

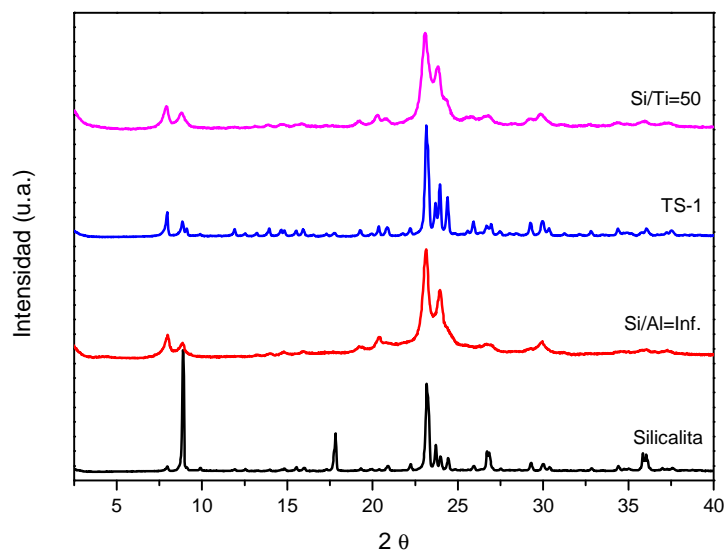
Se han preparado diferentes composiciones de geles para la obtención de la zeolita ZSM-5 variando la cantidad de aluminio desde  $\text{Si/Al}=20$  hasta  $\text{Si/Al}=\infty$ . Además, también se ha preparado una muestra con Ti en su estructura. Compararemos los materiales obtenidos con una zeolita ZSM-5 comercial (CBV3020) de relación  $\text{Si/Al}=15$ .

- **Difracción de Rayos X:** En la Figura 4.4 se comparan los espectros de difracción de RX de todas las muestras que contienen aluminio preparadas en este trabajo junto con la zeolita CBV3020. El difractograma de la muestra CBV3020 ha sido disminuido en intensidad para tener una mejor apreciación de los picos de las zeolitas sintetizadas ya que estas últimas tienen intensidades de pico menores. Como se puede apreciar en la figura, los picos son muchos más anchos que el de la zeolita comercial lo que está relacionado con una disminución del tamaño de cristal<sup>[36]</sup>. En el difractograma que presenta la muestra  $\text{Si/Al}=100$  se aprecia un pico ancho a aproximadamente  $2\theta=22.5$  que es debido a una gran cantidad de surfactante que contiene todavía la muestra, esta señal desaparece cuando la lavamos con etanol.



**Figura 4.4.** DRX de las estructuras MFI con Aluminio.

En la Figura 4.5 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras pura sílice y Ti-ZSM-5 junto con los espectros de RX correspondientes a las zeolitas Silicalita<sup>[37]</sup> y TS-1<sup>[38]</sup> preparadas mediante el método convencional de síntesis. Para poder apreciar mejor las señales de las muestras sintetizadas se han disminuido las intensidades de los picos tanto en la TS-1 como en la Silicalita. De igual manera que los materiales sintetizados con aluminio, ambos materiales presentan un patrón de difracción de RX iguales al de la zeolita de referencia, observándose un aumento de la anchura de los picos que, como se ha sugerido anteriormente, es debido a una disminución significativa en el tamaño de sus cristales.

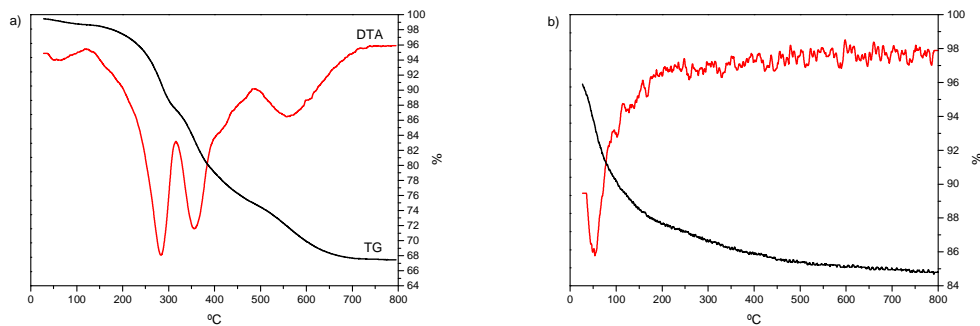


**Figura 4.5.** DRX de las estructuras MFI sin Aluminio.

- **Estabilidad térmica:** Para eliminar el compuesto orgánico del material se procedió a su calcinación (ver sección 3.4.1). Con este proceso se pudo eliminar todo el surfactante del material como se puede comprobar mediante los diagramas de análisis térmico (TGA y DTA) de la Figura 4.6 (b). Los dos espectros de la figura 4.6 corresponden a la muestra ZSM-5 de relación Si/Al=50, pero que es extrapolable a todos los demás materiales de este estudio. La información que obtenemos del DTA (a) es que el proceso de calcinación es endotérmico, pudiéndose asignar la primera señal a la eliminación de agua, la segunda y tercera a la combustión del material orgánico y



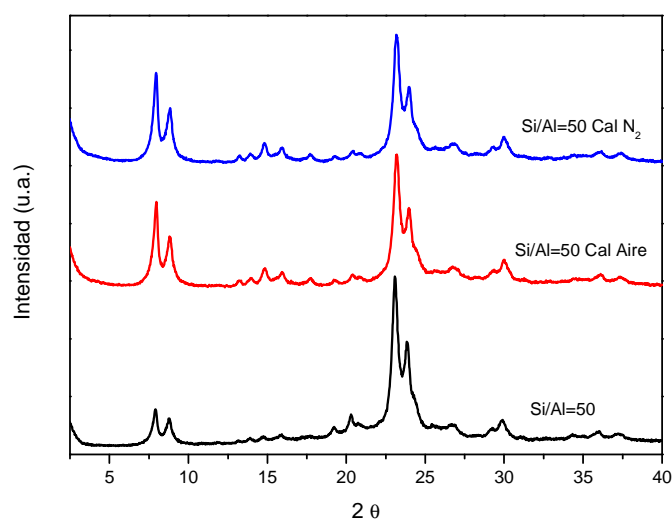
la última señal correspondería a la condensación de silanoles. El espectro TG nos sirve para saber la cantidad de orgánico que contiene nuestra muestra y, en el caso de muestras calcinadas (b), si queda algo de orgánico tras el proceso de calcinación. En el espectro de TG de la gráfica (a) de la figura 4.6 se observa una disminución de peso progresiva entre 200°C y 550°C correspondiente a la combustión del surfactante. Por lo que respecta al espectro (b) la pérdida de peso se debe únicamente al agua adsorbida.



**Figura 4.6.** Diagrama de TG y DTA de la muestra Si/Al=50 “as-prepared” (a) y calcinada (b).

En la Figura 4.7 se muestran tres difractogramas de RX de la muestra Si/Al=50. El primero de ellos pertenece a la muestra fresca mientras que los otros dos pertenecen a la calcinación de dicha muestra pero utilizando atmósferas diferentes.

Tras los procesos de calcinación, tanto en condiciones normales (aire) como en condiciones suaves (aire + N<sub>2</sub>), no existe ninguna diferencia entre los espectros de RX de las dos muestras calcinadas por lo que podemos asegurar que los cristales ofrecen una buena estabilidad frente a las altas temperaturas.



**Figura 4.7.** Difractogramas de RX de la muestra Si/Al=50 y calcinada en condiciones de Aire y Nitrógeno.

- **Análisis químico y elemental:** En la Tabla 4.2 se presentan las relaciones del Si y Na con el Al tanto en el gel de síntesis como en el sólido ya calcinado. La relación de Si/Al disminuye en el sólido con respecto al gel lo que es indicativo de que el grado de incorporación del aluminio es mayor que el del silicio.

Otro aspecto muy importante a resaltar que se presenta en la tabla es la relación C/N determinada por análisis elemental. Estas relaciones son indicativas de que la molécula orgánica es estable durante el proceso de síntesis.

ZSM-5 Cal	Si/Al (gel)	Na/Al (gel)	Si/Al (sólido)	Na/Al (sólido)	C/N	TG
Na-Si/Al=50	50	30	40	0.106	19.26	-32%
Si/Al=20	20	-	14.26	-	18.41	-43%
Si/Al=50	50	-	38.24	-	20.36	-32%
Si/Al=100	100	-	81.06	-	20.24	-54%
Si/Al=Inf.	∞	-	-	-	20.74	-37%
Si/Ti=50	50	-	53.9 (Si/Ti)	-	16.29	-19%
CBV3020	-	-	15	-	-	-

**Tabla 4.2.** Composición química de los geles y sólidos de las zeolitas MFI.

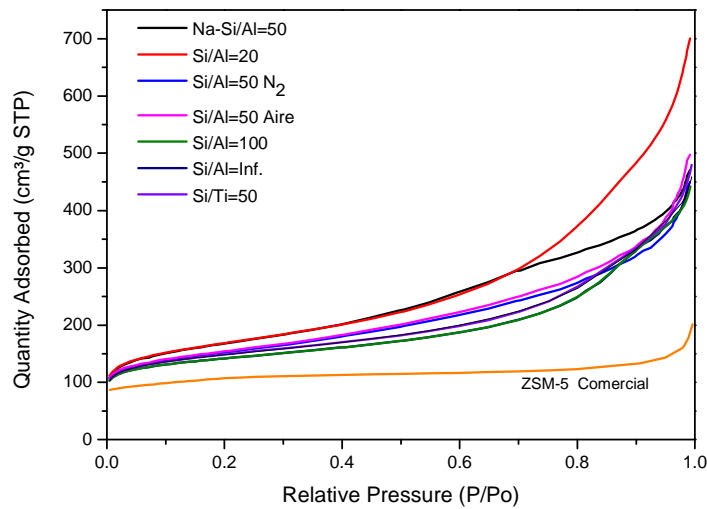
- **Propiedades texturales:** en la Tabla 4.3 se han expuesto todas las zeolitas preparadas con la misma estructura además de la zeolita CBV3020 que nos servirá de referencia. En primer lugar destacar que, a excepción de la zeolita pura sílice, todas tienen áreas superiores a los  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  lo que nos sugiere una mejor difusión de los reactivos a través de los poros de las zeolitas comparadas con la comercial que solo posee un área de  $380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

ZSM-5 Cal	Área ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
Na-Si/Al=50	574.224	0.728	0.092
Si/Al=20	576.479	1.061	0.096
Si/Al=50 Aire	522.949	0.769	0.077
Si/Al=50 $\text{N}_2$	515.303	0.696	0.085
Si/Al=100	505.123	0.710	0.101
Si/Al=Inf.	475.574	0.683	0.110
Si/Ti=50	506.385	0.742	0.110
CBV3020	380	0.286	0.159

**Tabla 4.3.** Propiedades texturales de las diferentes zeolitas ZSM-5 sintetizadas en el presente trabajo.

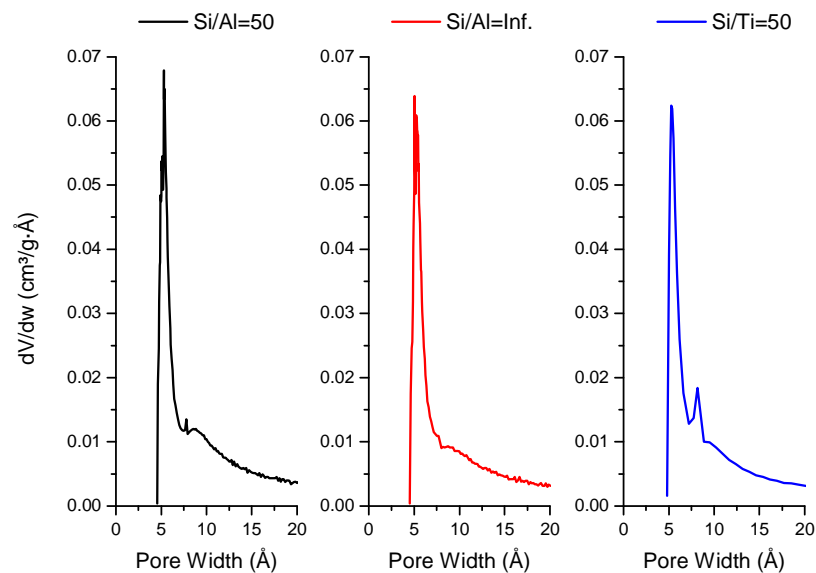
Todas las muestras preparadas en este trabajo presentan  $V_{\text{micro}}$  inferiores al de la CBV3020. La disminución del volumen de microporo puede estar relacionada con el aumento de su superficie externa como consecuencia de la disminución del tamaño de cristal.

En la Figura 4.8 se presentan las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  de todas las muestras de zeolita ZSM-5 calcinadas. En primer lugar, podemos apreciar como a  $P/P_0=0.25$ , que es el punto que se utiliza para medir el área, las isotermas son prácticamente iguales. En segundo lugar, también se observa un aumento progresivo en la cantidad de  $\text{N}_2$  adsorbido al aumentar  $P/P_0$ , lo que indica el carácter mesoproso de estos materiales. En el caso de las muestras ZSM-5 de relación Si/Al=20 calcinadas con y sin nitrógeno observamos que ambas isotermas son similares, indicativo de que el procedimiento de calcinación no afecta a la estabilidad del material final como ya se había indicado antes en el apartado de estabilidad térmica.



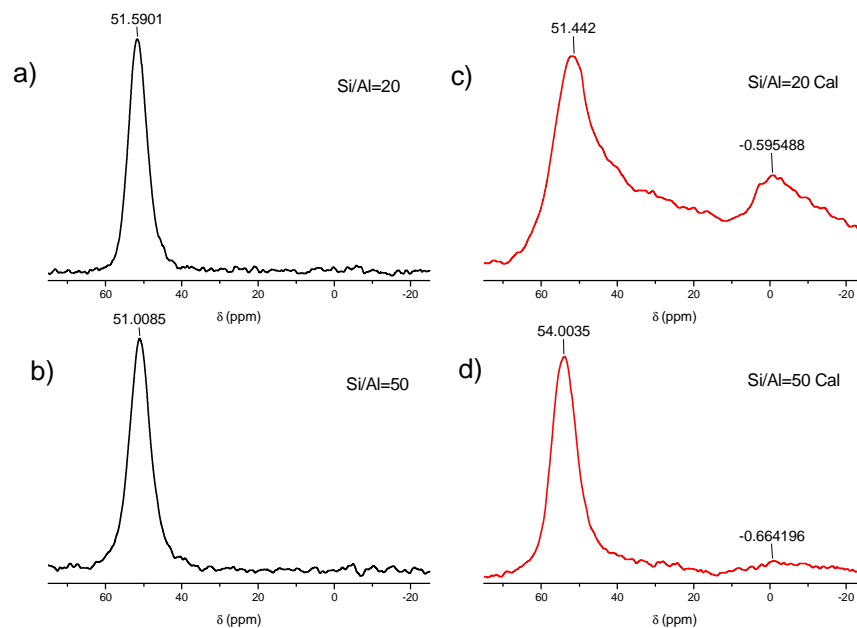
**Figura 4.8.** Isotherma de adsorción de  $N_2$ .

Mediante la adsorción de argón se ha determinado la distribución de poro de los materiales ZSM-5 de relación  $Si/Al=20$ ,  $Si/Al=\infty$  y  $Si/Ti=50$ . En todos los casos se ha obtenido la misma distribución de microporo con un tamaño aproximado de  $5.3\text{\AA}$  como se puede apreciar en la Figura 4.9.



**Figura 4.9.** Distribución de tamaño de poro medido en Ar.

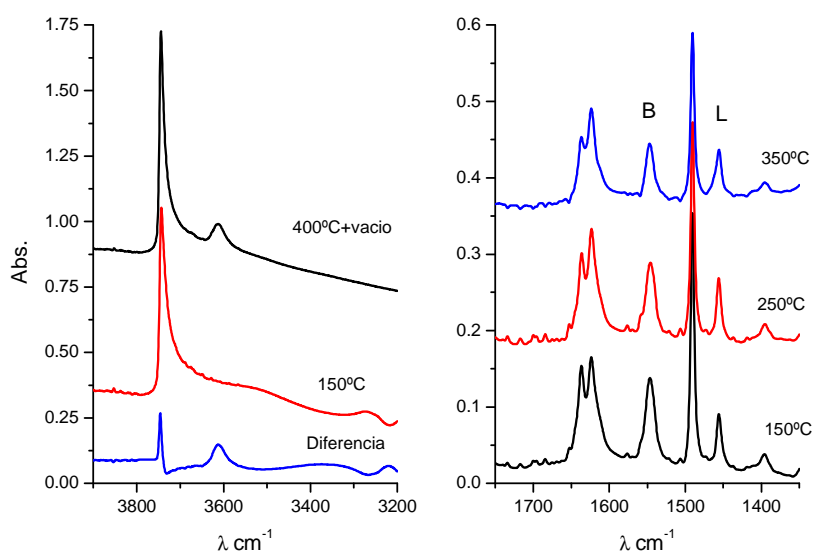
- **Estabilidad del aluminio:** Utilizando la técnica de RMN de aluminio se ha determinado la coordinación de las especies de aluminio, antes y después de la calcinación, en las muestras ZSM-5 (Si/Al=50) y (Si/Al=20). A partir de la Figura 4.10 (a y b) podemos decir que, en ambas zeolitas, todo el aluminio se incorpora en la red silicea en forma de coordinación tetraédrica, pues se observa la aparición de una banda muy intensa a 50 ppm aproximadamente. Pero, tras la calcinación, solo a relaciones altas de Si/Al, el aluminio puede permanecer mayoritariamente en red (Figura 4.10 d). A mayor contenido de aluminio, éste tiende a salir y por tanto se observa la aparición de una banda a  $\approx 0$  ppm que está relacionada con la coordinación octaédrica del aluminio extrared.



**Figura 4.10.** Espectros de Al-MAS-RMN.

- **Propiedades ácidas:** Las propiedades ácidas de los materiales se han caracterizado mediante adsorción y posterior desorción de piridina a distintas temperaturas estudiado por medio de espectroscopia IR. En la parte derecha de la figura se encuentran las bandas a 1545 y 1455  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los centros B (Brönsted) y L (Lewis) respectivamente. Los centros Brönsted están provocados por el

aluminio en coordinación tetraédrica mientras que los centros Lewis están provocados por el aluminio extrared en coordinación octaédrica. Al aumentar la temperatura a 250°C y 350°C se observa que la intensidad de estas bandas disminuye progresivamente, lo que indica que la piridina deja de interactuar con los centros ácidos por lo que estos tienen una fuerza ácida media.



**Figura 4.11.** Espectro de IR de la muestra Si/Al=50.

En la zona de tensión de los enlaces OH de la Figura 4.11 se puede ver una banda muy intensa en torno a  $3740\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración del enlace Si-O de los grupos silanoles, la banda es muy intensa debida a que estos materiales presentan una gran área superficial<sup>[39, 40]</sup>. Alrededor de 3625 aparece una banda asignada a los grupos hidroxilos de los centros ácidos. Ésta banda desaparece a 150°C por la adsorción de la molécula de piridina y formación del ión piridinio.

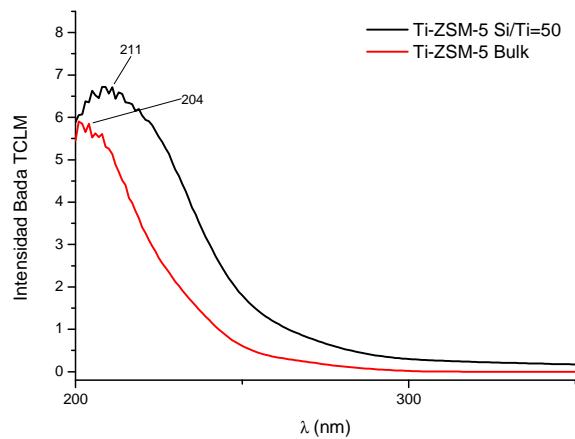
En la Tabla 4.4 se muestran las propiedades ácidas determinadas mediante la adsorción y desorción de piridina.

ZSM-5 Cal	Si/Al	Acidez Brönsted (u.a.)			Acidez Lewis (u.a.)		
		150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
Na-Si/Al=50	40	0.078	0.095	0.063	0.061	0.087	0.102
Si/Al=20	14.3	0.102	0.076	0.044	0.228	0.191	0.124
Si/Al=50	38.2	0.104	0.090	0.070	0.064	0.076	0.059
Si/Al=100	81.1	0.057	0.049	0.029	0.038	0.032	0.041
CBV3020	15	0.240	0.183	0.150	0.108	0.087	0.082

**Tabla 4.4.** Valores de acidez Brönsted y Lewis.

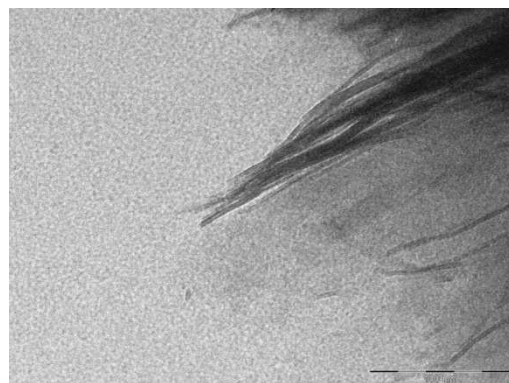
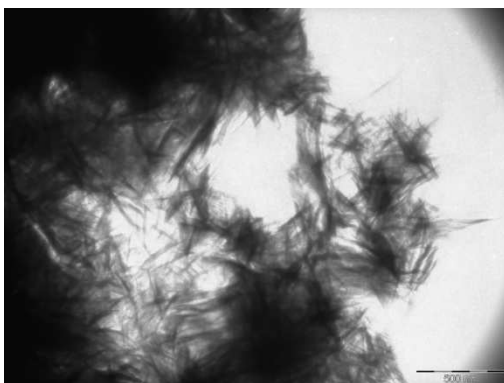
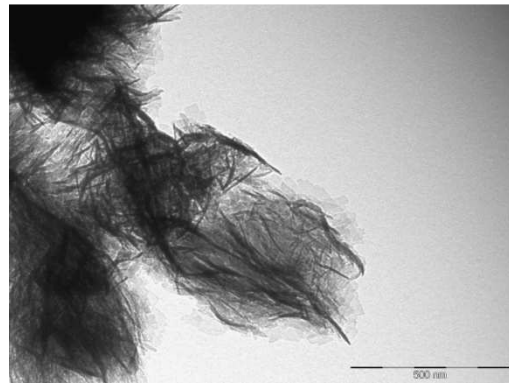
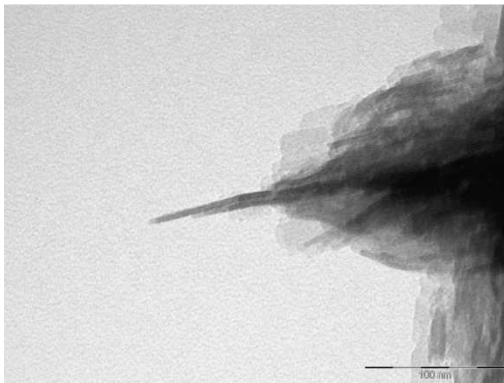
Como se puede ver en la tabla, los valores de acidez Brönsted de todas las muestras preparadas son inferiores a los de la zeolita CBV3020 de relación 15. La muestra Si/Al=50 presenta una acidez Brönsted ligeramente superior a la de la muestra Si/Al=20 y una acidez Lewis menor que ésta. En la muestra de Si/Al=20, durante el proceso de calcinación, la mayor parte del aluminio sale de la red (ver apartado de estabilización del aluminio), lo que implica la disminución de centros Brönsted y aumento de los Lewis.

- **Estudio Ti-ZSM-5:** Para la determinación de la incorporación del Ti en red en la muestra ZSM-5 Si/Ti=50 se realizó un espectro de UV-vis<sup>[41]</sup>. La banda transición de carga ligando-metal que se muestra en la tiene un máximo a aproximadamente 209 cm<sup>-1</sup> lo que significa que el aluminio está en coordinación tetraédrica, es decir, está en red. Este espectro fue tomado con la muestra ya calcinada por lo que podemos asegurar que el Ti resiste al tratamiento de calcinación al igual que se ha observado en la Ti-ZSM-5 bulk.



**Figura 4.12.** Banda de transferencia de carga Metal-Ligando en el espectro UV-Vis.

- **Caracterización morfológica:** Para ello se recurrió al uso de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) donde se tomaron las fotografías expuestas a continuación. En las imágenes se exponen sólo las fotografías realizadas sobre la muestra ZSM-5 (Si/Al=50) pues se observó que todas ellas tenían las mismas características, materiales unilaminares. En las fotos se observa cómo se forman filamentos unilaminares ó multilaminares que posteriormente se agregan entre sí.

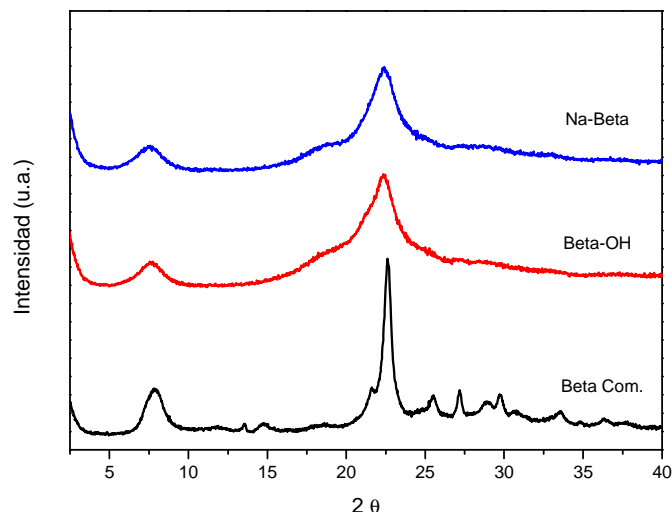




### 4.3. Zeolita Beta.

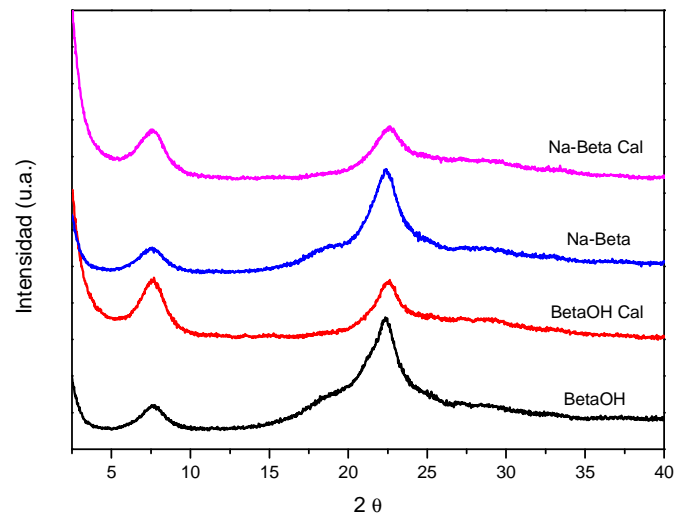
La zeolita Beta se ha sintetizado utilizando  $N_4$ -phe como agente estructurante tanto en su forma de halogenuro como en la forma OH, siendo esta última la utilizada en la síntesis donde se quiere evitar la adición de cationes alcalinos al medio de síntesis (ver procedimiento de síntesis en los apartados 3.5.1 y 3.5.2). De esta forma se han obtenido dos muestras de zeolita beta, la Na-Beta y la Beta-OH, que han sido caracterizadas en paralelo para ver si hay diferencias estructurales, texturales y ácidas entre ellas, por efecto de la incorporación de sodio al gel de síntesis.

- **Difracción de RX:** En la Figura 4.13 se representan los difractogramas de las zeolitas preparadas en los apartados 3.5.1 y 3.5.2, así como también una zeolita Beta comercial (CP811) de relación Si/Al=13. El difractograma de RX de la zeolita Beta presenta dos picos característicos a  $2\theta=7.7$  y  $22.4$  lo que hace más fácil su identificación. Los sólidos obtenidos muestran unos picos más anchos que los de la Beta comercial lo que indica que el tamaño de cristal es muy pequeño<sup>[42, 43]</sup>.



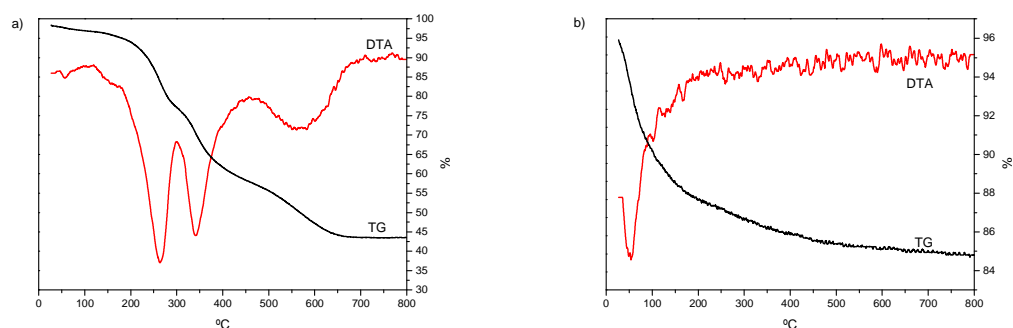
**Figura 4.13.** DRX zeolita Beta comercial, Beta con Na y Beta sin Na.

- **Estabilidad térmica:** Para eliminar el surfactante del sólido zeolítico se procedió a su calcinación tal y como se explica en el apartado 3.5.1. En la Figura 4.14 se muestra una comparación de los materiales calcinados y sin calcinar. Los primeros tienen intensidades de las señales ligeramente diferentes a los de los materiales sin calcinar, de manera que las intensidades de las señales a  $7.7\text{\AA}$  aumentan mientras que las señales a  $22.4\text{\AA}$  disminuyen..



**Figura 4.14.** Comparación de las zeolitas betas calcinadas y sin calcinas.

La calcinación, tal y como se describe en el apartado 3.5.1, se llevó a cabo en un horno de flujo bajo atmósfera de aire. La eliminación de todo el material orgánico se verificó por TG y DTA.



**Figura 4.15.** TG y DTA de la zeolita Na-Beta antes (a) y después (b) de calcinar.

En el espectro (a) se observa una gran pérdida de peso entre los 200 y 550°C debido a la combustión de la parte orgánica de la muestra. Al igual que en los espectros de DTA discutidos para la ZSM-5 podríamos destacar 3 tipos de señales que son: pérdida de agua, combustión de la materia orgánica y condensación de Silanoles. Con el TG de la figura 4.15 (b) se confirmó la calcinación completa del material.

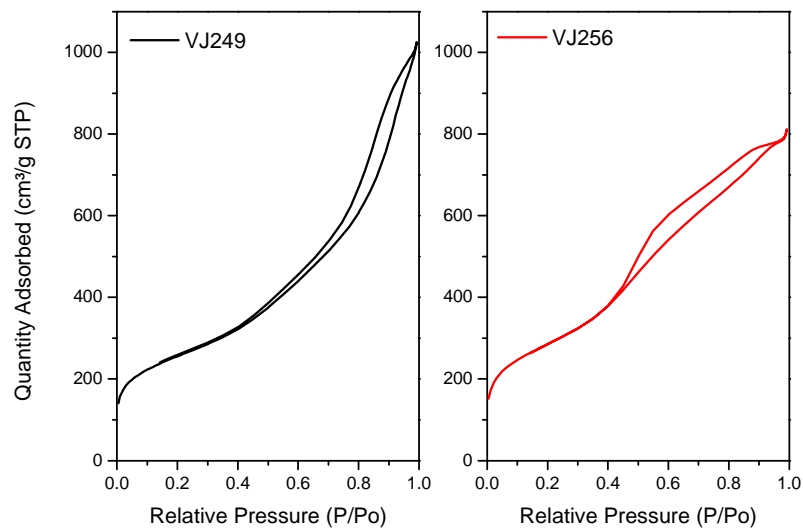
- **Análisis de químico y propiedades texturales:** En la Tabla 4.5 se muestran tanto las características texturales como sus composiciones químicas. Como se puede apreciar en la tabla, la zeolita sintetizada con el surfactante intercambiado favorece una mayor incorporación de sílice desde el gel al sólido final (Si/Al=12.8) que en la muestra preparada con Na (Si/Al=9.5). Además es importante destacar que la muestra sintetizada con sodio en el gel, no incorpora dicho catión a su estructura. Como se puede ver en la tabla la relación de Na/Al en el sólido es de 0.006.

Beta Cal	Si/Al (gel)	Na/Al (gel)	Si/Al (sólido)	Na/Al (sólido)	C/N	TG	Área (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
Beta-OH	15	-	12.851	-	17	-54%	931.186	1.285	0.079
Na-Beta	15	6.67	9.51	0.006	17	-45%	1014.606	1.256	0.056
CP811	-	-	13	-	-	-	587	0.862	0.184

**Tabla 4.5.** Composición de las diferentes muestras de Beta calcinada.

Con lo que respecta a la estabilidad del surfactante se ha observado que es estable en las condiciones de síntesis estudiadas, pues la relación C/N se mantiene estable (C/N = 17).

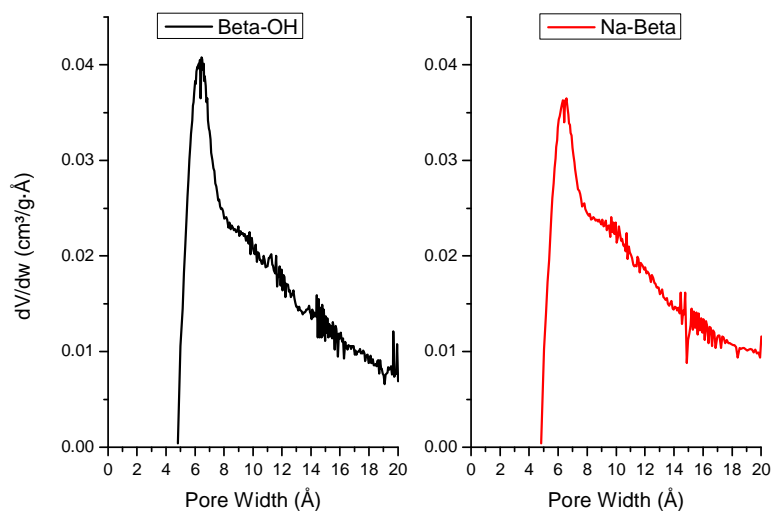
Atendiendo a las propiedades texturales, los dos materiales tienen unas elevadas áreas superficiales así como también elevados volúmenes totales en comparación con la zeolita CP811. Los volúmenes totales son tan grandes debido a la mesoporosidad intercrystalina que ofrecen los materiales. A continuación se han representado las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno (Tabla 4.5).



**Figura 4.16.** Isotherma de adsorción de nitrógeno.

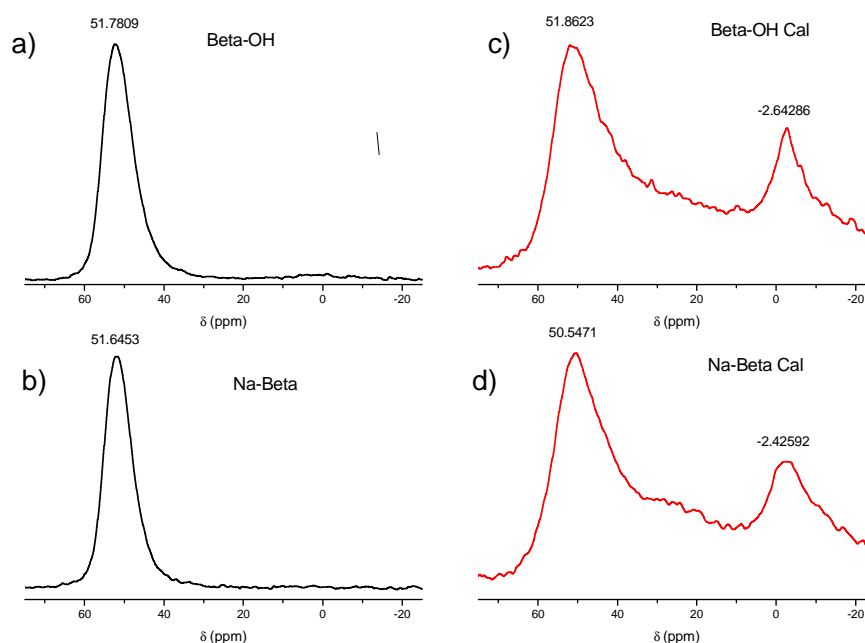
En las dos isothermas se observa cómo, hasta una  $P/P_0$  de 0.40 aproximadamente, las cantidades de  $N_2$  adsorbidas son muy similares, mientras que a partir de este punto empieza un crecimiento acusado de la adsorción de dicho gas. Tal fenómeno se explica por la gran cantidad de mesoporo.

En la figura 4.17 se muestra la distribución de tamaño de poro, tanto en una muestra como en la otra el diámetro de poro es de  $7\text{\AA}$  lo que coincide con lo esperado para la zeolita Beta estándar.



**Figura 4.17.** Distribución del diámetro de poro.

- **Estabilidad del Aluminio:** A Continuación se muestra una figura donde se comparan los RMN de aluminio. En las dos muestras “as-prepared” (a y b) el aluminio está totalmente en coordinación tetraédrica mostrando una única señal a  $\approx 50$  ppm pero cuando se somete al proceso de calcinación, una gran cantidad de éste se sale de la red mostrando señales a 0 y 25 ppm, correspondientes al aluminio extrared en coordinación octaédrica y pentaédrica respectivamente.



**Figura 4.18.** Espectro comparativo entre los dos tipos de zeolita beta y sus respectivas muestras calcinadas.

- **Propiedades ácidas:** Las propiedades ácidas de los materiales se han caracterizado, mediante adsorción y posterior desorción de piridina a distintas temperaturas, por medio de espectroscopia IR. Atendiendo a la acidez de la Beta, se registró el espectro de IR a las temperaturas de 250°C, 350°C y 400°C para poder compararla con la beta CP811. El problema principal que presenta una zeolita con tanto aluminio extrared es que su acidez de Brønsted desciende bruscamente a

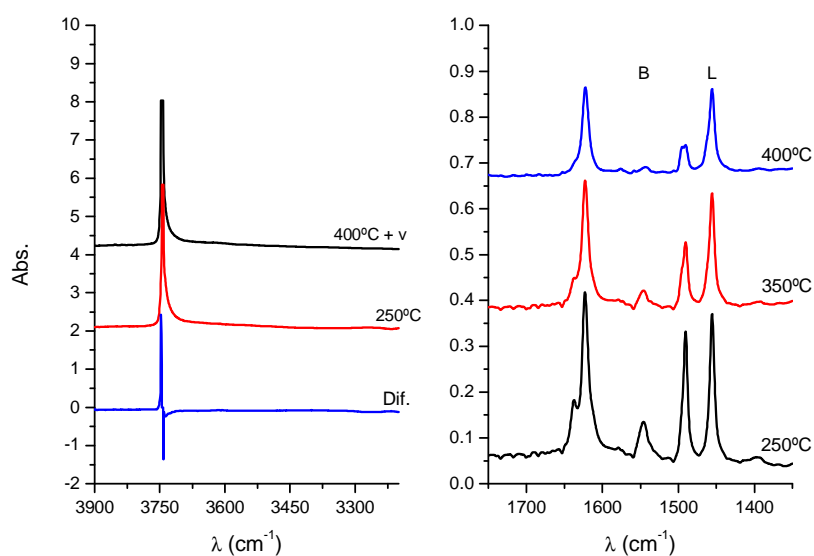
medida que aumentamos la temperatura, tal y como podemos comprobar en la Tabla 4.6.

BetaCal	Si/Al	Acidez Brönsted (u.a.)			Acidez Lewis (u.a.)		
		250°C	350°C	400°C	250°C	350°C	400°C
Beta-OH	12.9	0.084	0.044	0.027	0.298	0.223	0.198
Na-Beta	9.5	0.072	0.034	0.012	0.301	0.242	0.174
CP811	13.0	0.180	0.123	0.070	0.375	0.370	0.251

**Tabla 4.6.** Valores de acidez Brönsted y Lewis de la zeolita beta.

Comparando la acidez Brönsted de la Beta-OH y la CP811, que son las que poseen la misma cantidad de aluminio, vemos como el primer material muestra menos de la mitad de acidez que la zeolita CP811. Las diferencias de acidez entre los dos materiales se ven cada vez más acusadas a medida que aumentamos la temperatura.

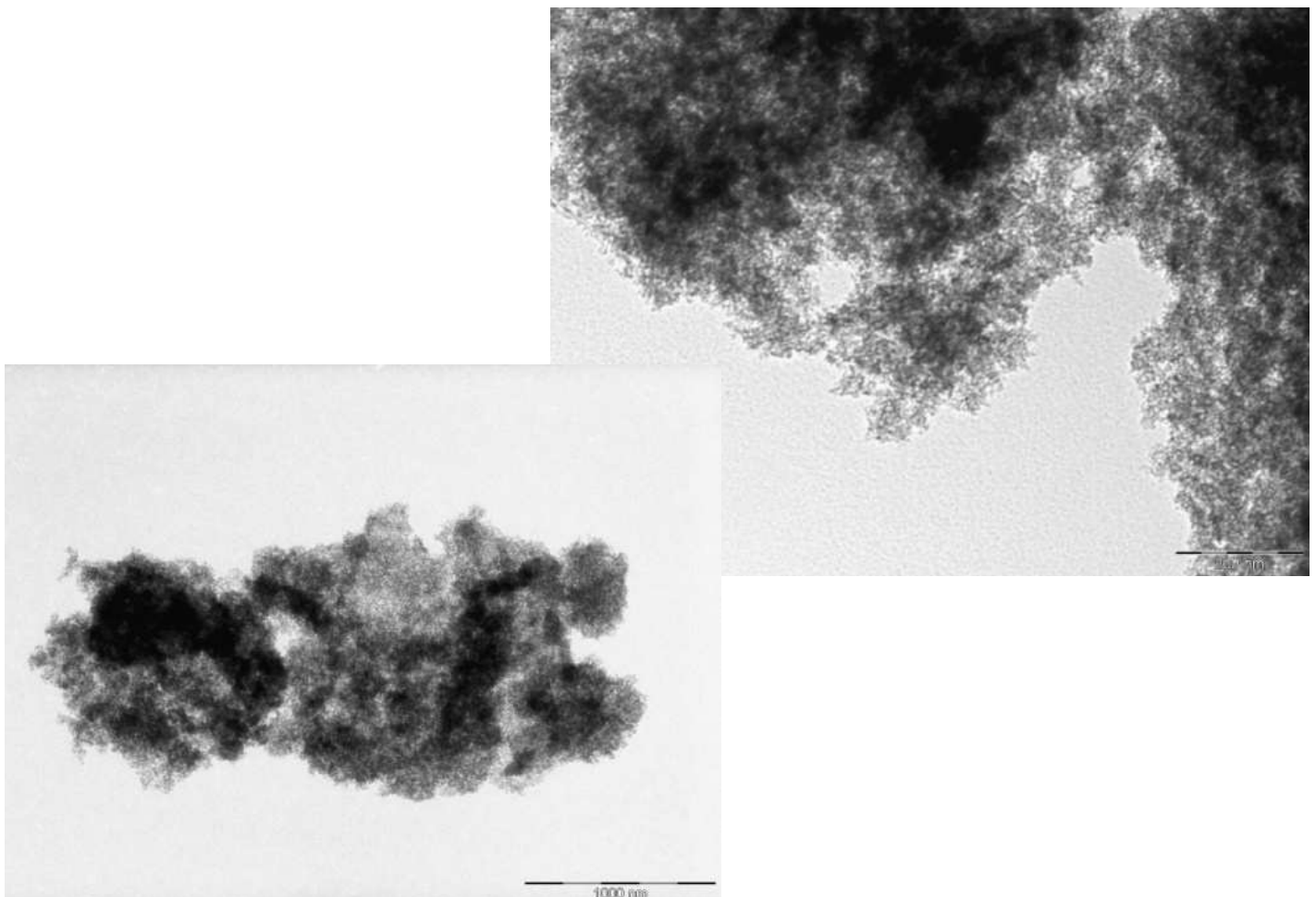
Aunque la acidez Lewis sigue siendo más baja en las muestras sintetizadas en el trabajo que en la comercial, si se aprecia un gran incremento respecto a otros materiales sintetizados en este trabajo, a excepción de la zeolita ZSM-5 de relación Si/Al = 20. Tal acidez Lewis se debe al aluminio extrared que provocado, como ya se ha visto en los RMN de Al, por la calcinación del material.



**Figura 4.19.** Espectro de IR de la muestra Na-Beta Cal.

Como se puede apreciar en las señales de los centros Brønsted ( $1545\text{ cm}^{-1}$ ) la zeolita tiene una fuerza ácida media ya que a medida que aumentamos la temperatura el descenso en la intensidad de las señales es muy acusado. Si nos fijamos en el espectro de vibración de los OH se puede apreciar que la señal a  $3740\text{ cm}^{-1}$  es muy intensa, lo que implica un gran número de silanoles, mientras que la señal asociada a los centros ácidos situada a  $3625\text{ cm}^{-1}$  es casi inexistente.

- **Caracterización morfológica:** Gracias al empleo del TEM se pudo fotografiar y analizar cualitativamente la morfología real del material. En este material no se ha conseguido un material laminar como en el caso anterior de la ZSM-5 pero lo realmente importante es haberlo obtenido con una elevada área superficial y por lo tanto con un mayor número de centros accesibles que es el objetivo principal de este trabajo. Las siguientes fotografías muestran a la Na-Beta (fotografía situada en la parte superior derecha) y a la Beta-OH (fotografía situada en la parte inferior izquierda).

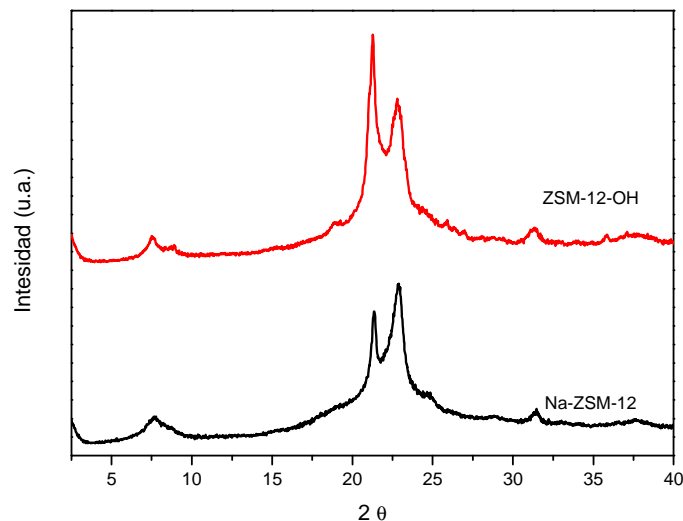


#### 4.4. Zeolita ZSM-12.

La zeolita ZSM-12 se sintetizó usando el mismo surfactante que en el caso de la zeolita Beta pero, para la síntesis de este material se llevaron los geles a condiciones más diluidas, de relaciones  $H_2O/Si=35$  pasamos a relaciones  $H_2O/Si=60$  y además, el contenido en Al se disminuyó hasta  $Si/Al=50$  frente a  $Si/Al=15$  de la Beta.

Para el estudio de la zeolita ZSM-12 se sintetizaron 2 sólidos con la misma relación  $Si/Al=50$  pero, al igual que en el estudio de la beta, un gel de síntesis contendrá cationes  $Na^+$  (Na-ZSM-12) mientras que el otro se realizará en ausencia de éstos (ZSM-12-OH).

- **Difracción de Rayos X:** El material obtenido en esta síntesis se identificó como ZSM-12 mediante la realización del espectro de difracción de Rayos X. Como se puede apreciar en la Figura 4.20, no hay ninguna diferencia relevante entre los dos difractogramas.

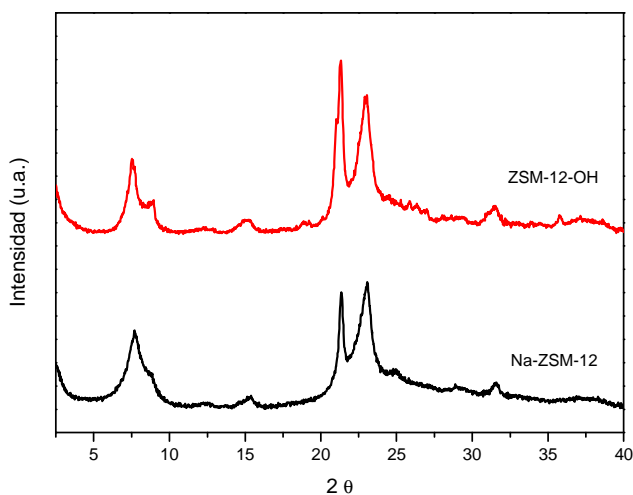


**Figura 4.20.** DRX de las zeolitas ZSM-12 “as-prepared”.

- **Estabilidad térmica:** Después de calcar la muestra según se especifica en la sección 3.5.1, se caracterizó la fase cristalina por difracción de Rayos X en donde se comprobó que la estructura era estable. Al calcar las muestras, se eliminó todo el contenido en orgánico y se verificó por análisis termogravimétrico y por termoanálisis



diferencial. Los difractogramas de las muestras calcinadas se presentan en la Figura 4.21.



**Figura 4.21.** DRX de las muestras ZSM-12 calcinadas.

Los espectros de TG y DTA obtenidos para las zeolitas ZSM-12 y sus correspondientes calcinadas son exactamente iguales a los expuestos en la figura 4.15 del apartado de caracterización de la Beta.

- **Análisis químico y textural:** Las muestras calcinadas fueron sometidas por una parte a una caracterización textural para determinar el área del material, la distribución de poro y los volúmenes totales y de microporo. Por otra parte se disgregaron y se analizaron mediante ICP para obtener su composición exacta. Todos estos datos, junto a los de análisis elemental de la materia orgánica se reflejan en la siguiente Tabla 4.7.

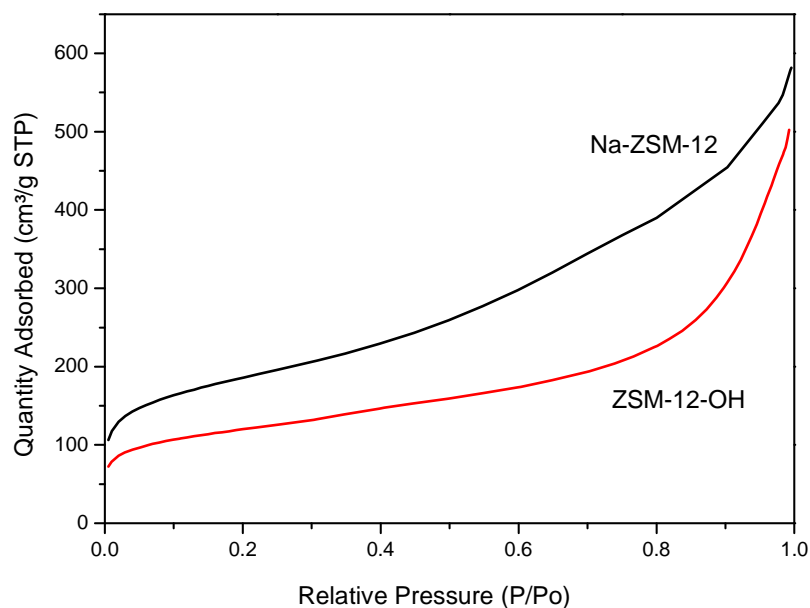
ZSM-12	Si/Al (gel)	Na/Al (gel)	Si/Al (sólido)	Na/Al (sólido)	C/N	TG	Área (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
Na-ZSM-12	50	23	30.58	0.033	17	-45%	652.072	0.900	0.068
ZSM-12-OH	50	-	41.47	-	21	-56%	413.172	0.777	0.089

**Tabla 4.7.** Contenido de los diferentes elementos en las muestras.

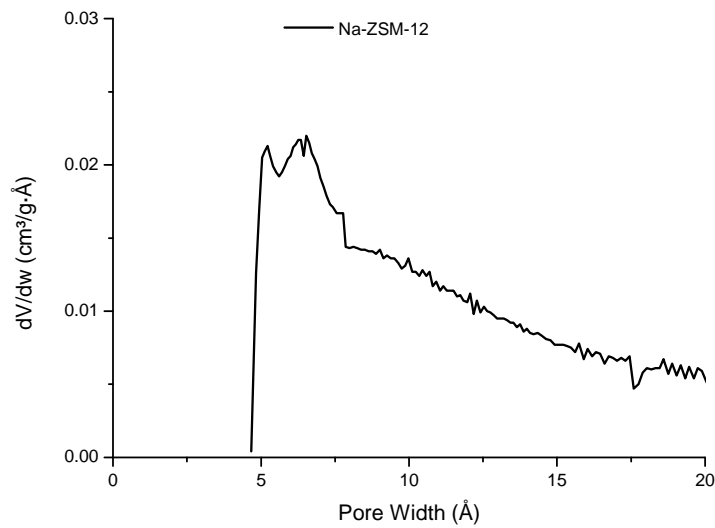
Las dos muestras de ZSM-12 preparadas con el mismo contenido de Al presentan diferente relación Si/Al en el sólido obtenido. Al igual que en el caso de la beta, la muestra preparada en ausencia de NA favorece la incorporación de Si a la estructura. Es de destacar también que tras el proceso de síntesis el Na no se incorpora apenas en la estructura todo y que la relación inicial de Na/Al era igual a 23.

Por lo que respecta a las propiedades texturales, la Na-ZSM-12 es la zeolita que presenta mayor área así como también un mayor volumen total pero es la ZSM-12-OH la que tiene un mayor microporo.

En la Figura 4.22 se representan las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de las diferentes muestras de ZSM-12 previamente calcinadas. Como ya hemos visto en la tabla anterior, la Na-ZSM-12 presenta una mayor área superficial que la ZSM-12-OH y así lo indica su isoterma. La distribución de diámetro de poro, Figura 4.23, abarca desde los 5 Å a los 7 Å.

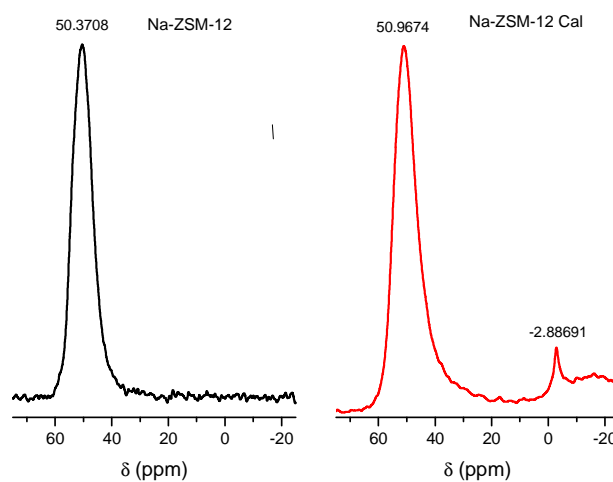


**Figura 4.22.** Representación de la isoterma de adsorción de las tres muestras.



**Figura 4.23.** Distribución de tamaño de poro.

- **Estabilidad del Aluminio:** Si analizamos los espectros de Al de MAS-NMR que se muestran en la Figura 4.24 podemos decir que el aluminio se encuentra totalmente incorporado en la red mostrando una única banda a aproximadamente 50 ppm lo cual indica una coordinación tetraédrica con su entorno, es decir, se encuentra dentro de la red. Tras el proceso de calcinación se puede ver que solo una pequeña parte del aluminio sale de la red dando lugar a una señal alrededor de -3 ppm.



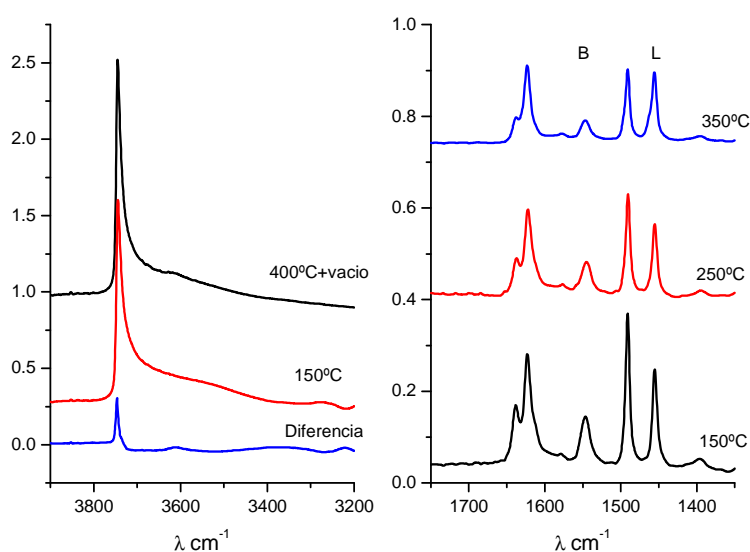
**Figura 4.24.** Espectros Al-MAS-NMR de la Na-ZSM-12 calcinada y sin calcinar.

- **Propiedades ácidas:** Las propiedades ácidas de los materiales, se han caracterizado mediante adsorción y posterior desorción de piridina a distintas temperaturas, estudiadas por medio de espectroscopia IR. En la parte derecha de la figura se encuentran las bandas a 1545 y 1455  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los centros B (Brönsted ) y L (Lewis) respectivamente. En la Tabla 4.8 se muestran los valores medidos de acidez tanto de los centros Brönsted como de los centros Lewis.

ZSM-12 Cal	Si/Al	Acidez Brönsted (u.a.)			Acidez Lewis (u.a.)		
		150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
Na-ZSM-12	30.6	0.084	0.053	0.033	0.173	0.126	0.123
ZSM-12-OH	41.5	0.035	0.022	0.010	0.062	0.048	0.062

**Tabla 4.8.** Valores de acidez Brönsted y Lewis de las zeolitas ZSM-12.

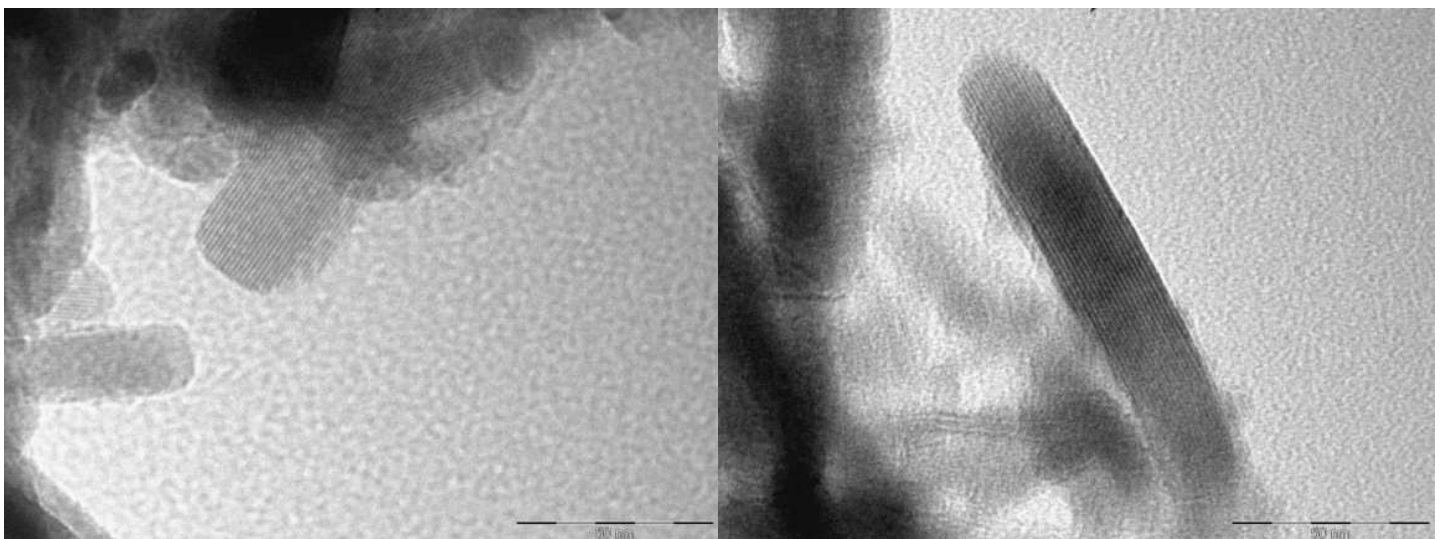
Aunque no tenemos una ZSM-12 de referencia como por ejemplo la CBV3020, en el caso de la ZSM-5, o la CP811, en el caso de la Beta, si podemos establecer diferencias entre ambos materiales. La zeolita ZSM-12 presenta menor acidez que su homóloga sódica tanto en acidez Brönsted como en acidez Lewis.



**Figura 4.25.** Espectro IR de la muestra Na-ZSM-12.

Como en todos los materiales que hemos sintetizado, aparece una banda muy intensa a  $3745\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos silanoles. Su intensidad es significativa de una gran superficie. Por lo que respecta a los picos correspondientes a los centros ácidos Brönsted ( $1545\text{ cm}^{-1}$ ) se observa como disminuyen al aumentar la temperatura mientras que los centros ácidos Lewis ( $1455\text{ cm}^{-1}$ ) no se ven prácticamente alterados.

- **Caracterización morfológica:** Con el microscopio electrónico de transmisión (TEM) se pudieron tomar una serie de imágenes que nos confirmaron, tal y como se aprecia en las imágenes, que el material obtenido era multilaminar. En la fotografía superior izquierda se ve una aglomeración general de las láminas entre sí, mientras que, tanto en la fotografía superior derecha como en la fotografía inferior, se pueden apreciar la disposición de las láminas en la estructura.



## 5. Conclusiones

Recientemente, se ha puesto de manifiesto la necesidad de desarrollar un procedimiento alternativo de síntesis que permita la obtención de zeolitas, de manera eficiente y reproducible, que no presente restricciones estéricas y difusionales y, por tanto, con centros activos más accesibles a reaccionantes voluminosos y que tengan una probada actividad catalítica con dichos sustratos.

La síntesis y utilización de surfactantes bifuncionales ha permitido sintetizar una serie de materiales zeolíticos con una superficie específica muy grande lo que, a priori, confiere a estos materiales una mejor difusión de los reactivos a través de su estructura y, por lo tanto, una mayor accesibilidad a los poros.

Con los nuevos materiales se debe tener en cuenta que los centros ácidos están más cerca de la superficie y por lo tanto los sólidos con un alto contenido en Al verán como parte de éste se sale de la red tras los procesos de calcinación. Esto provoca que la acidez de estos materiales con alta área superficial sea inferior comparada con la de sus homólogos de tamaño de cristales mayores y por lo tanto tener alguna influencia negativo por lo que a reactividad se refiere

Por último, la concepción de otra manera de sintetizar sólidos catalíticamente activos con altas áreas superficiales abre las puertas a una nueva generación de catalizadores zeolíticos.

## 6. Bibliografía

- [1] A.D, *Journal of Molecular Structure* **1983**, 99, 318.
- [2] Löwenstein, W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral* 1954, 39, 92-96
- [3] H. de St Claire Deville, *Compt. Rend. Séances Acad. Sci.*, 1962, 54, 324.
- [4] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104, 1146.
- [5] J. Weitkamp, L. Puppe, *Catalysis and zeolites : fundamentals and applications*, Springer, New York, **1999**.
- [6] <http://www.iza-online.org/>
- [7] Ch. Baerlocher, L. B. Mc Cusker and D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Ramewor Types*, 6th edition, Elsevier, 2007
- [8] K. R. Franklin, R. P. Townsend, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1988**, 84, 687.
- [9] Oscar Rene Chamberlanin, Avelino Corma; *Eur. Pat. Appl.* (1995), EP 667185 A1 19950816.
- [10] Agaddin Kh. Mamedov; *PCT Int. Appl.* (2012), WO 2012059191 A1 20120510.
- [11] V. J. Inglezakis, *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 281, 68.
- [12] V. c. Sebastián, I. Kumakiri, R. Bredesen, M. Menéndez, *Journal of Membrane Science* **2007**, 292, 92.
- [13] C. Martínez, A. Corma, *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 1558.
- [14] V. Ramamurthy, D. R. Corbin, D. F. Eaton, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1989**, 1213.
- [15] G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1989**, 28, 359.
- [16] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chemical Reviews* **2003**, 103, 663.
- [17] A. Corma, *Journal of Catalysis* **2003**, 216, 298.
- [18] K. Egeblad, C. H. Christensen, M. Kustova, C. H. Christensen, *Chemistry of Materials* **2007**, 20, 946.
- [19] Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko, *Chemical Reviews* **2006**, 106, 896.
- [20] J. S. Beck, C. T. W. Chu, I. D. Johnson, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, *Vol. WO Patent, 91/11390*, **1991**.
- [21] T.-H. Liou, *Chemical Engineering Journal*, 171, 1458.
- [22] G. Madras, B. J. McCoy, *Chemical Engineering Science* **2002**, 57, 3809.
- [23] L. Tosheva, V. P. Valtchev, *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 2494.
- [24] S. M. Solberg, D. Kumar, C. C. Landry, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 24331.
- [25] K. Na, M. Choi, R. Ryoo, *Microporous and Mesoporous Materials*.
- [26] S. Van Donk, A. H. Janssen, J. H. Bitter, K. P. de Jong, *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **2003**, 45(2), 297.
- [27] A. Benhamou, M. Baudu, Z. Derriche, J. P. Basly, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 171, 1001.
- [28] A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Nature* **1998**, 396, 353.
- [29] A. Corma, V. Forn s, J. Martínez-Triguero, S. B. Pergher, *Journal of Catalysis* **1999**, 186, 57.
- [30] A. Corma, U. Diaz, M. E. Domine, V. Forn s, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 2804.
- [31] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2009**, 461, 246.

- [32] K. Na, W. Park, Y. Seo, R. Ryoo, *Chemistry of Materials*, **23**, 1273.
- [33] K. Na, M. Choi, W. Park, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 4169.
- [34] R. Ryoo, M. Choi, K. Na, in *Patent WO2010150996*, Korea, **2010**.
- [35] N. D. Hould, A. Foster, R. F. Lobo, *Microporous and Mesoporous Materials*, **142**, 104.
- [36] D. E. Kuechl, A. I. Benin, L. M. Knight, H. Abrevaya, S. T. Wilson, W. Sinkler, T. M. Mezza, R. R. Willis, *Microporous and Mesoporous Materials*, **127**, 104.
- [37] M. Koizumi, Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward, A. I. Y. Murakami, J. W. Ward, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. Volume 28*, Elsevier, **1986**, pp. xiii.
- [38] G. Peregot, G. Bellussi, C. Corno, M. Taramasso, F. Buonomot, A. Esposito, A. I. Y. Murakami, J. W. Ward, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. Volume 28*, Elsevier, **1986**, pp. 129.
- [39] J. W. Ward, *Journal of Catalysis* **1970**, **18**, 248.
- [40] G. L. Woolery, L. B. Alemany, R. M. Dessau, A. W. Chester, *Zeolites* **1986**, **6**, 14.
- [41] Q. Zhao, X. H. Bao, X. W. Han, X. M. Liu, D. L. Tan, L. W. Lin, X. W. Guo, G. Li, X. S. Wang, *Materials Chemistry and Physics* **2000**, **66**, 41.
- [42] F. Cao, Y. Wu, J. Gu, J. Wang, *Materials Chemistry and Physics*, **130**, 727.
- [43] M. A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, **25**, 59.