



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

**Trabajo Final de Master en Química Sostenible**

## **Síntesis y caracterización de zeolita SSZ-74 sometida a tratamientos hidrotermales**

Presentado por:

Agustín de Arriba Mateos

Dirigido por:

Dra. Susana Valencia Valencia

Julio 2017

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>3</b>
1.1. ZEOLITAS .....	3
1.1.1. <i>Clasificación de las zeolitas</i> .....	3
1.2. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS .....	7
1.2.1. <i>Zeolitas como adsorbentes</i> .....	7
1.2.2. <i>Zeolitas como intercambiadores iónicos</i> .....	8
1.2.3. <i>Zeolitas como catalizadores</i> .....	10
1.3. SÍNTESIS DE ZEOLITAS .....	12
1.3.1. <i>Etapas de cristalización</i> .....	13
1.3.1.1. <i>Etapa de nucleación</i> .....	13
1.3.1.2. <i>Etapa de crecimiento</i> .....	13
1.3.1.3. <i>Terminación</i> .....	14
1.3.2. <i>Agentes directores de la estructura</i> .....	14
1.3.3. <i>Siembra</i> .....	15
1.4. ZEOLITA SSZ-74 .....	16
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>20</b>
3.1. REACTIVOS.....	20
3.2. CONDICIONES DE SÍNTESIS.....	21
3.2.1. <i>Síntesis del agente director de la estructura</i> .....	21
3.2.2. <i>Síntesis de SSZ-74 puramente sílicea</i> .....	21
3.2.3. <i>Síntesis de SSZ-74 en forma de aluminosilicato</i> .....	22
3.3. TRATAMIENTOS HIDROTERMALES .....	23
3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	25
3.4.1. <i>Difracción de rayos X</i> .....	25
3.4.2. <i>Resonancia magnética nuclear</i> .....	25
3.4.3. <i>Análisis elemental</i> .....	27
3.4.4. <i>Análisis térmico</i> .....	27
3.4.5. <i>Análisis químico (ICP)</i> .....	28
3.4.6. <i>Adsorción de N<sub>2</sub> y Ar</i> .....	28
3.4.7. <i>Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)</i> .....	29
3.4.8. <i>Adsorción de CO<sub>2</sub></i> .....	30
<b>4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	<b>31</b>
4.1. ZEOLITA SSZ-74 PURAMENTE SILÍCEA .....	31
4.1.1. <i>Calcinación de la zeolita SSZ-74 puramente sílicea</i> .....	32
4.1.2. <i>Tratamientos hidrotermales de la zeolita SSZ-74 puramente sílicea</i> .....	34
4.1.2.1. <i>Tratamiento a 600°C</i> .....	34
4.1.2.2. <i>Tratamiento a 650°C</i> .....	36
4.1.2.3. <i>Tratamiento a 700°C</i> .....	37
4.1.2.4. <i>Tratamiento a 750°C</i> .....	39
4.1.2.5. <i>Tratamiento a 800°C</i> .....	40
4.1.3. <i>Caracterización de la zeolita SSZ-74 antes y después del tratamiento hidrotermal a 800°C</i> .....	43
4.1.3.1. <i>Microscopía electrónica de barrido (FESEM)</i> .....	43
4.1.3.2. <i>Análisis avanzado por DRX</i> .....	45
4.1.3.3. <i>Estudios de adsorción</i> .....	46
4.2. ZEOLITA SSZ-74 EN FORMA DE ALUMINOSILICATO .....	51
4.2.1. <i>Calcinación de la zeolita SSZ-74 en forma de aluminosilicato</i> .....	58
4.2.2. <i>Tratamiento hidrotermal de la zeolita SSZ-74 en forma de aluminosilicato</i> .....	61
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	<b>64</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>65</b>

# 1. Introducción

## 1.1. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos que contienen canales y cavidades de dimensiones moleculares [1].

Su descubrimiento se debe al químico y mineralogo sueco Axel Fredrick Cronstedt quien, entre los años 1750 y 1756, descubrió un mineral natural en Suecia con la extraña propiedad de desprender agua violentamente al calentarse sin alterarse visiblemente y de volverse a hidratar al enfriarse, pudiendo ser sometido a ciclos de hidratación/deshidratación. El nombre que recibió este mineral fue “zeolita”, que por su significado griego se pueden traducir como “piedra que hierve”.

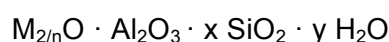
A lo largo de los siguientes siglos se descubrieron unos pocos más de estos materiales, estando hasta el momento su interés limitado al ámbito de la geología.

No fue hasta la década de los años treinta en el siglo XX cuando se descubrió que estos materiales se comportaban además como tamices moleculares, y a partir de ahí el interés en su aplicación industrial aumentó considerablemente, comenzándose a estudiar su síntesis a escala de laboratorio.

Las zeolitas pertenecen al grupo de los tectosilicatos, y están constituidas por una red de tetraedros  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  enlazados entre sí. Esta red tetraédrica adopta distintos tipos de configuraciones que dan lugar a canales y cavidades de tamaño suficientemente grande como para alojar cationes en su interior, compensando así las cargas negativas generadas por los tetraedros de aluminio y moléculas de agua que normalmente están hidratando estos cationes. Por efecto de calentamiento estas moléculas de agua pueden desprenderse, justificando así el comportamiento reportado por Cronstedt.

La presencia de estas cavidades capaces de alojar distintos tipos de adsorbatos, además del agua, es lo que diferencia a las zeolitas de los demás tectosilicatos densos, como por ejemplo los feldespatos [2].

La composición química de las zeolitas se puede describir según la siguiente fórmula general:



Siendo M uno o varios cationes de compensación de carga con valencia “n”. En este caso “x” representa la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dentro de la estructura, y ésta deberá ser siempre igual o mayor que 2, ya que dos átomos de aluminio no pueden estar unidos entre sí a través de un puente de oxígeno (-Al-O-Al-), según la regla de Löwenstein [3].

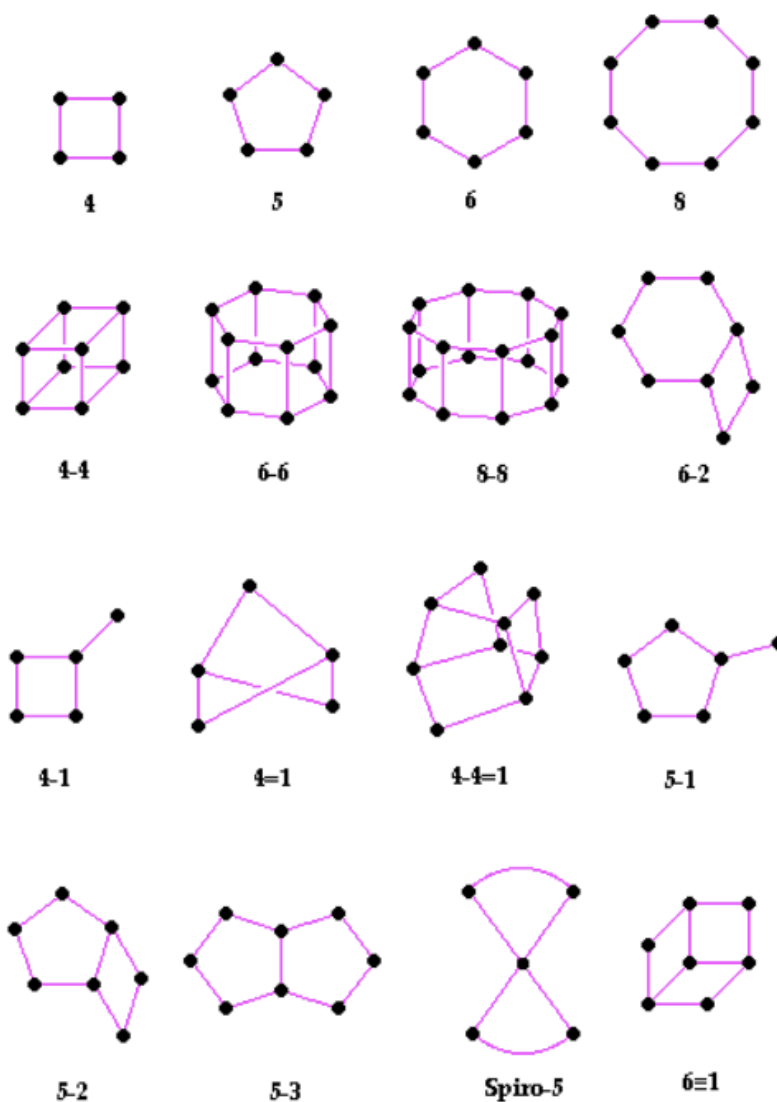
La densidad estructural de los materiales zeolíticos puede definirse como el número de tetraedros por cada  $1000 \text{ \AA}^3$ , siendo solo considerados como “tipo zeolítico” aquellas estructuras con una densidad menor de 21 [1].

### 1.1.1. Clasificación de las zeolitas

Para clasificar todas las estructuras zeolíticas existentes, el organismo encargado para ello, que es la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA), les asigna

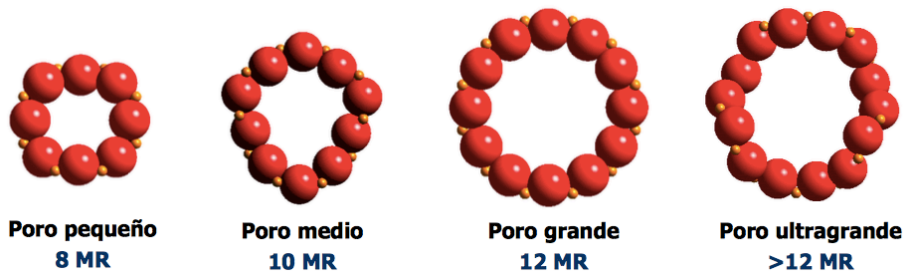
un código de tres letras a cada zeolita cuya estructura es resuelta. Actualmente la cifra de estructuras conocidas está en 232 [4].

La unidad básica primaria para construir este tipo de materiales es siempre un tetraedro  $TO_4$ . La unión de pequeños grupos de tetraedros genera lo que se conoce como unidades de construcción secundarias (Secondary Building Units, SBU [5]), que son anillos de cuatro o seis tetraedros, anillos dobles o estructuras poliédricas. Con distintas agrupaciones de estas SBU se pueden construir todas y cada una de las diferentes estructuras existentes. Las SBU son las que aparecen a continuación:



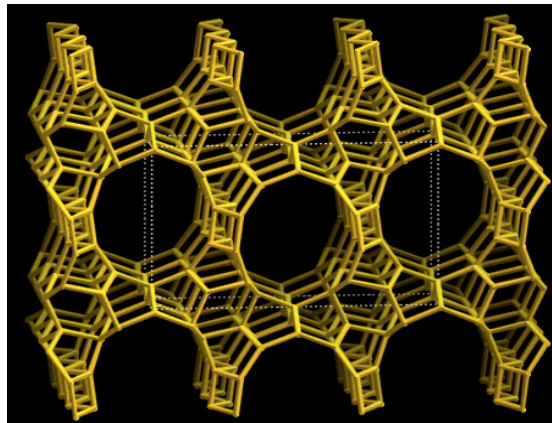
**Imagen 1.1.** Unidades de construcción secundarias

Según las clasificaciones de la IZA, los materiales zeolíticos cuya apertura de poro está delimitada por anillos de 8 tetraedros (T) se denominan de poro pequeño, las de 10T de poro medio, las de 12T de poro grande y las de más de 12T de poro ultragrande.

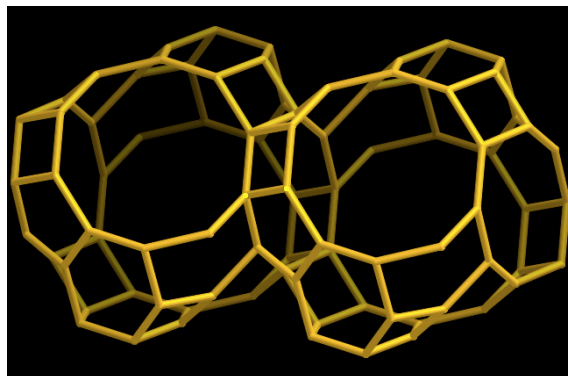


**Imagen 1.2.** Clasificación de zeolitas según su poro

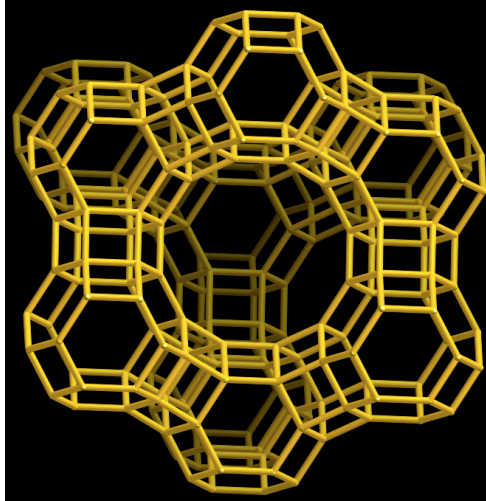
Esta clasificación puede extenderse atendiendo a las características geométricas de las cavidades intracristalinas, ya que estas cavidades están interconectadas de manera que forman morfológicamente túneles que se pueden extender en una, dos o las tres direcciones del espacio. De esta forma podemos clasificar las zeolitas como mono, bi o tridireccionales. Ejemplos de cada una de ellas son los que encontramos a continuación:



**Imagen 1.3.** SSZ-60 (SSY) Unidireccional



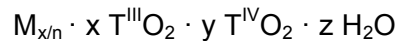
**Imagen 1.4.** CIT-7 (CSV) Bidireccional



**Imagen 1.5.** Faujasita (FAU) Tridireccional

Actualmente se han llegado a sintetizar materiales con la misma estructura que las zeolitas, pero en composición diferente de aluminosilicato, a las que se le ha dado el nombre de zeotipos. Por ejemplo, podemos encontrar dentro de esta definición a diversos silicatos, germanatos, aluminofosfatos (AIPOs), etc. Estos últimos se diferencian de las zeolitas en que no poseen exceso de carga en la red [6].

Por lo tanto, se puede definir como zeolita cualquier material cristalino microporoso cuya estructura esté formada por unidades tetraédricas  $TO_{4/2}$  unidas entre sí por los vértices formando una red tridimensional, siendo su fórmula general:



donde M representa los cationes de compensación de carga con estado de oxidación "n<sup>+</sup>".

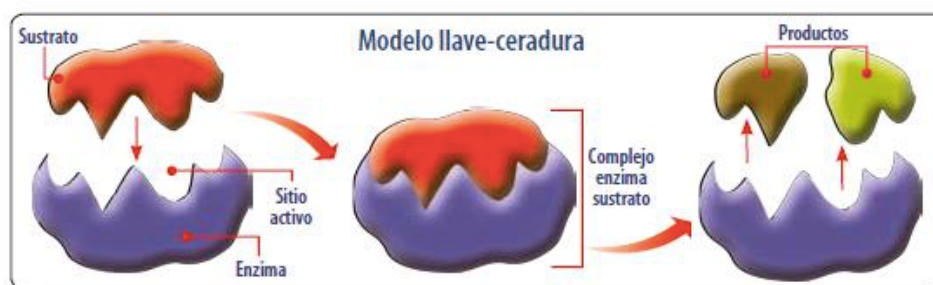
## 1.2. Propiedades y aplicaciones de las zeolitas

Las principales características de las zeolitas, como son la formación de redes abiertas que dan lugar a canales de tamaño molecular y el exceso de carga negativa que presentan como consecuencia de la sustitución isomorfa de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , les confieren propiedades que las hacen especialmente interesantes para ser utilizadas como adsorbentes, intercambiadores iónicos y catalizadores [7].

### 1.2.1. Zeolitas como adsorbentes

Comúnmente se piensa que la actividad de las zeolitas está relacionada con su fortaleza ácida, y su selectividad con el efecto tamiz molecular. Sin embargo, recientemente se ha puesto de manifiesto la importancia de la interacción de la estructura zeolítica con la molécula adsorbida, de forma análoga a lo que ocurre con los enzimas [8].

Debido al potencial de adsorción tan grande existente en los microporos, el adsorbato se deforma de tal manera que se activa si encuentra un sitio específico en la estructura, conocido como modelo llave-cerradura (**imagen 1.6.**), deformando en menor medida también la estructura de la zeolita. Estos dos efectos disminuyen significativamente la energía de activación de la reacción. Este hecho, a parte de aumentar la actividad, es capaz de aumentar la selectividad, que ya no se debe solo a la exclusión por efecto tamiz molecular, sino también al confinamiento del adsorbato [9].



**Imagen 1.6.** Modelo llave-cerradura para enzimas

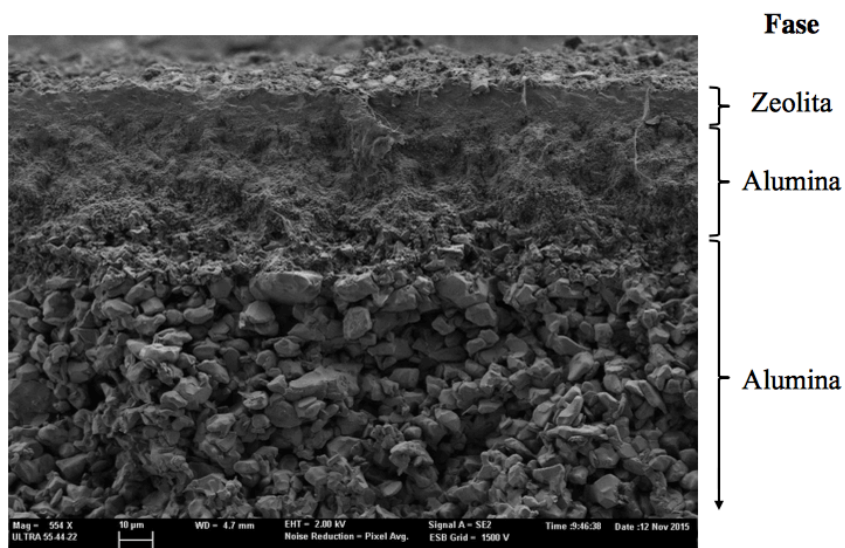
Estas propiedades de las zeolitas las hacen especialmente interesantes en la industria, en áreas tan diversas como la petroquímica, la química fina o la química medioambiental, en las que la adsorción suele ser una etapa decisiva.

De todas ellas, la adsorción tiene gran importancia en los procesos de separación y de catálisis.

En el caso de la separación, las zeolitas permiten enriquecer una corriente gaseosa en alguno de sus componentes, principalmente por dos razones. La primera es por temas de exclusión de tamaño, uno de los reactivos es más voluminoso por lo que no puede acceder a la microporosidad de la zeolita por problemas estéricos. La otra es por diferencias en la fortaleza de adsorción, uno de ellos se adsorbe más fuertemente sobre la zeolita, quedándose retenido en ella [10].

En cuanto a la exclusión por tamaño, el uso de membranas zeolíticas ha adquirido gran importancia debido a que cada vez se trabaja con volúmenes de gases mayores y se necesitan mayores eficiencias de los procesos de separación. Dentro de este campo se pueden obtener membranas zeolíticas con diferentes rutas sintéticas,

siendo una de las más comunes la deposición del gel precursor sobre un soporte, cerámico o metálico, que le confiere mayor resistencia mecánica. Estos materiales pueden utilizarse como reactores de membrana para realizar reacciones o separaciones en continuo. Se consigue aumentar los rendimientos por desplazamiento del equilibrio termodinámico mediante la eliminación de alguno de los subproductos de reacción [11]. En la **imagen 1.7**, se muestra un corte transversal de una muestra de una membrana continua de zeolita crecida sobre un soporte de alúmina.



**Imagen 1.7.** FESEM de una zeolita soportada sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Para la separación por diferencias de fortaleza de adsorción las aplicaciones son múltiples y muy variadas, destacando el secado de corrientes, la desulfuración o la purificación de gases.

La afinidad que presentan las zeolitas ricas en aluminio (zeolita A, Y, X y mordenita, generalmente) por moléculas polares, permite eliminar agua, compuestos sulfurados y  $\text{CO}_2$  de corrientes de hidrocarburos, siendo esto de gran importancia medioambiental [10].

El intercambio iónico con cationes alcalinos y alcalinotérreos permite ajustar la selectividad al proceso a realizar. Así, cabe destacar la obtención de oxígeno a partir de aire, ya que el nitrógeno, que posee un momento cuadrupolar mayor, se adsorbe más fuertemente sobre zeolitas CaX, CaA y varios tipos de mordenita que el oxígeno, permitiendo obtener corrientes enriquecidas hasta en un 90% [2].

### 1.2.2. Zeolitas como intercambiadores iónicos

Podemos definir el intercambio iónico como la transferencia de una o varias especies cargadas entre un sólido y una fase líquida o un sólido adyacente al anterior. Esta transferencia depende de varios factores, como las propiedades de las fases implicadas, la naturaleza y la concentración de las especies cargadas y las condiciones experimentales [12].

Los intercambiadores más habituales son resinas de intercambio y sólidos inorgánicos, habitualmente silicatos. Las zeolitas poseen exceso de carga negativa generada por la sustitución isomorfa de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  que es compensada por cationes, los cuales son suficientemente lábiles para ser fácilmente intercambiables por otros



cationes. Además, las zeolitas presentan la ventaja de poseer una estructura tridimensional que no se deforma durante el intercambio, al contrario que las arcillas [10].

Por otro lado, en muchos casos se observan fenómenos de tamiz molecular, intercambio parcial debido a posiciones inaccesibles, cambios de estabilidad en la zeolita e incluso fuertes deformaciones del catión entrante. De aquí se puede entender que el intercambio juegue un papel importante a la hora de la modificación controlada de las propiedades de las zeolitas, fundamentalmente como soportes de catalizadores [13].

Dentro de los factores que afectan al proceso de intercambio se pueden nombrar: la naturaleza de los cationes de intercambio (tanto de entrada como de salida), el tamaño de los mismos, la concentración de cationes en la disolución, las especies aniónicas asociadas a los cationes, la temperatura del proceso, el disolvente utilizado y, por supuesto, la estructura y la relación Si/Al de la zeolita empleada [10,13].

La mayoría de estos procesos de intercambio se realizan en disolución acuosa, debido principalmente a que el agua es capaz de disociar un gran número de sales. Las zeolitas más utilizadas en este campo son las que tienen estructura LTA, FAU y MOR, teniendo cada una de ellas peculiaridades con ciertos compuestos según su tamaño [14].

También es posible llevar a cabo el intercambio en fase sólida, presentando ventajas respecto al intercambio en disolución como porcentajes de intercambio casi cuantitativos, reduciendo así los subproductos y el número de etapas. Asimismo, es posible la incorporación de cationes de intercambio trivalentes, que por sus esferas de solvatación presentan varios inconvenientes en fase líquida. Las condiciones de intercambio son sencillas, ya que se suele utilizar un método cerámico (aplicando calor) y permite la consecución de muestras significativamente más homogéneas al disminuir la dificultad de acceso a zonas complicadas de intercambio [14].

Las aplicaciones que se derivan de estas propiedades son tres principalmente. La primera de ellas es la eliminación de ciertos cationes en el agua, siendo especialmente relevante el uso de zeolitas en detergentes (NaA) [15] con una producción anual en torno al millón de toneladas. También es de gran importancia su empleo en la eliminación de amonio de aguas municipales y agrícolas, así como la eliminación de cationes radiactivos ( $Cs^+$ ) procedentes de centrales nucleares [16].

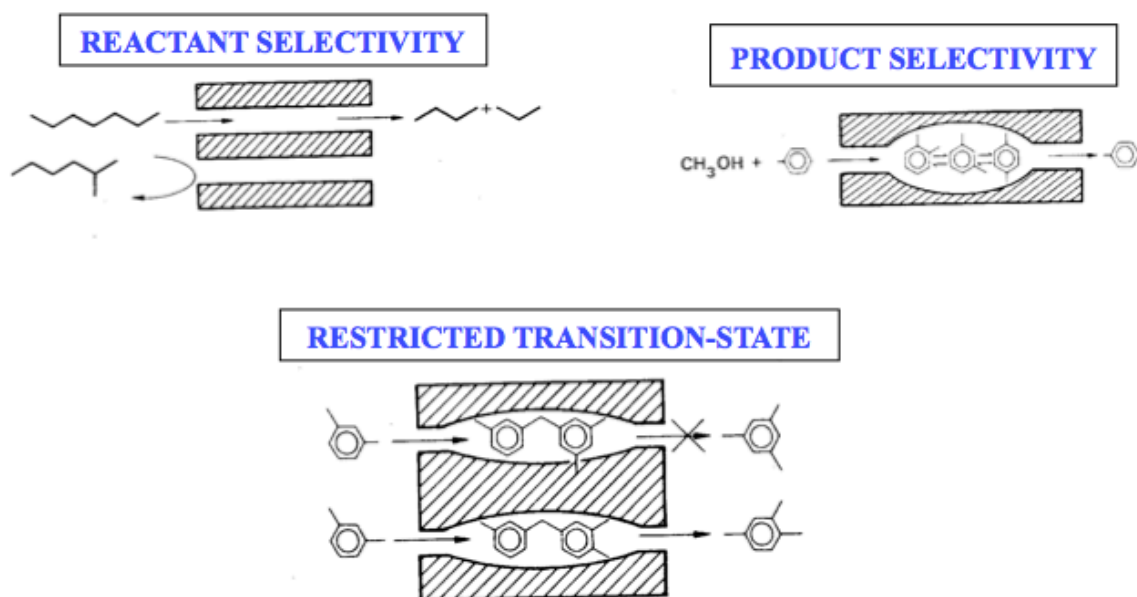
La segunda de las aplicaciones es la modificación del efecto tamiz molecular, siendo destacable las diferencias en procesos de separación en función del catión de intercambio, ya sea agua y  $CO_2$  en la purificación de gas natural o la separación de hidrocarburos [10].

La última aplicación hace referencia a la incorporación de diferentes fases activas para su uso como catalizador. Las zeolitas permiten una dispersión de la fase activa más uniforme con capacidades de intercambio mayores a las de otros soportes como sílice, alúmina o carbones activos, siendo necesario impregnar estos soportes, lo que lleva a dispersiones poco eficientes [10, 13, 15].

### 1.2.3. Zeolitas como catalizadores

Las zeolitas, al tener centros ácidos (exceso de carga negativa compensada por protones) o básicos (los oxígenos en la red) de distinta fuerza, poseen unas cualidades interesantes a la hora de ser utilizadas como catalizadores.

Otro aspecto muy importante de las mismas es su selectividad de forma, consecuencia de su estructura geométrica, que puede ser a los reactivos, a los productos o a los estados de transición. En la siguiente imagen aparece de forma más detallada:



**Imagen 1.8.** Selectividad de forma en zeolitas

En general, los factores que determinan la selectividad de una reacción catalizada por una zeolita son [17]:

- 1) Naturaleza, fuerza y densidad de los sitios activos.
- 2) Características geométricas del camino difusional tanto del reactivo al centro activo como del producto al exterior de la zeolita.
- 3) Tamaño y forma del entorno del centro activo.
- 4) Impurezas del reactivo, diferentes tipos de centros en una misma estructura, etc..

A partir de los años 50 del siglo pasado las zeolitas han adquirido gran relevancia en la industria petroquímica, aplicándose en una gran cantidad de procesos como [19]:

- a) craqueo e hidrocaqueo,
- b) isomerización de parafinas,
- c) síntesis y modificación de compuestos aromáticos,

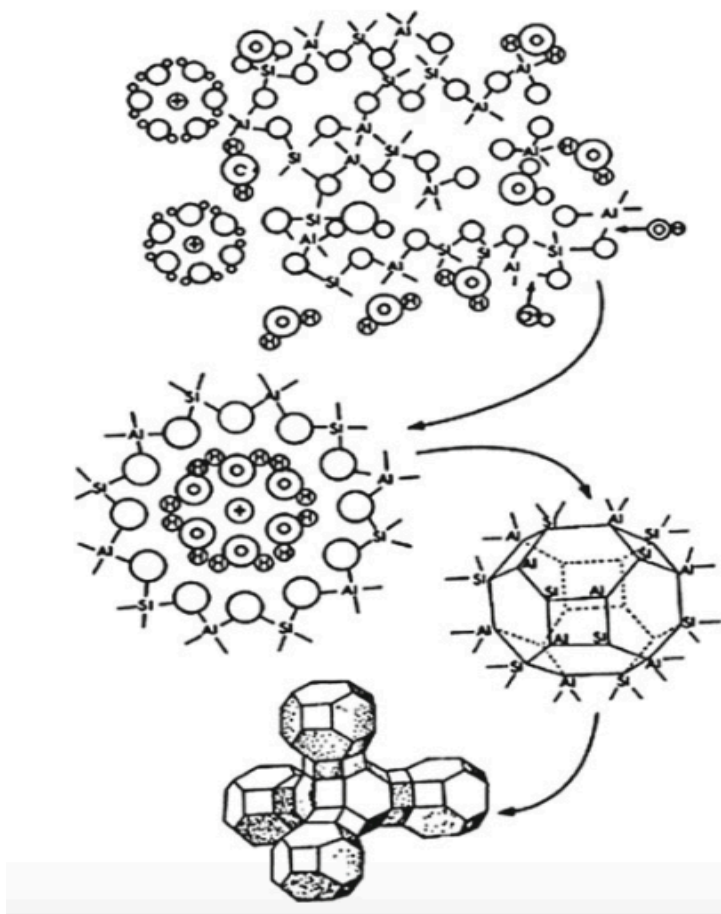
- d) manufactura de productos químicos finales e intermedios,
- e) reducción de aromáticos en el diesel,
- f) proceso Cyclar (aromatización catalítica),
- g) descomposición de óxidos nitrosos y
- h) obtención de aceite a partir de desechos plásticos.

### 1.3. Síntesis de zeolitas

Las primeras síntesis de zeolitas en laboratorio las llevaron a cabo Barrer y Milton a finales de la década de 1940 usando métodos hidrotermales, los cuales siguen siendo los más utilizados en la actualidad.

Estas síntesis hidrotermales se caracterizan por: presencia de agua, temperatura moderada ( $<200^{\circ}\text{C}$ ) y presión autógena del sistema. Además se usa un agente mineralizante capaz de movilizar los silicatos y aluminatos presentes en el medio, y cationes de compensación de carga [19]. El agente mineralizante suele ser hidróxido, por lo que el pH de la mezcla es básico y de este modo se favorece la solubilidad de las especies de silicio y aluminio. Sin embargo, también se pueden emplear aniones  $\text{F}^-$  como agente mineralizante, lo que permite sintetizar zeolitas con pH cercano a neutro, siendo en este caso la formación de complejos con las especies en disolución lo que controla el proceso de formación de las zeolitas. Este proceso se muestra de manera esquemática en la **imagen 1.9.**

En las síntesis intervienen varios factores, pero los más importantes son la temperatura, la presión, la composición del gel de síntesis y la naturaleza de los cationes orgánicos e inorgánicos presentes en el medio [20].



**Imagen 1.9.** Esquema representativo de la síntesis de una zeolita

### 1.3.1. Etapas de cristalización

La obtención de estructuras zeolíticas cristalinas sigue una serie de etapas comunes a cualquier crecimiento cristalino [1], y son:

- 1) Etapas de inducción: reordenamiento de los precursores de silicio y aluminio que lleva a la formación de oligómeros de aluminosilicato.
- 2) Etapas de nucleación: se forman cristales de tamaño nanométrico estables.
- 3) Etapas de crecimiento: crecimiento rápido de los núcleos formados obteniendo cristales micrométricos.
- 4) Etapas de terminación: el agotamiento de uno o varios de los precursores disminuye la velocidad de crecimiento de los cristales.

#### 1.3.1.1. Etapa de nucleación

Existen dos tipos de nucleación, la primaria y la secundaria. Dentro de la nucleación primaria, que tiene lugar en el seno de un líquido, se distinguen la homogénea y la heterogénea.

En la nucleación homogénea la formación de una nueva fase ocurre por variaciones de tipo estadístico en la concentración de los precursores, mientras que en la heterogénea existe una superficie ajena al medio para que se inicie la nucleación [2].

Un parámetro importante es el tiempo de inducción, que se puede entender como el tiempo necesario hasta que una partícula alcanza el tamaño crítico a partir del cual se vuelve estable, es decir, el tiempo que se encuentra en la región metaestable, con un mínimo de energía local, en el cual se puede producir la transición de fase.

La nucleación secundaria se entiende como la aparición de cristales, inducidos por la presencia de cristales primarios, a valores de sobresaturación más bajos de lo normal. Existen estos tipos [21]:

- a) Germinación inicial: introducción de cristales del material a cristalizar.
- b) Germinación dendrítica: crecimiento preferente de cristales en algunas direcciones, ocurre solo a niveles altos de sobresaturación.
- c) Germinación por atrición: generados por la colisión entre cristales por diversas razones.
- d) Germinación por esquileo: se forma por esquileo de núcleos más grandes, generando nuevos núcleos más pequeños.

#### 1.3.1.2. Etapa de crecimiento

Una vez los núcleos comienzan a crecer y la solución se vuelve menos sobresaturada, la nucleación se vuelve menos probable. Comienza entonces el crecimiento cristalino, en el que cada cara crece, normalmente con una velocidad diferente, según la **ecuación 1.1**. [22]:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = KS$$

### Ecuación 1.1. Crecimiento cristalino

donde:

- V es el volumen del cristal
- t es el tiempo
- K es función de la velocidad de reacción
- S es el área de cristal expuesta a los reactivos

#### 1.3.1.3. Terminación

Una vez los reactivos se han consumido y la fase amorfa se ha convertido en su totalidad en cristalina, la tasa de crecimiento se hace más lenta de manera brusca hasta estancarse, alcanzándose el final de la cristalización [23].

La zeolita obtenida puede ser separada del medio de reacción de manera sencilla por filtración, y si no, la reacción puede evolucionar hacia una fase más estable según el principio de Ostwald [24]. Según este principio, en primer lugar se forma la fase más inestable termodinámicamente y se transforma con el tiempo en fases más estables.

Un esquema general de todo este proceso entendido desde un punto de vista cinético es el que aparece a continuación:

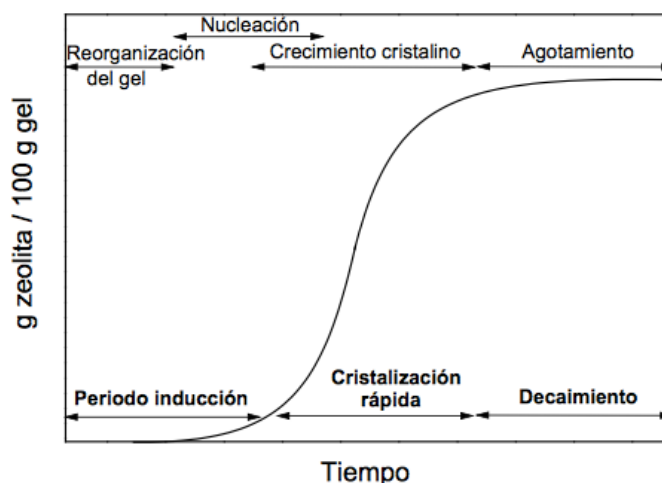
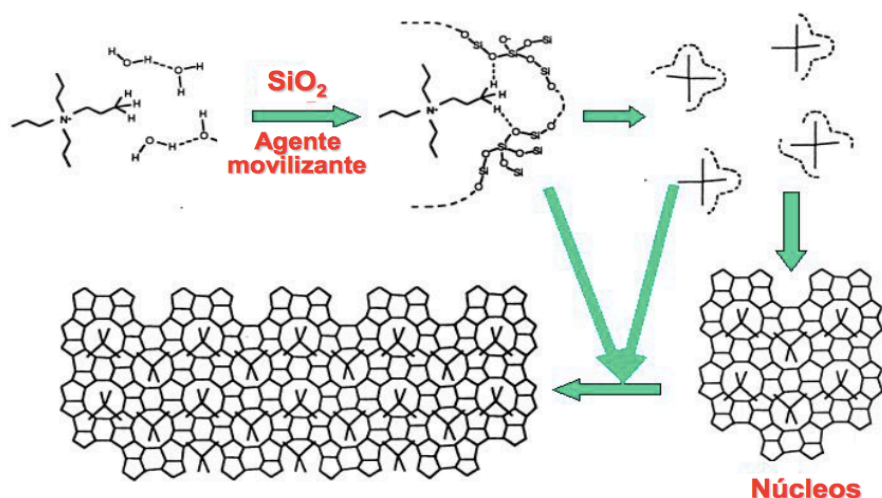


Imagen 1.11. Cinética de cristalización

#### 1.3.2. Agentes directores de la estructura

En la síntesis de zeolitas de alta relación Si/Al, los agentes directores de estructura (ADE) suelen ser moléculas orgánicas, generalmente cationes amonio cuaternario, que se añaden a la mezcla de reacción y organizan los precursores de tal manera que crezcan como óxidos alrededor suyo. A parte de estas moléculas también se pueden utilizar como ADEs cationes inorgánicos solvatados, en este caso cuando se trata de zeolitas de baja relación Si/Al.

La siguiente imagen representa de manera clara el papel que juegan estas moléculas en la síntesis de un tipo de estructuras u otras.



**Imagen 1.12.** Papel del ADE en la síntesis

La estructura de los ADE puede ser muy variada, y su especificidad por un cierto tipo de estructura también. Generalmente se pretende utilizar agentes directores de la estructura que solo conduzcan a un tipo específico de estructura, y se conocen como *templates* o plantillas.

### 1.3.3. Siembra

Para el caso de síntesis complejas, la adición de cristales de siembra de la zeolita que se quiere sintetizar a la mezcla reaccionante es una alternativa para promover la cristalización de la zeolita deseada.

La forma de introducir la siembra puede ser mediante la adición de un gel de siembra o la adición directa de cristales. El grupo de Lechert [25] observó para la síntesis de zeolita Y que la primera forma poseía una mayor actividad, pero industrialmente se prefiere la adición directa de los cristales a la mezcla de cristalización, ya que no disminuye la capacidad de producción y exige menores inversiones en reactores de cristalización.

Como es lógico pensar, la forma y el tamaño de los cristales obtenidos a partir de la siembra dependerá del tiempo y la temperatura de cristalización, y de la cantidad de siembra en la mezcla [26].

## 1.4. Zeolita SSZ-74

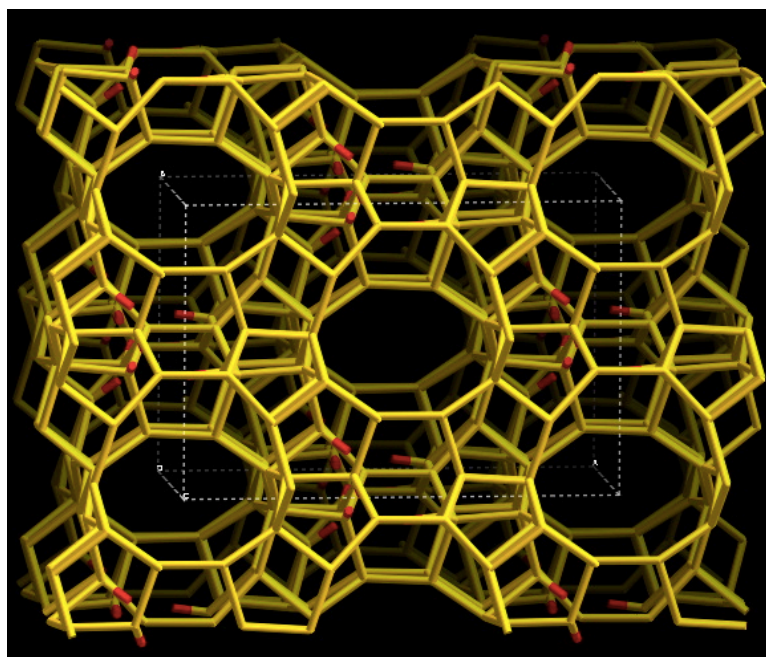
La zeolita SSZ-74 es una zeolita de poro medio (10MR) tridireccional, que cristaliza con una simetría monoclinica, con parámetros de celda:  $a=20.507 \text{ \AA}$ ,  $b=13.394 \text{ \AA}$ ,  $c=20.099 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\gamma=90.0^\circ$  y  $\beta=102.2^\circ$  [27]. La densidad de red de esta zeolita es de  $17.2T/1000\text{\AA}^3$  y el código de tres letras que la IZA le ha asignado es – SVR [4].

Las agrupaciones de tetraedros presentes en la zeolita SSZ-74 se muestran a continuación:



**Imagen 1.13.** Agrupaciones de tetraedros característicos de la zeolita SSZ-74

Y la estructura completa se puede ver en la siguiente imagen:



**Imagen 1.14.** SSZ-74 vista a través de la dirección [001]

Está constituida por un sistema de canales delimitados por anillos de 10 tetraedros conformando aperturas de poro de  $5.5 \times 5.7 \text{ \AA}$ ,  $5.2 \times 5.9 \text{ \AA}$  y  $5.2 \times 5.6 \text{ \AA}$ .

La zeolita SSZ-74 se sintetiza en medio fluoruro empleando el dicatión 1,6-bis(N-metilpirrolidinio)hexano como ADE y se obtiene habitualmente en su forma puramente silíceo, aunque en la patente de invención del material también se describe en forma de aluminosilicato [28].



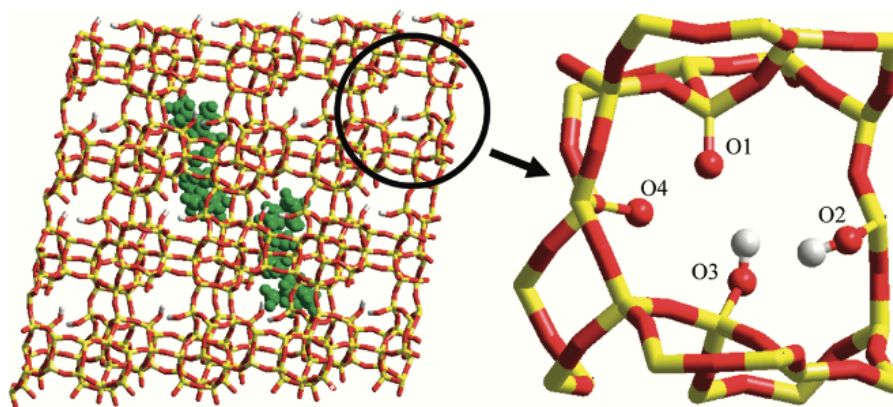
Debido a su estructura, en cierto punto semejante a la de la archiconocida ZSM-5, es potencialmente aplicable como catalizador en diversos procesos catalíticos tales como reacciones de craqueo catalítico, en las que actualmente se utiliza ZSM-5.

La singularidad de esta zeolita está descrita por Baerlocher y colaboradores[27] al poseer en su estructura vacantes ordenadas de silicio. En concreto, una vacante por cada 23 átomos, como comprobaron por estudios teóricos, siendo confirmada la existencia de nidos de silanol (*nest*) en el lugar de la vacante mediante  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -RMN, con la aparición un pico a 10ppm correspondiente al enlace de hidrógeno  $\text{SiOH}\dots\text{OSi}$ .

Los autores también comentan la proximidad de dos de los oxígenos del *nest* a los nitrógenos del ADE, mientras que los otros dos están en forma de silanol. A parte de esto, se reporta la imposibilidad de condensar estos defectos, proceso conocido como *annealing*, que suele ocurrir en otras zeolitas tras su calcinación, debido a la no existencia del átomo de silicio y a la incompatibilidad de la geometría de la vacante con un tetraedro  $\text{SiO}_4$  [28]. En este sentido, en el presente trabajo se pretende investigar la posibilidad de llevar a cabo la condensación de estos defectos mediante distintos tratamientos en presencia de vapor de agua.

En un trabajo posterior, Zones y colaboradores[29] comprueban por RMN “Triple Quantum” la existencia de una única carga negativa en el nido de silanoles, por lo tanto, la estructura tendría tres  $\text{SiOH}$  y solo un  $\text{SiO}^-$ , pudiendo ser la otra carga del dicatión usado como ADE compensada por iones fluoruro presentes en el medio de síntesis o por defectos no detectados.

También se han reportado cálculos teóricos llevados a cabo por Sastre & Bushuev[30] en relación a la cantidad de agua presente en la estructura de la zeolita tal como se sintetiza y tras su calcinación. La conclusión que obtienen es que en la celda unidad de la zeolita sin calcinar existen ocho moléculas de agua en la región de los defectos, las cuales se eliminan tras su calcinación. Estos resultados teóricos parecen concordar con los datos experimentales obtenidos a partir de DRX y  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -RMN. Una imagen de la estructura mostrando las vacantes de Si y los defectos se muestra en la **imagen 1.15**:



**Imagen 1.15.** Cavidad con defectos estructurales tipo  $\text{SiOH}$  en la estructura de la zeolita SSZ-74 puramente silíceica sin calcinar[30]

Todos los datos anteriores se refieren a la zeolita previa a la calcinación, por lo que serán de especial relevancia los datos obtenidos una vez ha sido calcinada y tratada. Como se puede comprobar, tanto la estructura como la presencia de esos defectos ordenados remanentes tras la calcinación no está del todo resuelta, y será objeto de estudio en este trabajo.

Por otro lado, cabe esperar que en el caso de poder eliminar los grupos silanoles se obtenga un material con propiedades de adsorción diferentes a la zeolita de partida, por lo que eso también se investigará en este trabajo.

## 2. Objetivos

Este trabajo tiene por objeto la preparación de la zeolita SSZ-74 en su forma puramente silíceo y el estudio de sus propiedades al ser sometida a distintos tratamientos hidrotermales. El objeto de estos tratamientos es intentar que se produzca la condensación de los defectos en forma de grupos silanoles generados por la presencia de vacantes de silicio en la estructura.

Asimismo, también se pretende incorporar a la estructura átomos de aluminio para obtener el aluminosilicato SSZ-74 y realizar tratamientos hidrotermales similares.

Concretamente, los objetivos desarrollados en este proyecto son los siguientes:

- Síntesis y caracterización de la zeolita SSZ-74 en su composición puramente silíceo, siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía.
- Realización de tratamientos hidrotermales sobre esta zeolita después de haber sido calcinada, empleando distintas condiciones de tratamiento, y caracterización de los materiales obtenidos.
- Estudio de las propiedades de adsorción de las zeolitas obtenidas.
- Síntesis y caracterización de la zeolita SSZ-74 en forma de aluminosilicato antes y después de la realización de tratamientos hidrotermales similares.

### **3. Parte experimental**

#### **3.1. Reactivos**

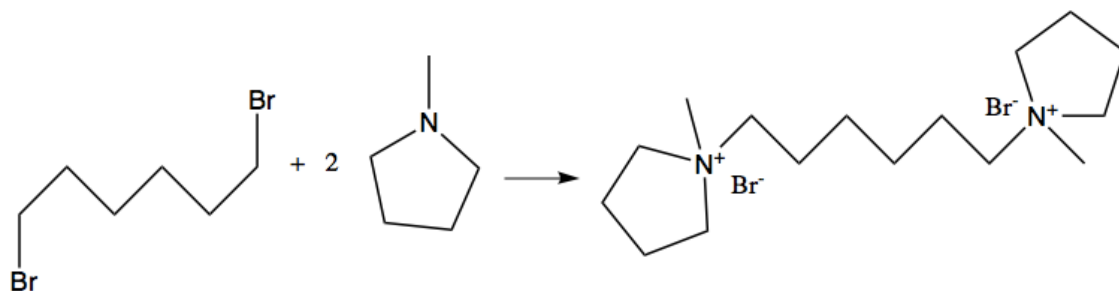
- Tetraetil ortosilicato (TEOS) 99%; Merck.
- Isopropóxido de aluminio (IPA) 98%; Aldrich.
- Isopropóxido de aluminio (IPA) >99.99%; Aldrich.
- 1,6-dibromohexano 96%; Aldrich.
- N-metilpirrolidina 97%; Aldrich.
- Ácido fluorhídrico 48% (m/m); Alfa Aesar.
- H<sub>2</sub>O milliQ (Millopore).
- Resina de intercambio iónico Amberlite IRN-78, Supelco.
- Ácido clorhídrico 0.1N, Aldrich.

## 3.2. Condiciones de síntesis

### 3.2.1. Síntesis del agente director de la estructura

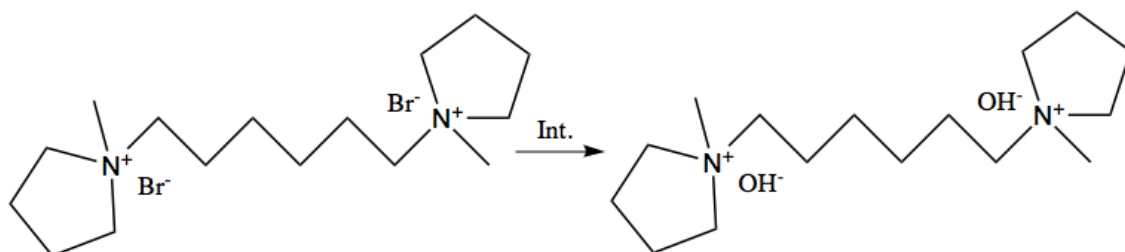
Para la síntesis del ADE, se mezclan en un balón de un litro los reactivos 1,6-dibromohexano y N-metilpirrolidina en proporción 1:2 con unos 400g de acetona como disolvente y se deja agitando en un sistema provisto de un condensador a reflujo durante un día a 75°C. Transcurrido este tiempo se decanta el sólido formado, se lava con acetona y se evapora en el rotavapor.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:



La obtención de la estructura deseada se confirmó por análisis elemental y por resonancia magnética nuclear de líquidos tras disolver el sólido obtenido en D<sub>2</sub>O (<sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN).

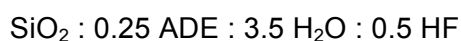
A continuación se pesa la resina de intercambio y se pone en contacto con la disolución del ADE para intercambiar los Br<sup>-</sup> por OH<sup>-</sup>. La resina utilizada tiene un poder de intercambio de 4.4 meqg<sup>-1</sup> y se añadió 4 veces en exceso para asegurar la eficacia del intercambio.



Una vez ocurrido el intercambio se lava la disolución con la menor cantidad de agua posible y se valora mediante una volumetría ácido-base la eficacia del mismo con una disolución de HCl 0.1N usando fenolftaleína como indicador. De este modo, se obtiene una disolución de dihidróxido de ADE de una concentración 0.33M.

### 3.2.2. Síntesis de SSZ-74 puramente silícea

En un vaso de polipropileno se mezclan 26.7g del ADE sintetizado (0.33M) y 8g de TEOS. Se deja agitando la disolución con una paleta y la ayuda de un motor hasta que se evapore el etanol producido en la hidrólisis del TEOS y el exceso de agua hasta alcanzar la siguiente composición molar:



Una vez el peso del gel es el deseado, se añade el ácido fluorhídrico y el gel solidifica instantáneamente homogeneizándose de forma manual con espátula.

Posteriormente el sólido es transferido a un teflón de 35mL de volumen y éste, a su vez, a un autoclave de acero inoxidable.

Estos autoclaves permanecerán durante un tiempo de síntesis de siete días a presión autógena del sistema en una estufa con agitación continua (45 rpm) a 150°C.

Después de esos siete días el sólido se recoge por filtrado a vacío, se lava con agua destilada y se seca en estufa a 100°C durante un día.

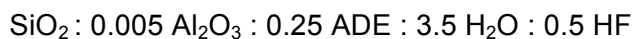
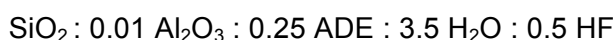
El resultado de la síntesis se confirma después de medir el difractograma de rayos X en polvo (DRX), comparándose con uno simulado para la muestra 100% cristalina.

### **3.2.3. Síntesis de SSZ-74 en forma de aluminosilicato**

La estrategia de síntesis es la misma que en el caso anterior, añadiendo en este caso la cantidad necesaria de isopropóxido de aluminio (IPA) para cada relación de síntesis.

Además, debido a que la síntesis resultó al dificultosa se decidió añadir un 10% y un 15% de zeolita puramente silíceo como siembra, dispersando la cantidad necesaria para cada porcentaje en 1g de agua milliQ.

Se intentó la síntesis de la zeolita con relación Si/Al=50 (0.160g de IPA) y Si/Al=100 (0.080g de IPA). Las relaciones de los geles preparados son, respectivamente:



En este caso la densidad del gel era tal que tanto el ácido fluorhídrico como la siembra se añaden antes de obtener el peso deseado para favorecer la evaporación del peso restante.

Se utilizó además IPA con diferentes grados de pureza para probar si la síntesis se veía favorecida con alguna de ellas.

Además, se varió la temperatura y el tiempo de cristalización para explorar las posibilidades de síntesis del aluminosilicato SSZ-74.

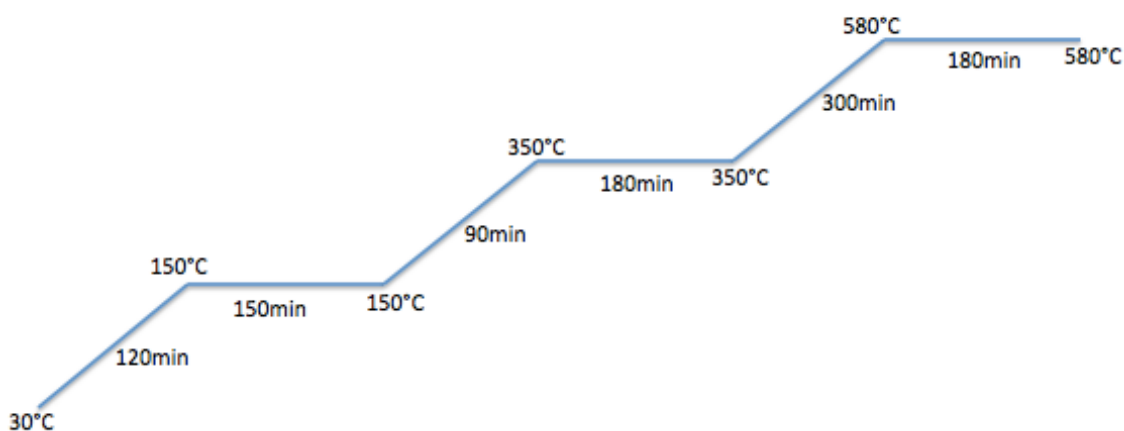
Al igual que en el caso de la zeolita puramente silíceo, la confirmación de la obtención de la estructura deseada se realizó por DRX.

### 3.3. Tratamientos hidrotermales

La zeolita SSZ-74 puramente silíceica sintetizada fue sometida a diferentes tratamientos hidrotermales, a altas temperaturas con vapor de agua, también conocido como *steaming*.

Previamente, la zeolita aún con el ADE ocluido en sus poros se calcinó a una temperatura de 580°C para liberar su porosidad. El programa seguido para la calcinación de las mismas, conocido como “programa de las betas” fue: calentamiento hasta 150°C durante 120 minutos, mantenimiento de la temperatura 150 minutos, calentamiento hasta 350°C durante 90 minutos, mantenimiento 180 minutos, calentamiento a 580°C durante 300 minutos y mantenimiento durante 180 minutos.

Un esquema de lo anterior se puede ver a continuación:

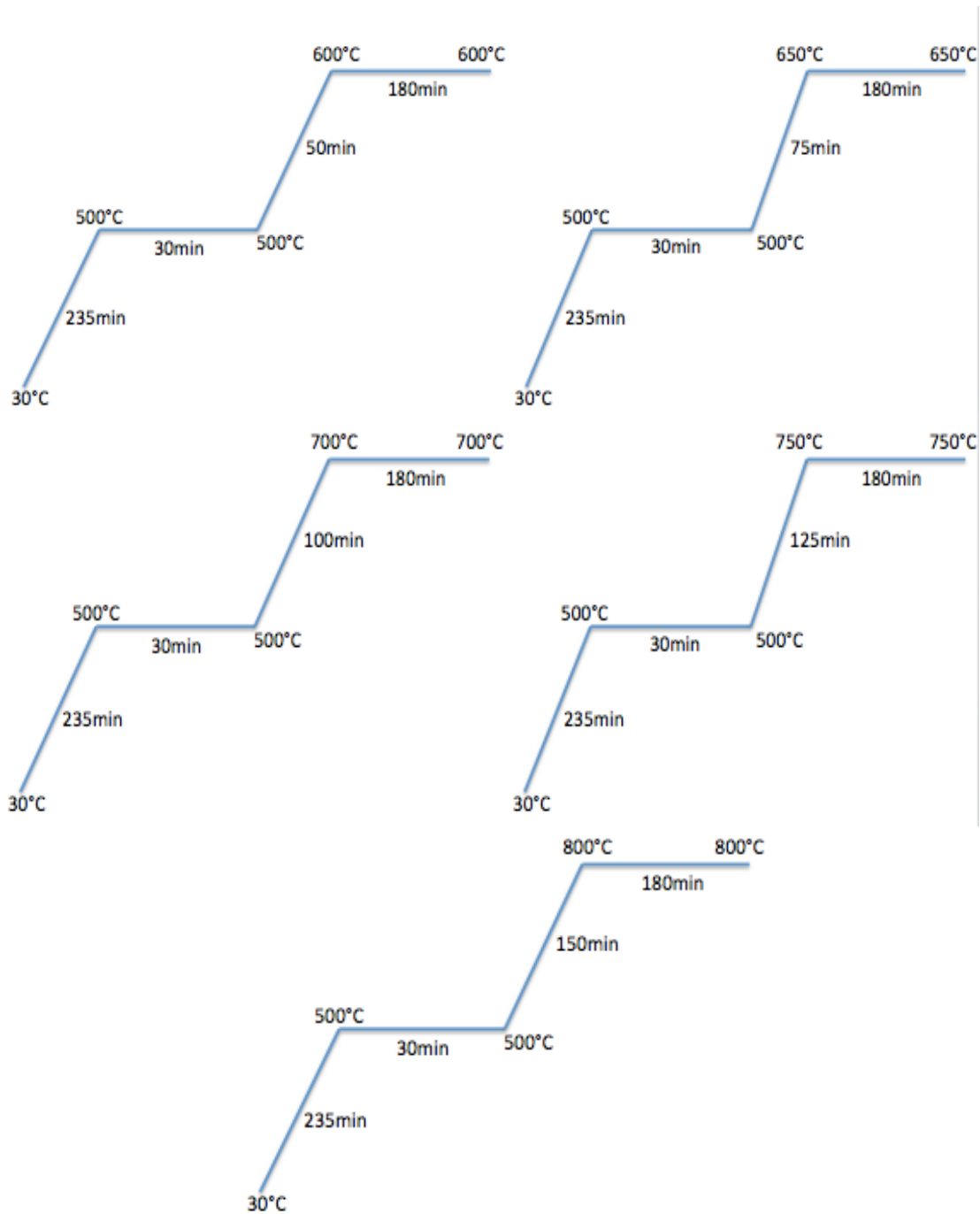


**Imagen 3.1.** Rampa de calcinación

Una vez realizada esta calcinación, se midió el difractograma de rayos X para confirmar que la estructura se mantiene y la zeolita no se ha alterado.

Para llevar a cabo los tratamientos hidrotermales se pesó una cantidad aproximada de la zeolita calcinada (0.25g) y se introdujo en un horno. Este horno a su vez tiene una abertura por la que es introducida agua milliQ, usando una bomba peristáltica controlada por un temporizador.

Se realizaron un total de 5 tratamientos de vapor, cada uno de ellos a una temperatura máxima 50°C superior a la del tratamiento anterior, comenzando por una temperatura máxima de 600°C, siendo 800°C la temperatura máxima alcanzada. El vapor de agua comenzaba a entrar en el horno cuando la temperatura alcanzaba los 500°C en todos los casos. Las rampas de calentamiento de los experimentos realizados son las siguientes:



**Imagen 3.2.** Rampas de tratamiento con vapor

Para comprobar el estado cristalino de las zeolitas se les realizó un difractograma de rayos X a cada una de ellas después del tratamiento de vapor.

Una vez hecho esto, se midió la isoterma de adsorción de  $N_2$  para determinar su área BET y volumen de microporo y se hicieron análisis de resonancia magnética nuclear de sólidos de silicio ( $^{29}Si$ -RMN) para comprobar el estado de los defectos y si se había logrado el propósito de cuantificarlos y reducirlos. Además, con la zeolita en forma de aluminosilicato se realizaron estudios de  $^{27}Al$ -RMN, además de  $^{29}Si$ -RMN.



### 3.4. Técnicas de caracterización

#### 3.4.1. Difracción de rayos X

Esta técnica es la más utilizada para conocer la cristalinidad de un compuesto. Se basa en la difracción de los rayos X por los átomos del cristal situados en planos reticulares del mismo que cumplen la ley de Bragg [31]:

$$\lambda = 2d_{(hkl)}\text{sen}\theta$$

#### Ecuación 3.1. Ley de Bragg

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

Las medidas fueron realizadas en geometría de Bragg-Bretano empleando un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se usó radiación de rayos X de Cu K $\alpha$  ( $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$ ,  $I_2/I_1 = 0.5$ ), y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro fue de 200 mm, y se utilizó una rendija variable con un área de muestra irradiada de  $5\text{mm}^2$ . El rango de medida fue de  $2.0^\circ$  a  $40.0^\circ$  ( $2\theta$ ), con un paso de  $0.020^\circ$  ( $2\theta$ ) y un tiempo de medida de 0.3 segundos por paso. La medida se realizó a 298 K, rotando la muestra durante la misma a 0.5 revoluciones por segundo.

El análisis de los difractogramas se realizó con el programa X'Pert HighScore Plus, perteneciente a la misma casa del difractómetro.



Imagen 3.3. Difractómetro CUBIX

#### 3.4.2. Resonancia magnética nuclear

Es una técnica ampliamente utilizada, tanto para líquidos orgánicos como para sólidos inorgánicos. Se basa en la interacción entre el campo magnético nuclear y un campo magnético aplicado de manera intensa y constante. Esta interacción produce un desdoblamiento de los niveles energéticos del núcleo, cuyo spin nuclear debe ser

distinto de cero, y con la corriente de radiofrecuencia aplicada, a cierta frecuencia determinada, los núcleos resuenan al producirse transiciones entre niveles energéticos.

Habitualmente un espectrómetro de RMN consta de un imán, un emisor y un detector de radiofrecuencia. El equipo utilizado para realizar las medidas de RMN de los sólidos obtenidos fue un Bruker AV400, cuya imagen se muestra a continuación:



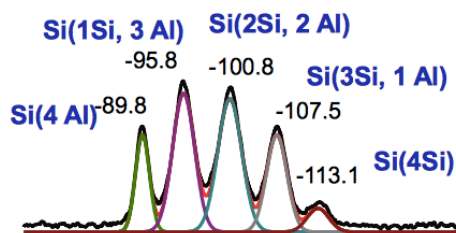
**Imagen 3.4.** Imán del RMN de sólidos empleado

Un espectro de RMN consta de desplazamientos químicos, relativos a una referencia para hacerlos independientes del campo, y constantes de acoplamiento entre los núcleos resonantes (J).

Para el agente director de la estructura se realizaron medidas de RMN de protón y de carbono-13 en estado líquido para confirmar que se había logrado sintetizar el ADE con éxito. Los espectros se midieron en un equipo Bruker 300 Ultrashield.

En el caso de las zeolitas se realizó RMN de “ángulo mágico” (MAS-RMN), utilizado para muestras sólidas, en el cual se coloca la muestra en un rotor con un ángulo específico respecto a la vertical, en este caso  $54^{\circ}44'$ .

Mediante esta técnica, en la que se presentan bandas en vez de picos, es posible cuantificar las señales del espectro y podemos conocer la coordinación de átomos como el Si y el Al en la red. Así, según el desplazamiento químico al que obtengamos las señales podemos diferenciar:



**Imagen 3.5.** Señal de Si coordinado a nAl

Adicionalmente, este análisis se puede realizar en nuestro caso para conocer la cantidad de grupos silanol presentes en nuestra muestra (-O-Si-OH). Así, es posible diferenciar señales en las que hay un grupo hidroxilo unido a un silicio ( $Q^3$ ) de forma Si (3Si, 1OH) de las de un silicio que se coordina con otros cuatro silicios ( $Q^4$ ) en forma Si(4Si).

Una forma de visualizar más claramente la presencia de grupos silanol es hacer uso de lo que se conoce como polarización cruzada, para lo cual se requiere el acoplamiento dipolar entre dos núcleos,  $^{27}\text{Si}$  y  $^1\text{H}$ , aumentando la señal del primero con poca abundancia relativa y polarización aprovechando que el segundo es muy abundante y polarizado.

Para identificar si el Al se ha incorporado en la red se recurre a una señal característica del mismo a 50ppm en el espectro de  $^{27}\text{Al}$ -RMN, que indica que se encuentra en coordinación tetraédrica, o lo que es lo mismo, dentro de la red. Por otro lado, el Al en posiciones extrarreticulares suele dar una señal alrededor de 0ppm característica de aluminio en coordinación octaédrica.

### 3.4.3. Análisis elemental

Esta técnica se utilizó para completar la caracterización del agente director de la estructura ya que proporciona información de la cantidad de carbono, hidrógeno y nitrógeno que contiene la muestra.

Está basada en la oxidación de los compuestos orgánicos a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  por su combustión con oxígeno a  $1000^\circ\text{C}$ , siendo analizados los productos de reacción en diferentes columnas cromatográficas.

El equipo en el que se realizaron los análisis fue un analizador EA 1108 CHNSO de Fisons Instruments.

### 3.4.4. Análisis térmico

El análisis térmico determina las pérdidas de peso que sufre una muestra sólida al incrementar su temperatura. A esto se le conoce como análisis termogravimétrico (TGA).

Otro tipo de análisis térmico es el análisis térmico diferencial (DTA) que en este caso se basa en las fluctuaciones que la temperatura produce en la muestra en comparación con una muestra control que en las condiciones de operación no sufre ninguna modificación (generalmente se usa  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Este análisis, además de cuantificar la magnitud del proceso nos puede indicar si este es endotérmico o exotérmico.

Las medidas se efectuaron a 800°C en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e, a una velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup> y con una corriente de aire cuyo flujo fue de 20mL min<sup>-1</sup>.

### 3.4.5. Análisis químico (ICP)

Para determinar la composición química de las zeolitas obtenidas se utilizó esta técnica que se basa en la emisión de radiación desde un estado excitado por parte de un elemento que ha sido previamente excitado por un plasma. Para ello se utiliza un equipo de plasma acoplado inductivamente (ICP).

Esta emisión de radiación se produce, como es lógico, a una longitud de onda diferente para cada átomo, siendo proporcional a la concentración del mismo, por lo que además de caracterizar la muestra se puede realizar una determinación cuantitativa usando la ley de Beer, aunque esta solo funciona a concentraciones bajas.

Para disgregar las muestras sólidas se trataron con una mezcla de ácido fluorhídrico, ácido nítrico y ácido clorhídrico en relación 1:1:3, y posteriormente fueron diluidas con agua destilada 5:50mL.

El equipo que se usó fue un espectrofotómetro de emisión de plasma acoplado Varian 715-ES. De estos análisis se extrajo la cantidad de aluminio que se había incorporado a la estructura de la zeolita en forma de aluminosilicato.

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

Se realizaron estudios de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K para determinar el área superficial y el volumen de poro de las muestras calcinadas y tratadas con vapor.

Para la determinación de la superficie específica se utilizó la ecuación BET [32] (Brunauer, Emmet y Teller) que se basa en una adsorción física en multicapa del adsorbato (nitrógeno generalmente) sobre el adsorbente sólido, asumiendo que no se produce ningún tipo de reacción entre ambos. El modelo tipo Langmuir, el más conocido dentro de los modelos de adsorción, puede ser aplicado a cada una de las monocapas por separado. La ecuación en su forma linealizada es la siguiente:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$$

#### Ecuación 3.2. Ecuación BET linealizada

donde:

- P: presión parcial de vapor del adsorbato gas en equilibrio con la superficie a 77K.
- P<sub>0</sub>: presión de saturación del adsorbato gas.
- V: volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente a presión P.
- V<sub>m</sub>: volumen de gas adsorbido para completar la monocapa.
- C: constante adimensional relacionada con la entalpía de adsorción del adsorbato gas en la muestra en polvo.

Con la representación de los datos experimentales se puede obtener el valor del volumen de gas necesario para completar la monocapa ( $V_m$ ) a partir de la ecuación BET en su forma linealizada, y con esta a su vez la superficie BET ( $m^2g^{-1}$ ), ya que el valor del área ocupada por cada molécula de  $N_2$  es conocido ( $16.4 \text{ \AA}$ ).

Para el volumen de microporo, se usa el método “t-plot” desarrollado por de Boer[33] en 1966 para calcularlo.

Las muestras fueron pastilladas y tamizadas para tener un tamaño de partícula de 0.2-0.4mm y se desgasificaron a  $400^\circ\text{C}$  durante una noche entera, lo que hace eliminar todas las sustancias que puedan quedar en los poros y así realizar unas medidas más reales y precisas.

El equipo en el que se realizaron las medidas fue un Micromeritics ASAP 2420, y este análisis fue crucial para determinar si las zeolitas seguían manteniendo su estructura cristalina después de cada tratamiento de vapor.

En el caso de la adsorción de argón la temperatura utilizada es 87K, su temperatura de criogenización. Este análisis nos permite conocer el volumen, tamaño y distribución de los microporos.

El tratamiento matemático de la adsorción de argón se realiza con el método semiempírico propuesto por Horvarth y Kawazoe[34] en 1983, en el que parten de la suposición de que el adsorbato se encuentra confinado en un poro con forma de rendija.

### 3.4.7. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Con el uso de esta técnica es posible obtener una “fotografía” de la zeolita sintetizada para poder ver su forma y el tamaño de los cristales obtenidos.

La microscopía electrónica de barrido se basa en un haz de electrones focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas que interactúan con la muestra y originan la emisión de electrones Auger, electrones secundarios, retrodispersados, rayos X característicos de la muestra y luz visible.

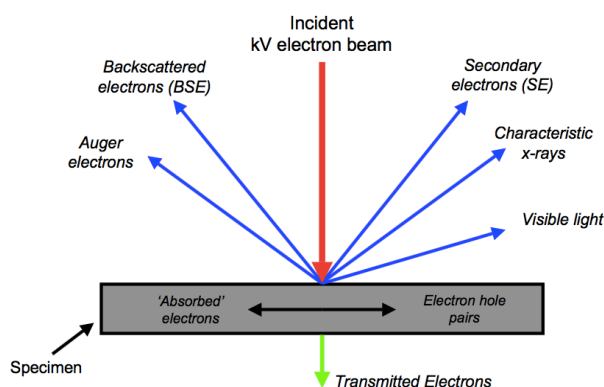


Imagen 3.6. Mecanismo de SEM

La señal producida de los electrones secundarios y retrodispersados permite obtener la imagen, ya que proporciona una mayor resolución que los rayos X, usando un detector de centelleo [35].

Debido a que esta técnica utiliza electrones, y el aire no es transparente a ellos, se debe trabajar en condiciones de alto vacío ( $P= 10^{-10}$ Pa).

Para su utilización la muestra tiene que ser preparada esparciendo la zeolita en polvo sobre un film de doble cara pegado al portamuestras.

En nuestro caso la técnica utilizada es la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, que mejora la resolución de la imagen ya que en este caso la fuente de electrones es un cañón que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, mejorando la resolución espacial y pudiendo trabajar a potenciales entre 0.02 y 5kV.

Además de esto, el FESEM utiliza detectores dentro de la lente (*in lens*), lo que le permite trabajar con resoluciones muy altas.

El equipo utilizado pertenece al Servicio de Microscopía de la Universitat Politècnica de València y es un modelo ULTRA 55 de la marca ZEISS, con varios detectores de propia fabricación: detector de electrones secundarios *SE2* e *in lens*, detector de electrones retrodispersados *AsB* e *in lens EsB*, y detector de energía dispersiva de rayos X *EDS* [36].

#### 3.4.8. Adsorción de CO<sub>2</sub>

La última técnica utilizada es la medida de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a bajas presiones (<100kPa) y distintas temperaturas. Esto nos permite dar cuenta de la hidrofobia/hidrofilia de las zeolitas sintetizadas debido a que el dióxido de carbono es una molécula polar.

El equipo utilizado para llevar a cabo las medidas de las isothermas fue un ASAP 2010, necesitando la muestra un pretratamiento a vacío y 400°C, al igual que para la adsorción de N<sub>2</sub>, y una calibración del volumen de la celda de medida (*manifold*) con helio. La determinación de la cantidad adsorbida se obtiene por diferencia entre el volumen real y el volumen teórico en ausencia de adsorbente.

La finalidad de este análisis es la obtención del calor isostérico de adsorción ( $q_{st}$ ), que se define como el cambio diferencial de energía producido por la transferencia de un número infinitesimal de partículas desde la fase gaseosa a la superficie del adsorbente a presión, temperatura y área de adsorbente constantes [38]. Para ello, se determinaron las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a temperaturas comprendidas entre 0 y 60°C, que se tratan de forma adecuada para obtener los valores del calor isostérico.

El tratamiento matemático de los datos emplea la ecuación de Clausius-Clapeyron[37]:

$$q_{st} = -R \cdot \left[ \frac{\delta(\ln P)}{\delta \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_{Q=cte}$$

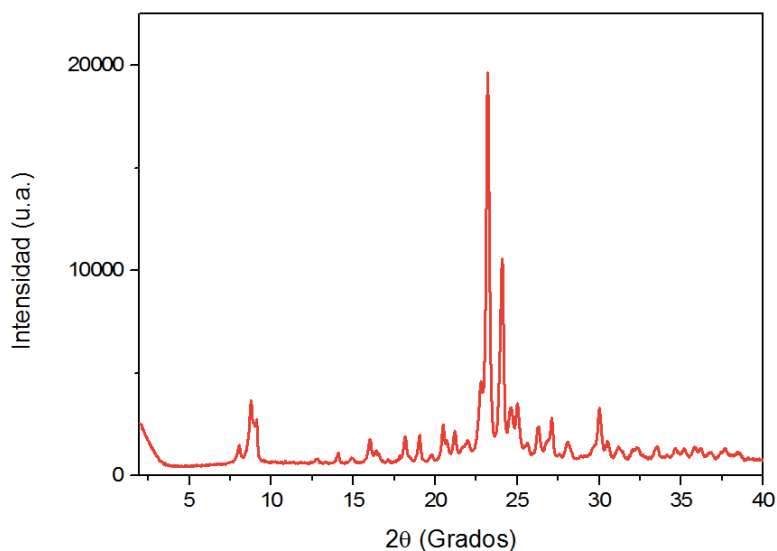
#### Ecuación 3.3. Clausius-Clapeyron modificada

donde:  $q_{st}$  es la entalpía de adsorción diferencial o calor isostérico,  $Q$  es la fracción de recubrimiento,  $R$  es la constante universal de los gases ideales,  $T$  la temperatura y  $P$  la presión.

## 4. Discusión de resultados

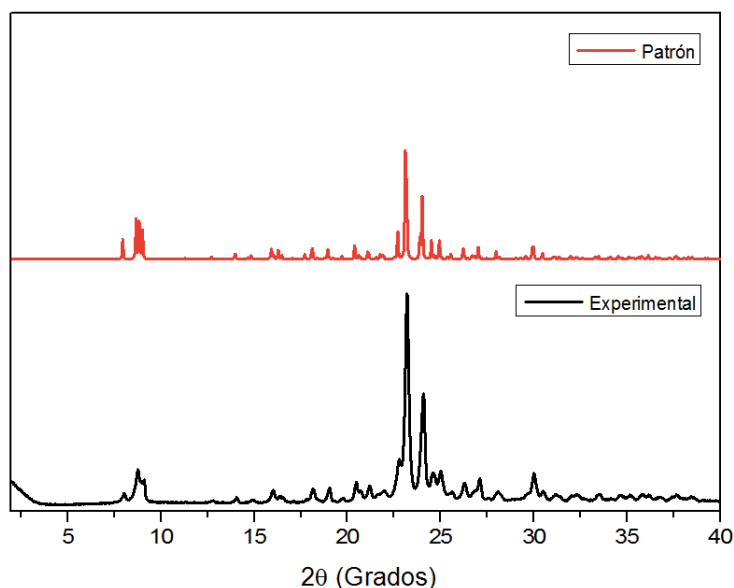
### 4.1. Zeolita SSZ-74 puramente silíceica

En primer lugar, se sintetizó la zeolita en su composición puramente silíceica siguiendo el procedimiento descrito en el **apartado 3.2.1.**, y para comprobar que la síntesis se había realizado correctamente se midió el difractograma de rayos X en polvo de la muestra obtenida:



**Imagen 4.1.** Difractograma de la zeolita SSZ-74 puramente silíceica

Este difractograma fue comparado con el de una muestra patrón (100% cristalina) de SSZ-74 que aparece simulada en la base de datos de estructuras zeolíticas disponible en el programa informático de tratamiento de datos de rayos X. Como puede apreciarse a continuación, la zeolita sintetizada corresponde con la SSZ-74.



**Imagen 4.2.** Comparación entre SSZ-74 patrón y experimental

A esta zeolita sintetizada se le realizaron sendos análisis elementales y termogravimétricos con los siguientes resultados:

- Para el análisis elemental los resultados fueron: 1.752% de N, 11.702% de C y 2.366% de H. Esto corresponde con una relación C/N de 7.8 en el orgánico incorporado en la zeolita que, si se compara con el del ADE empleado (C/N=8), indica que este se encuentra intacto en el interior de los poros.
- El análisis termogravimétrico muestra las pérdidas de peso asociadas a la eliminación de agua ocluida en los poros en torno a 200°C. A partir de 300°C se comienza a mostrar la degradación del *template*, pasando por distintos estados de oxidación a medida que aumenta la temperatura hasta su oxidación final. Es posible que a altas temperaturas las pérdidas que se registran puedan ser debido al *annealing* de algunos silanoles.

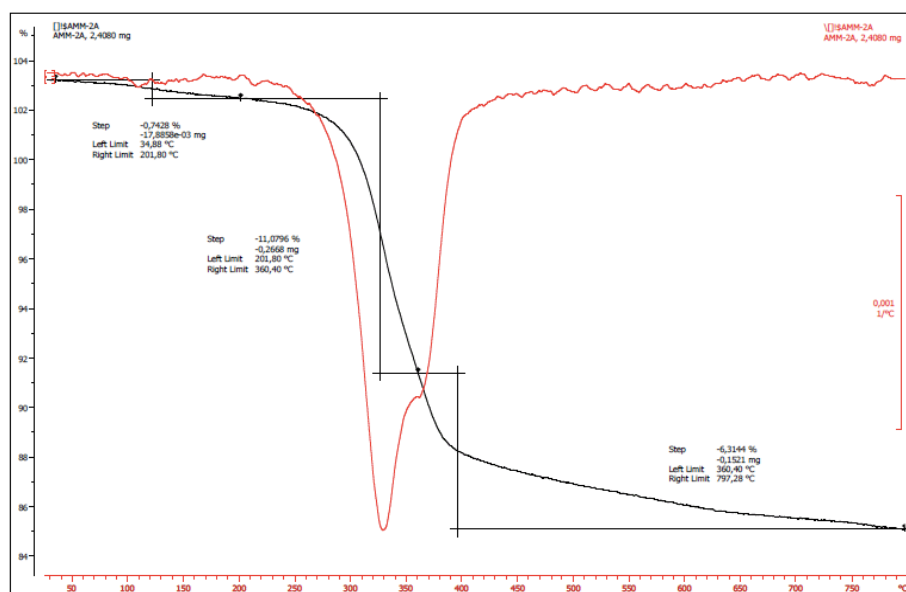
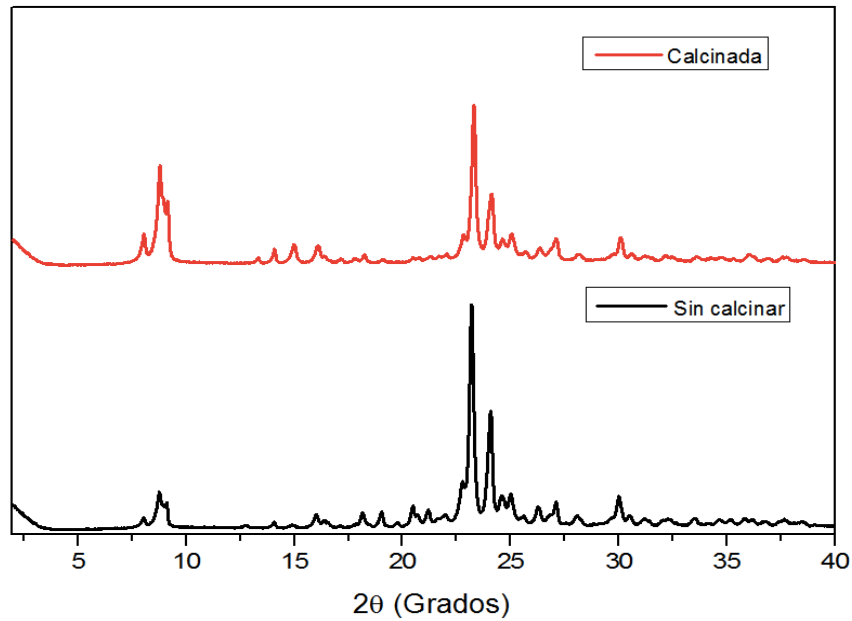


Imagen 4.3. Análisis TG de la zeolita SSZ-74 pura sílice

#### 4.1.1. Calcinación de la zeolita SSZ-74 puramente sílicea

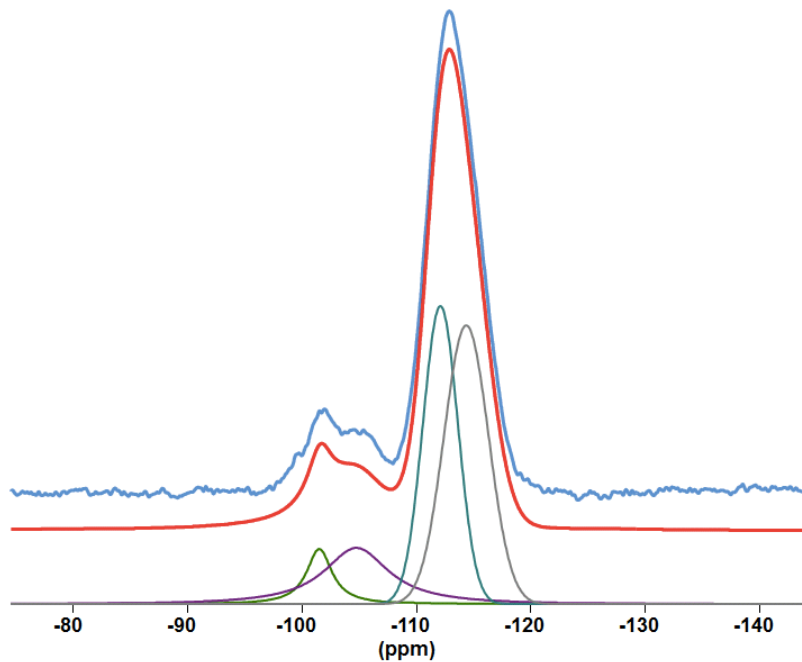
La zeolita obtenida se calcinó para eliminar las moléculas orgánicas ocluidas en sus poros siguiendo la rampa de calentamiento descrita (**apartado 3.3.**) y se le hizo un DRX para comprobar que la estructura no había sufrido ninguna modificación con el calentamiento. Aquí se presenta una comparativa en los difractogramas que confirma que la estructura se mantiene tras la calcinación:





**Imagen 4.4.** Comparación entre la zeolita SSZ-74 antes y después de calcinar

A esta zeolita calcinada se le realizó análisis de  $^{29}\text{Si}$ -RMN para cuantificar la cantidad de silanoles presentes en la estructura, lo que nos da una idea de los defectos existentes:



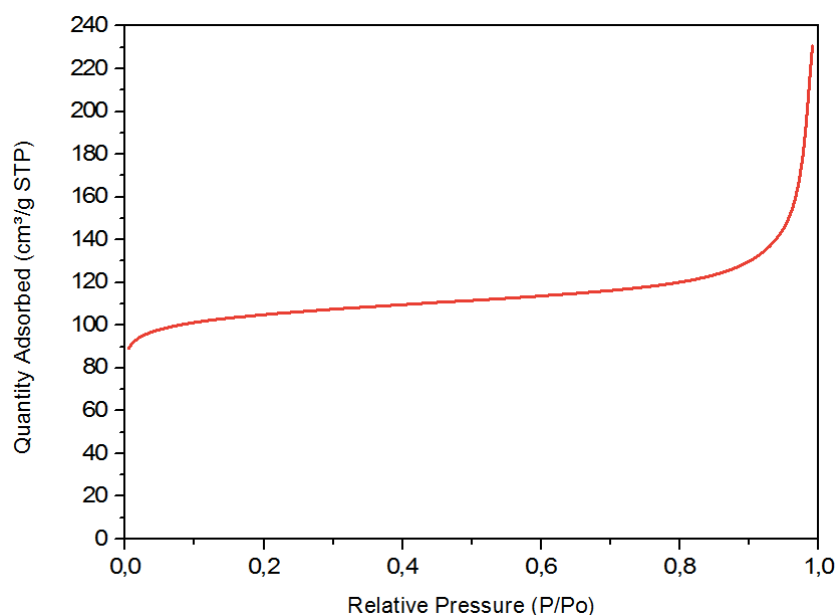
**Imagen 4.5.** Espectro RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita SSZ-74 calcinada: experimental, deconvolución y espectro simulado a partir de ellas

El espectro obtenido muestra bandas a desplazamientos entre -110 y -120 ppm que corresponden a entornos de Si rodeado de 4Si ( $\text{Q}^4$ ), y otras bandas entre -100 y -108 ppm que se asignan a Si rodeados de 3Si y 1OH ( $\text{Q}^3$ ). Si se realiza la deconvolución del espectro se obtienen los siguientes resultados:

Nº	$\delta$ (ppm)	Coordinación	Intensidad(%)
1	-101.92	Q <sup>3</sup>	4.97
2	-105.68	Q <sup>3</sup>	10.92
3	-112.15	Q <sup>4</sup>	10.91
4	-113.47	Q <sup>4</sup>	73.21

Como se puede observar, existe un 16% de defectos en la estructura, los cuales se intentarán disminuir con tratamientos de vapor. Este porcentaje de grupos de silanoles es similar al reportado en la bibliografía [28].

A esta muestra también se le realizó una isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> para conocer su volumen de microporo y su área BET:



**Imagen 4.6.** Isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> de la zeolita SSZ-74 calcinada

Los datos obtenidos del tratamiento matemático de la isoterma (ecuación BET y t-plot) reportan un área BET de 339 m<sup>2</sup>/g, con un área de microporo de 303 m<sup>2</sup>/g y un volumen de microporo de 0.149 cm<sup>3</sup>/g.

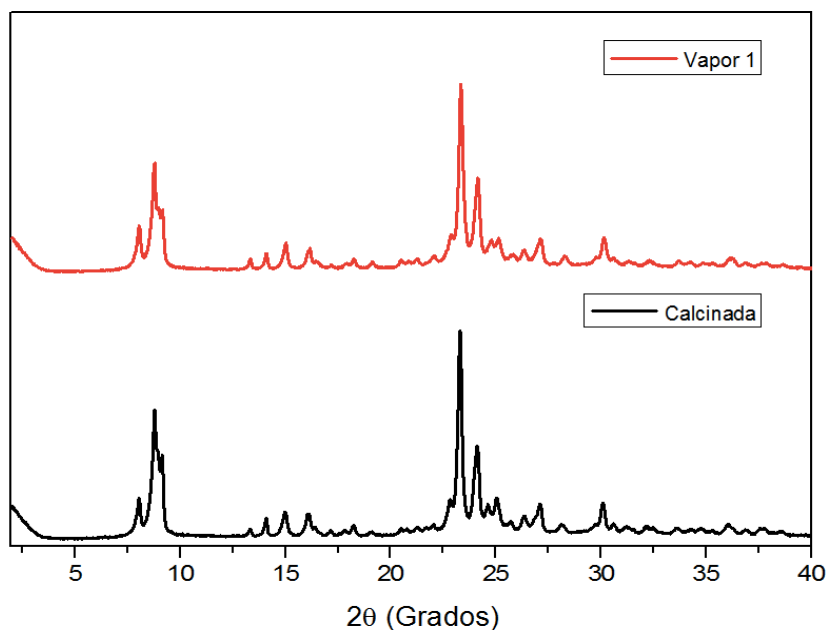
#### 4.1.2. Tratamientos hidrotermales de la zeolita SSZ-74 puramente silícea

Una vez preparada y caracterizada la zeolita SSZ-74 en su forma puramente silícea, se procedió a realizar los tratamientos hidrotermales en distintas condiciones con el fin de intentar disminuir el número de defectos en la estructura.

##### 4.1.2.1. Tratamiento a 600°C

Se realizaron varios tratamientos con vapor de agua a distintas temperaturas a la muestra calcinada, siguiendo las rampas ya mencionadas en el **apartado 3.3.**

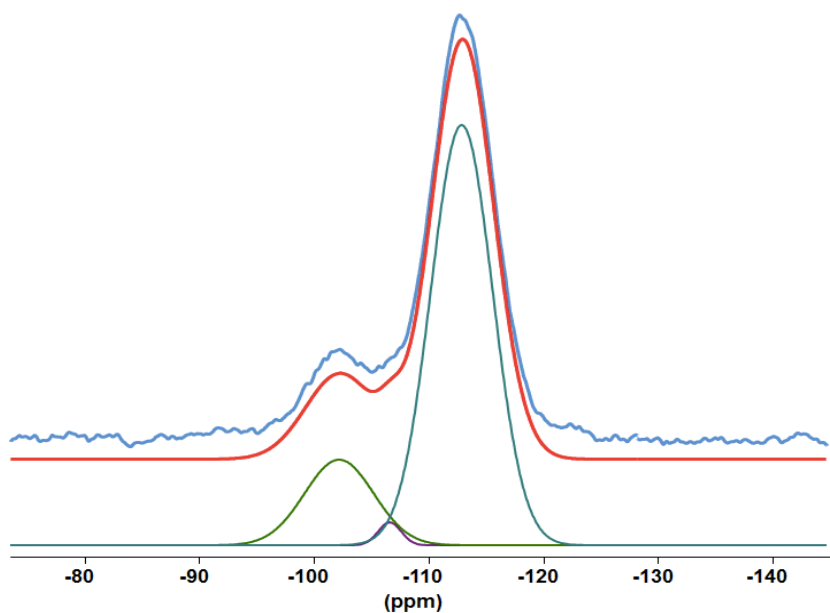
El primero de ellos llegó a una temperatura máxima de 600°C, y tras haberlo realizado se comparó el DRX obtenido con el de la muestra original:



**Imagen 4.7.** Comparación del DRX entre la zeolita SSZ-74 calcinada y tratada con vapor 1

Como se puede apreciar, los picos de la muestra tratada con vapor son algo menos intensos, lo que nos podría indicar una leve pérdida de cristalinidad, pero por lo general la estructura se mantiene.

A continuación se realizó el RMN para comprobar si este tratamiento había surtido algún efecto y la cantidad de silanoles había disminuido.



**Imagen 4.8.** RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita SSZ-74 vapor 1

El espectro es similar al de la muestra calcinada, aunque se aprecian algunos cambios en la zona donde aparecen las señales de los grupos silanoles. Los resultados de la deconvolución se muestran a continuación:

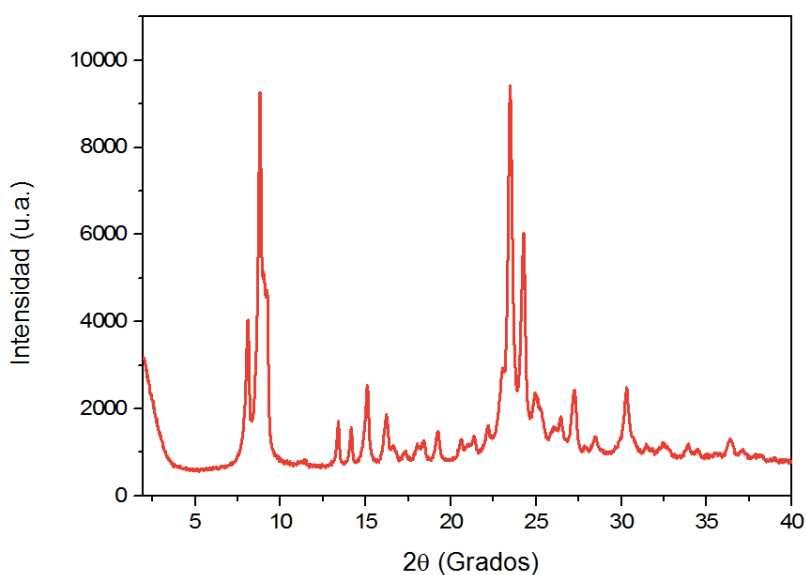
N°	$\delta$ (ppm)	Coordinación	Intensidad(%)
1	-102.19	Q <sup>3</sup>	18.27
2	-106.60	Q <sup>3</sup>	1.62
3	-112.86	Q <sup>4</sup>	80.11

Vista la deconvolución del espectro, la cantidad de silanoles aumenta de un 16% en la muestra original calcinada a un 20% tras el tratamiento con vapor de agua a 600°C. Por tanto, con este primer tratamiento no se ha logrado disminuir la concentración de silanoles, aunque no se puede descartar que se produzca condensación de silanoles y después se vuelvan a hidrolizar.

El área BET obtenido a partir de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> es de 345 m<sup>2</sup>/g, con un área de microporo de 309 m<sup>2</sup>/g y un volumen de microporo de 0.152 cm<sup>3</sup>/g. Salvando el error experimental, los datos son iguales a los que se obtuvieron para la muestra calcinada, es decir, no se produce pérdida de cristalinidad ni microporosidad por el tratamiento.

#### 4.1.2.2. Tratamiento a 650°C

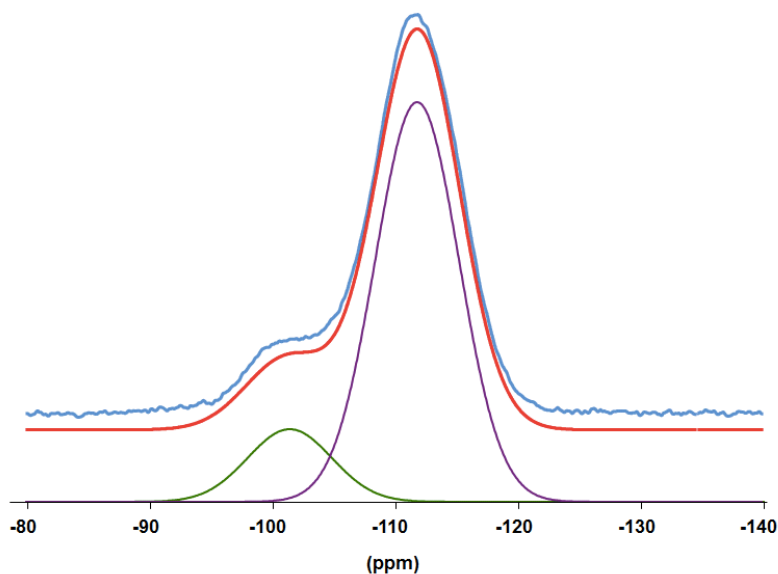
Tras realizar otro tratamiento a mayor temperatura (650°C) en presencia de vapor de agua, el primer paso en la caracterización de la muestra es obtener su difractograma de rayos X:



**Imagen 4.9.** DRX de la zeolita SSZ-74 vapor 2

A la vista del difractograma, con este segundo tratamiento parece que la estructura se está amorfizando ligeramente con cada tratamiento de vapor, ya que los picos de difracción van siendo menos intensos y más anchos.

De nuevo, para comprobar la eficacia del tratamiento se realiza un espectro de <sup>29</sup>Si-RMN con los siguientes resultados:



**Imagen 4.10.** RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita SSZ-74 vapor 2

En este caso, el espectro es similar, aunque parece que la banda asignada a los silanoles puede ser algo más ancha. Los resultados de la deconvolución son:

N°	$\delta$ (ppm)	Coordinación	Intensidad (%)
1	-101.36	$\text{Q}^3$	15.41
2	-111.89	$\text{Q}^4$	84.59

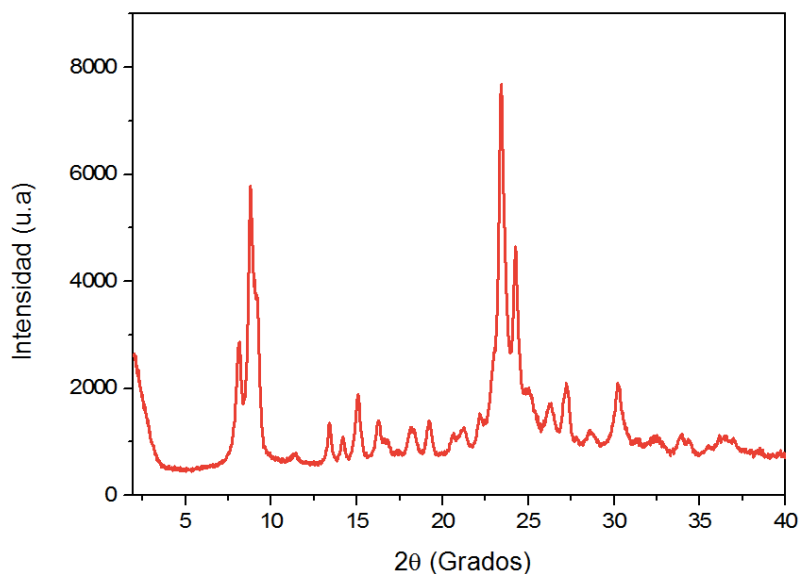
Se observa que el porcentaje de silanoles disminuye a un 15%, prácticamente la cantidad inicial, con lo cual hasta ahora los tratamientos no han surtido el efecto deseado.

Los resultados de área son idénticos a los casos anteriores: área BET  $342 \text{ m}^2/\text{g}$ , área microporo  $306 \text{ m}^2/\text{g}$  y volumen de microporo  $0.151 \text{ cm}^3/\text{g}$ , por lo que se puede afirmar que la cristalinidad de la zeolita no está disminuyendo y los cambios observados por DRX pueden estar relacionados con un reordenamiento de la estructura que se traduce en picos de difracción más anchos.

#### 4.1.2.3. Tratamiento a $700^\circ\text{C}$

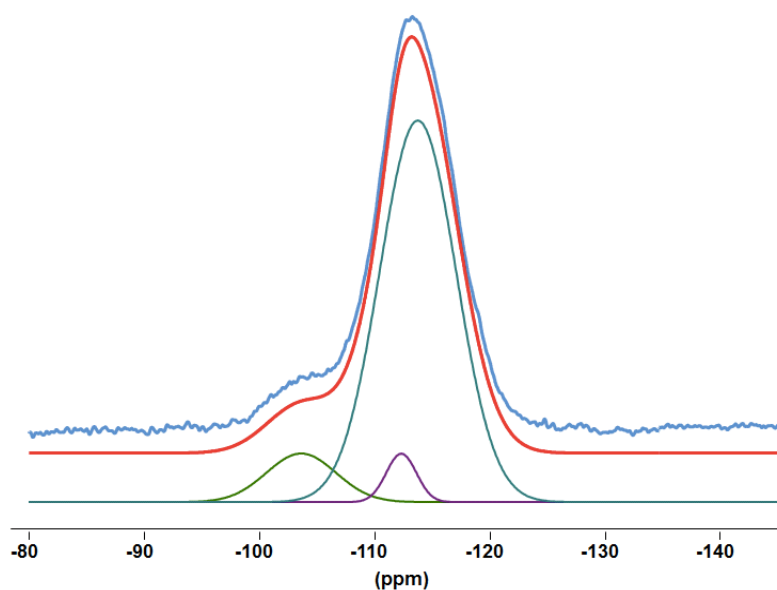
En vista de que la microporosidad no se ve afectada por los tratamientos hidrotermales, se realizó otro tratamiento a  $700^\circ\text{C}$ .

El difractograma obtenido concuerda con la tendencia mostrada en los dos casos anteriores:



**Imagen 4.11.** DRX de la zeolita SSZ-74 vapor 3

La tendencia hacia picos menos intensos y más anchos en los difractogramas parece clara tras este tercer tratamiento, en cambio, analizando el espectro RMN de  $^{29}\text{Si}$  se ve que la concentración de defectos disminuye en este caso:



**Imagen 4.12.** RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita de SSZ-74 vapor 3

N°	$\delta$ (ppm)	Coordinación	Intensidad (%)
1	-102.65	$\text{Q}^3$	9.95
2	-112.33	$\text{Q}^4$	4.33
3	-113.76	$\text{Q}^4$	85.72

En efecto, se puede observar de los datos de la deconvolución que los defectos han disminuido hasta aproximadamente un 10%, lo cual nos indica que a esta

temperatura el tratamiento sí ha sido efectivo y la estructura se parece estar ordenando, lo cual podría estar de acuerdo con el ensanchamiento de los picos de difracción.

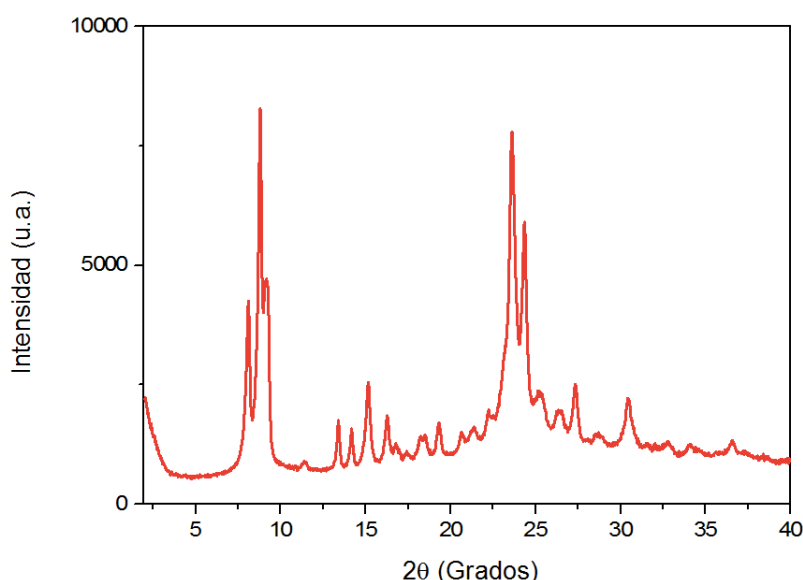
Para comprobar que estos resultados son reales y que no se está amorfizando la zeolita, se realizó la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> para obtener su caracterización textural.

Los datos obtenidos de esta isoterma son: área BET 332 m<sup>2</sup>/g, área microporo 302 m<sup>2</sup>/g y volumen de microporo 0.146 cm<sup>3</sup>/g.

A la luz de los resultados, podemos afirmar que la estructura no se está amorfizando y que se está reordenando a causa de los tratamientos hidrotermales, disminuyendo sus defectos, por lo que se continúa aumentando la temperatura del tratamiento para ver si mejoran los resultados.

#### 4.1.2.4. Tratamiento a 750°C

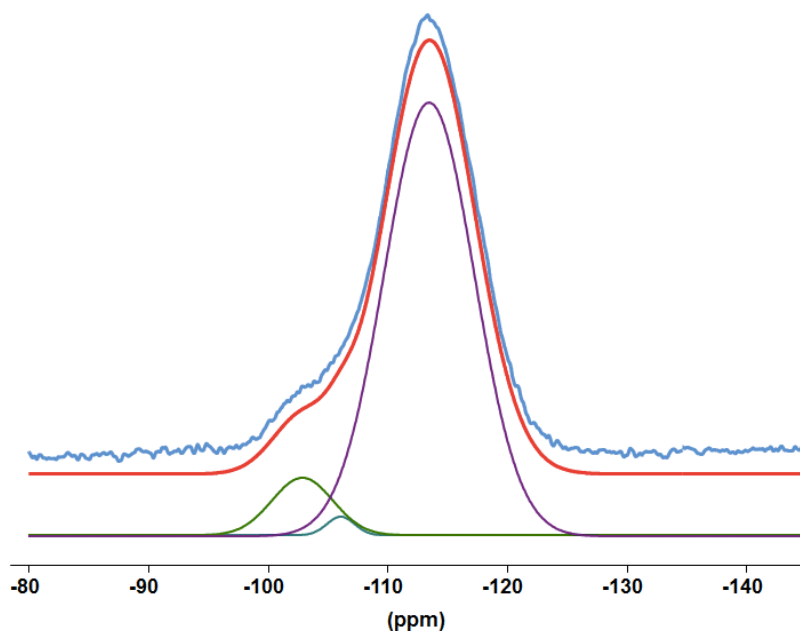
El procedimiento es el mismo que en los tres casos anteriores, prestando especial interés a la cantidad de defectos que se han podido eliminar con un tratamiento más severo.



**Imagen 4.13.** DRX de la zeolita SSZ-74 vapor 4

Se puede observar en el difractograma obtenido que al aumentar la temperatura del tratamiento hidrotermal de 700 a 750°C no se aprecia disminución de la intensidad ni ensanchamiento de los picos de difracción. Al contrario, la tendencia parece que es una mejor resolución del difractograma, especialmente apreciable en la zona de ángulo bajo (7-10° 2θ).

Para comprobar si los tratamientos seguían surtiendo efecto se cuantificó su espectro de RMN de <sup>29</sup>Si:



**Imagen 4.14.** Espectro de  $^{29}\text{Si}$ -RMN de la zeolita SSZ-74 vapor 4

N°	$\delta$ (ppm)	Coordinación	Intensidad (%)
1	-102.91	$\text{Q}^3$	8.00
2	-106.11	$\text{Q}^3$	1.14
3	-113.49	$\text{Q}^4$	90.86

El espectro es similar al de la zeolita tratada a  $700^\circ\text{C}$  (V3), pero se puede apreciar que el aumento de la temperatura sigue produciendo un efecto positivo y la cantidad de defectos disminuye esta vez a un 9%.

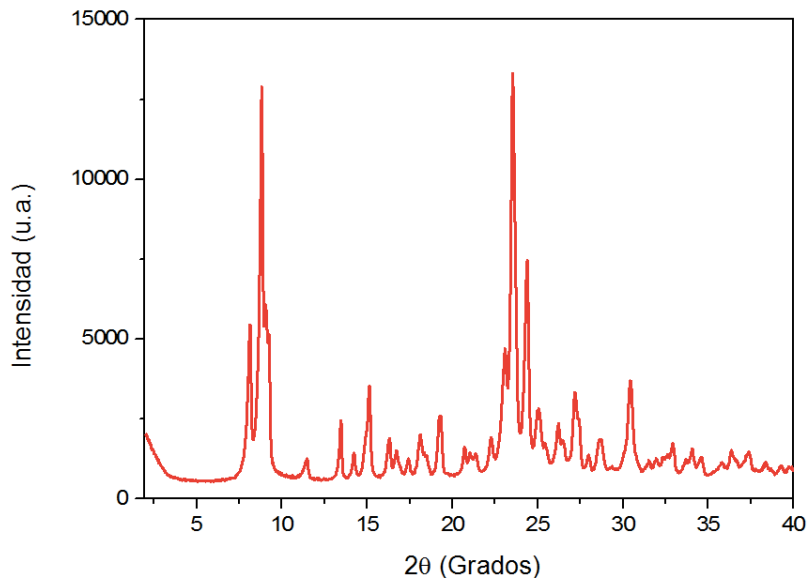
Los efectos que este reordenamiento producen en la estructura se pueden ver en los datos obtenidos a partir de su isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$ .

Los datos que se obtuvieron: área BET  $315 \text{ m}^2/\text{g}$ , área microporo  $281 \text{ m}^2/\text{g}$  y volumen microporo  $0.138 \text{ cm}^3/\text{g}$ , indican que el volumen de microporo comienza a hacerse más pequeño, lo que podría ser indicativo de que el reordenamiento de la estructura puede estar causando una ligera modificación en la microporosidad y las propiedades de adsorción.

#### 4.1.2.5. Tratamiento a $800^\circ\text{C}$

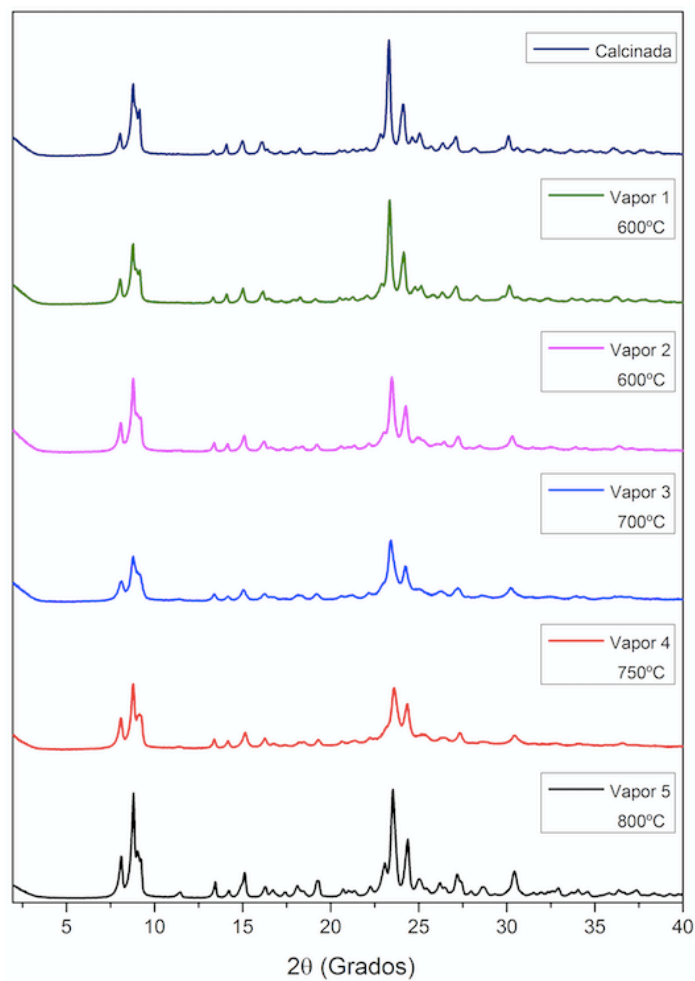
A continuación, se llevó a cabo el tratamiento hidrotermal a  $800^\circ\text{C}$  para ver la evolución del material y, en este caso, el difractograma obtenido fue el siguiente:





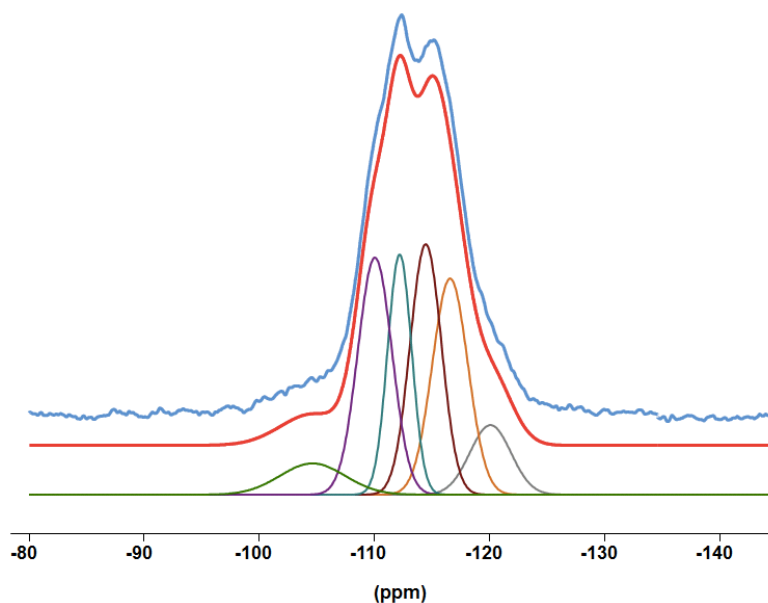
**Imagen 4.15.** DRX de la zeolita SSZ-74 vapor 5

Se puede apreciar que los picos son más intensos y más estrechos, lo que suele indicar un mayor grado de cristalinidad, pero las diferencias son aún más acusadas si se compara con el DRX de los demás tratamientos:



**Imagen 4.16.** Comparación de los DRX entre la zeolita SSZ-74 calcinada y tratada con vapor 1 a 5

Con el prometedor difractograma se realizaron los análisis de  $^{29}\text{Si}$ -RMN con los siguientes resultados:



**Imagen 4.17.** RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita SSZ-74 vapor 5

En este caso, el espectro presenta un aspecto diferente, se aprecia mayor resolución de bandas en la zona donde aparecen las señales de  $\text{Q}^4$  y el hombro correspondiente a la banda  $\text{Q}^3$  parece de menor intensidad que en las muestras anteriores. Los resultados de la deconvolución son:

N°	$\delta$ (ppm)	Coordinación	Intensidad (%)
1	-104.66	$\text{Q}^3$	5.97
2	-110.08	$\text{Q}^4$	23.59
3	-112.23	$\text{Q}^4$	16.79
4	-114.51	$\text{Q}^4$	22.84
5	-116.62	$\text{Q}^4$	22.45
6	-120.13	$\text{Q}^4$	8.36

Con una cantidad de silanoles en torno a un 6% se puede afirmar que el tratamiento con vapor de agua a  $800^\circ\text{C}$  ha sido efectivo y que la estructura se ha reordenado por condensación de grupos silanoles. Es importante mencionar que cada uno de los tratamientos se ha realizado a muestras calcinadas idénticas e independientes, no han sido tratamientos consecutivos de la misma muestra.

Como en las muestras anteriores se midió la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  y los resultados obtenidos fueron: área BET  $313 \text{ m}^2/\text{g}$ , área microporo  $255 \text{ m}^2/\text{g}$  y volumen de microporo  $0.126 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Tras este tratamiento sí se aprecia una disminución en la capacidad de adsorción de la zeolita reordenada.

De los tratamientos realizados a esta zeolita se pueden obtener dos conclusiones importantes. La primera de ellas es que, a diferencia de lo que se ha podido encontrar en la bibliografía, los defectos producidos por las vacantes de silicio en la estructura han sido eliminados significativamente, de un 16% en la estructura inicial a un 6% en el último tratamiento de vapor. La segunda conclusión, consecuencia directa de la primera, es la disminución del volumen de microporo debido al reordenamiento que ha sufrido la zeolita, disminuyendo de  $0.149 \text{ cm}^3/\text{g}$  a

0.126 cm<sup>3</sup>/g. Esto puede suponer diferencias en la selectividad de adsorción a distintas moléculas, lo cual puede jugar un papel crucial en la separación de determinados compuestos.

A modo de resumen se muestra en la siguiente tabla los distintos tratamientos hidrotermales realizados y los principales resultados obtenidos:

Muestra	T (°C)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Á. Microporo (m <sup>2</sup> /g)	V. Microporo (cm <sup>3</sup> /g)	% SiOH
Calcinada	580	339	303	0.149	15.89
Vapor 1	600	345	309	0.152	19.89
Vapor 2	650	342	306	0.151	15.41
Vapor 3	700	332	302	0.146	9.95
Vapor 4	750	315	281	0.138	9.14
Vapor 5	800	313	255	0.126	5.97

Finalmente, hay que mencionar que se realizó un último tratamiento con vapor a 850°C que no se ha incluido en esta memoria y que dio como resultado un DRX similar al del tratamiento a 800°C, pero no mejoró en cuanto a resolución de bandas del espectro de RMN ni disminuyó la concentración de silanoles, sino que aumentó ligeramente.

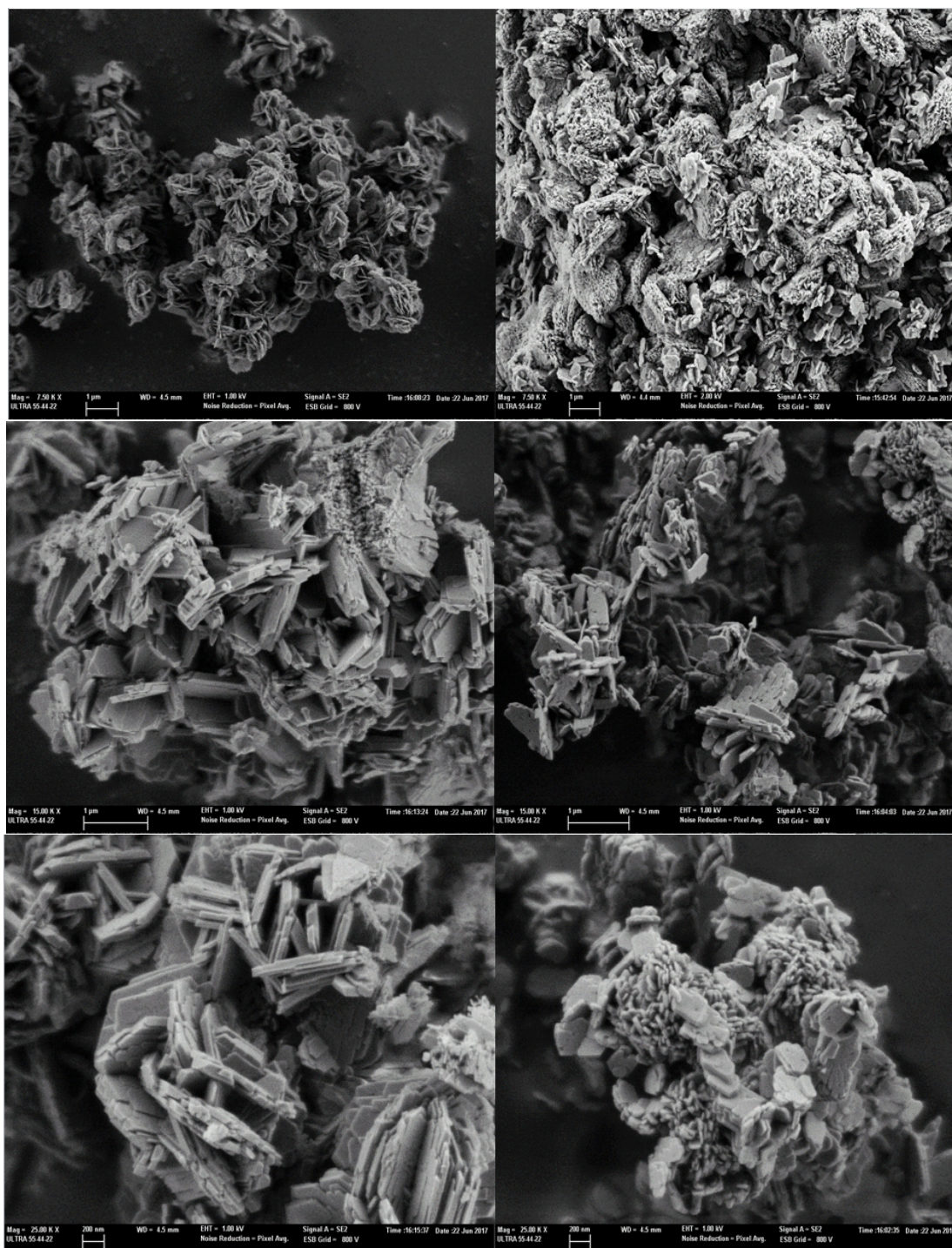
Por tanto, se puede concluir que el tratamiento de la zeolita SSZ-74 puramente silíceo con vapor de agua a 800°C ha resultado ser el óptimo para reducir la concentración de defectos presentes en la estructura original por ocupación de las vacantes de Si y condensación de los silanoles.

En el siguiente apartado se presenta un estudio más exhaustivo de este material comparado con la zeolita de partida.

#### **4.1.3. Caracterización de la zeolita SSZ-74 antes y después del tratamiento hidrotermal a 800°C**

##### **4.1.3.1. Microscopía electrónica de barrido (FESEM)**

En primer lugar, se analizaron ambas zeolitas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y las imágenes obtenidas de muestran a continuación:



**Imagen 4.18.** FESEM a 7.5, 15 y 25k aumentos de la zeolita SSZ-74 sin calcinar (izquierda) y la tratada con vapor 5 (derecha)

Se puede observar que la morfología de los cristales se sigue manteniendo después del tratamiento hidrotérmico a 800°C, tratándose de aglomeraciones de cristales en forma de plaquetas de tamaño inferior a 1 µm. Sin embargo, parece apreciarse una ligera disminución del tamaño de cristal tras el tratamiento hidrotérmico que podría estar relacionada con el mecanismo de ocupación de las vacantes de Si en la estructura. Se ha descrito [38] que el *annealing* puede ocurrir por migración de Si desde otras posiciones y podría ser que el Si que migra fuera preferentemente de la parte externa de los cristales, lo que justificaría la disminución del tamaño.

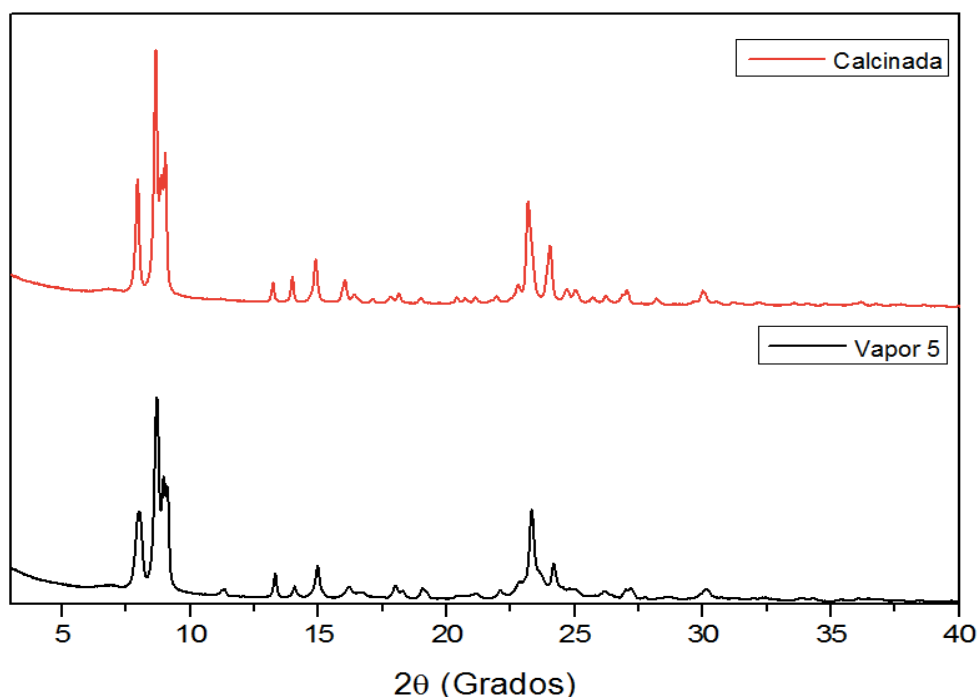
Por lo tanto, se puede concluir que la severidad del tratamiento con vapor de agua a 800°C no parece afectar al hábito cristalino de la zeolita SSZ-74, aunque sí hace disminuir su tamaño.

#### 4.1.3.2. Análisis avanzado por DRX

Se realizaron también unos análisis avanzados de DRX a las dos zeolitas para comprobar su estabilidad térmica. Estos análisis consistieron en una medida del difractograma de rayos X a cada una de las muestras tras una deshidratación a 200°C y un posterior calentamiento a 800°C.

Las medidas fueron realizadas en geometría de Bragg-Bretano empleando un difractómetro X'Pert PRO de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se usó radiación de rayos X de Cu K $\alpha$  ( $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$ ,  $I_2/I_1 = 0.5$ ), y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro fue de 240 mm, y se utilizó una rendija fija de 1/16°. El rango de medida fue de 3.0° a 75.0° ( $2\theta$ ), aunque en las siguientes imágenes (4.19. y 4.20.) solo aparece hasta 40.0°, con un paso de 0.017° ( $2\theta$ ) y un tiempo de medida de 8750 segundos por paso. La medida se repitió 33 veces, sumándose los resultados para mejorar la estadística. La medida se realizó a 30°C. Antes de las medidas, las muestras se deshidrataron in situ en atmósfera de aire seco empleando una cámara Anton-Paar XRK-900 conectada al difractómetro.

Los difractogramas obtenidos para las zeolitas de partida deshidratadas son las que aparecen en la **imagen 4.19.**:

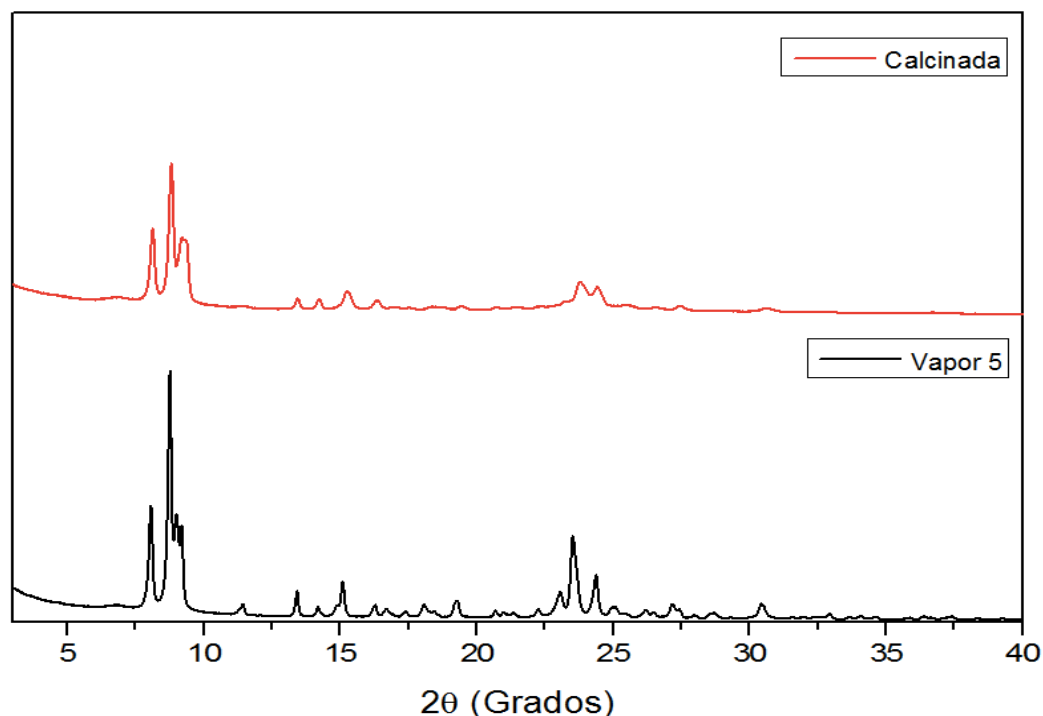


**Imagen 4.19.** Comparación entre los DRX de las zeolita SSZ-74 calcinada y vapor 5

Se puede observar en este caso como los picos de los dos difractogramas son muy parecidos en intensidad, sobre todo los que aparecen entre 5 y 10° ( $2\theta$ ), mostrando en ambos casos una buena cristalinidad. El hecho de que la intensidad en los picos del difractograma de la zeolita tratada con vapor sea más baja se puede

deber al hecho de que la estructura es más compacta debido al reordenamiento que se ha producido.

A continuación, en la **imagen 4.20.**, se muestran los DRX de las misma zeolitas tras ser sometidas a un calentamiento a 800°C en aire seco:



**Imagen 4.20.** Comparación entre los DRX de la zeolita SSZ-74 calcinada y vapor 5 calcinadas a 800°C

En este análisis se puede ver como el difractograma correspondiente a la muestra calcinada pierde intensidad y gana anchura con respecto a la misma muestra deshidratada, mientras que la tratada con vapor muestra un difractograma prácticamente inalterado. Esto demuestra la mayor estabilidad térmica de la muestra tratada previamente con vapor de agua a 800°C, debido a que la estructura se reordenó con átomos de silicio ocupando los huecos vacantes en la estructura calcinada.

Los resultados aquí mostrados están siendo actualmente analizados mediante métodos de afinamiento para poder obtener los parámetros estructurales.

#### **4.1.3.3. Estudios de adsorción**

Finalmente, se llevó a cabo un estudio más exhaustivo de las propiedades de adsorción con el fin de averiguar si el reordenamiento de la estructura producido por la condensación de silanoles tiene influencia en las propiedades de hidrofilia/hidrofobia de la zeolita y en su diámetro de poro.

Para ello, se realizaron estudios de adsorción de CO<sub>2</sub> y argón con las muestras de zeolita puramente silícea calcinada y la tratada con vapor de agua a 800°C.

A partir de los datos de adsorción de CO<sub>2</sub> se puede obtener su calor de adsorción, que normalmente disminuye al aumentar el carácter hidrófobo. Por otro

lado, de las isothermas de adsorción de Ar se puede obtener el diámetro y distribución de microporo.

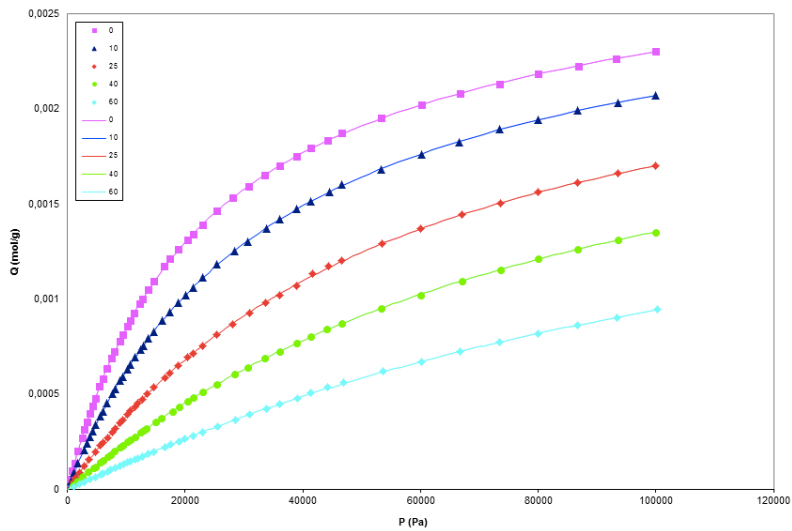
Para el caso de la adsorción de CO<sub>2</sub> se realizaron isothermas a cinco temperaturas diferentes previa deshidratación de las muestras a 400°C. Las temperaturas elegidas fueron: 0, 10, 25, 40 y 60°C, y para el tratamiento matemático de los datos se utilizó un desarrollo tipo Virial[39] truncado en el cuarto término:

$$\ln\left(\frac{P}{Q}\right) = A_0 + A_1Q + A_2Q^2 + A_3Q^3 + A_4Q^4$$

**Ecuación 4.1.** Ecuación tipo Virial

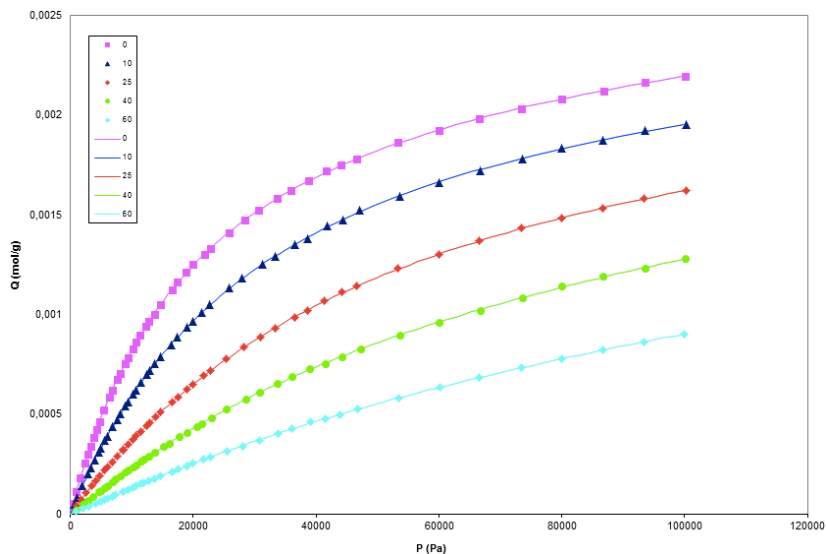
siendo Q el factor de recubrimiento y P la presión.

Las isothermas para la muestra calcinada son las siguientes:



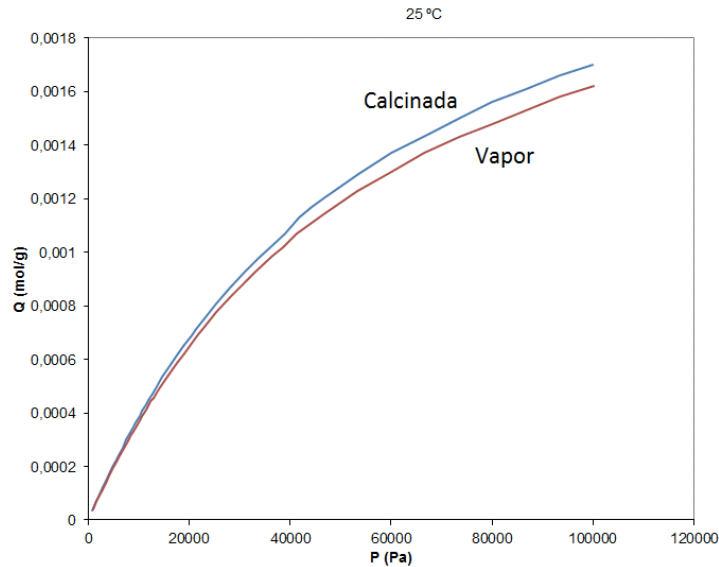
**Imagen 4.21.** Isotherma de CO<sub>2</sub> para la zeolita SSZ-74 calcinada

Y las isothermas para la zeolita tratada con vapor:



**Imagen 4.22.** Isotermas de CO<sub>2</sub> para la zeolita SSZ-74 vapor 5

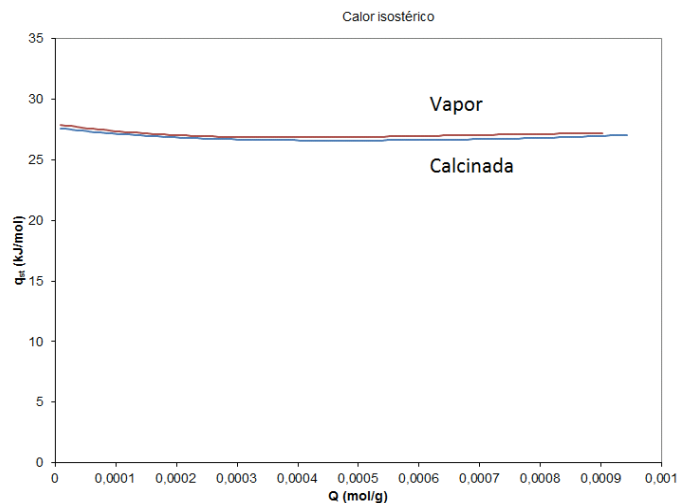
Como se puede apreciar, las diferencias entre las isotermas de las dos muestras son mínimas. A título de ejemplo se muestra en la **imagen 4.23**. la comparativa entre las isotermas a 25°C, confirmando que son prácticamente coincidentes, diferenciándose en una capacidad de adsorción ligeramente superior para la zeolita calcinada de partida.



**Imagen 4.23.** Comparativa entre isotermas de la zeolita SSZ-74 calcinada y vapor

A la luz de estos hechos experimentales se prevé que las diferencias en los calores isostéricos de ambas sean muy pequeñas.

En efecto, a partir de los datos de las isotermas medidas a distintas temperaturas, y utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron mostrada en el **apartado 3.4.8**. se procedió a calcular el calor isostérico de adsorción en función del recubrimiento, resultando ser prácticamente idénticos:

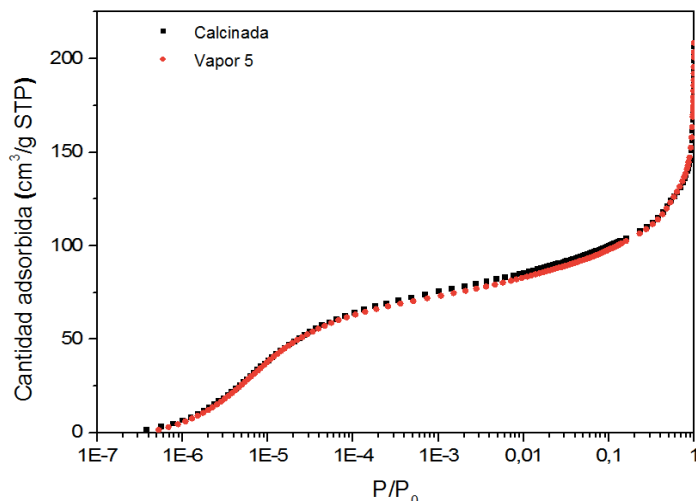


**Imagen 4.24.** Calor isostérico en función del grado de recubrimiento



Los valores del calor isostérico extrapolado a recubrimiento cero en ambos casos están muy próximos a 27KJ/mol y prácticamente se mantienen constantes con el recubrimiento. Por lo tanto, las posibles diferencias en el carácter hidrófobo de la zeolita tras la condensación de silanoles no son suficientemente relevantes para modificar el calor de adsorción de CO<sub>2</sub>.

A continuación, se realizaron los estudios de adsorción de Ar, que nos permiten conocer la distribución del tamaño de poro en el rango del microporo dentro de la zeolita. En la siguiente imagen se muestran las isothermas de adsorción de Ar para las dos muestras en escala logarítmica, para poder apreciar cambios en la distribución de microporo entre ellas:

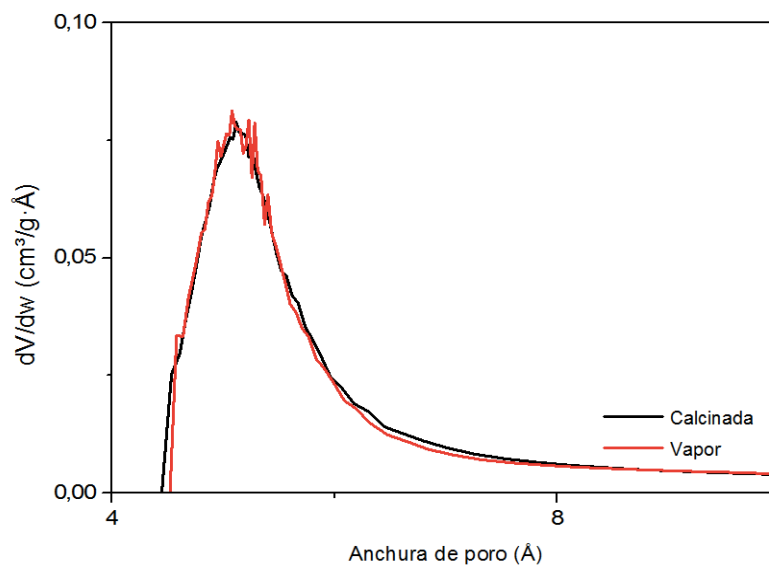


**Imagen 4.25.** Isothermas de adsorción de Ar para la zeolita SSZ-74 calcinada y vapor 5

Ambas isothermas son prácticamente iguales, especialmente en la zona de bajas presiones, lo que indica que no hay diferencias en el diámetro de poro de las dos zeolitas.

Para confirmarlo se utilizó el ya mencionado modelo de Hovarth-Kawazoe aplicado a los datos de la isoterma de adsorción de Ar, y a continuación, en la **imagen 4.26**, se muestra una comparativa de la distribución de microporo obtenida para las dos zeolitas.

Se puede apreciar que la distribución del tamaño es la misma en los dos casos, obteniéndose un máximo en torno a 5.1 Å.



**Imagen 4.26.** Comparativa en la distribución del tamaño de microporo entre la zeolita calcinada y la tratada con vapor aplicando el modelo de Hovarth-Kawazoe a al isoterma de adsorción de Ar

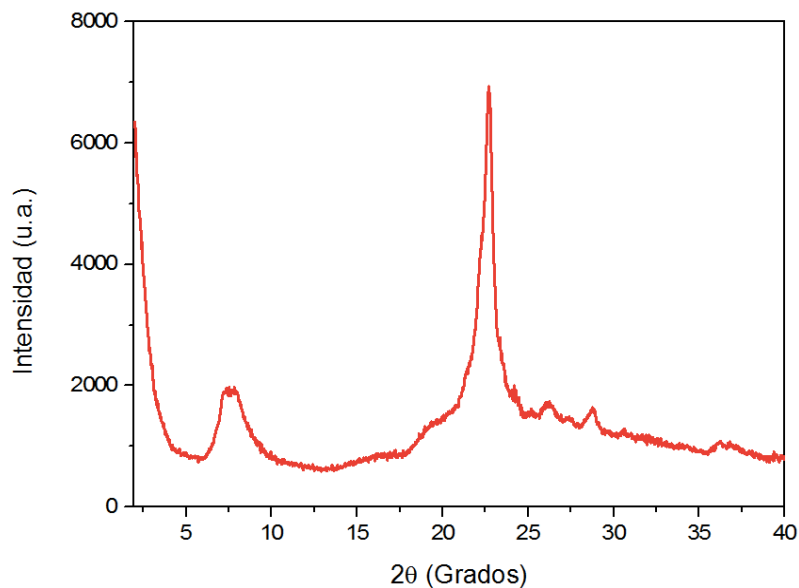
Por lo tanto, se puede concluir a partir de este estudio que ni las propiedades de adsorción ni el diámetro de poro se ven modificados por el reordenamiento estructural evidenciado por DRX que tiene lugar durante el tratamiento con vapor de agua a 800°C en la zeolita SSZ-74.

## 4.2. Zeolita SSZ-74 en forma de aluminosilicato

La síntesis de la zeolita SSZ-74 en forma de aluminosilicato destacó por su complejidad a la hora de obtenerse de forma pura, por lo que se realizaron diferentes pruebas para obtenerla. La manera de confirmar la estructura de nuevo fue la realización de un difractograma de rayos X en polvo.

Por analogía con la síntesis puramente silícea, la primera prueba que se realizó fue la síntesis con una relación Si/Al=50, a temperatura de 150°C empleando isopropóxido de aluminio 98% como fuente de aluminio y un tiempo de síntesis de siete días.

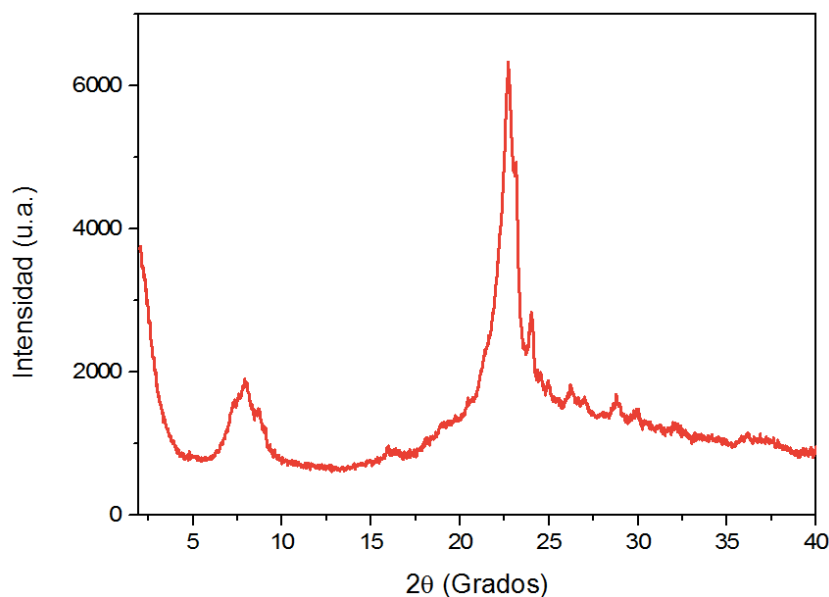
El difractograma obtenido en estas condiciones fue:



**Imagen 4.27.** DRX del aluminosilicato SSZ-74 en condiciones “estándar”

Se observa que la cantidad de amorfo, combinada con otra fase que puede ser zeolita Beta, es bastante grande, por lo que se probó a continuación a añadir un 10% de la sílice como siembra en forma de zeolita SSZ-74 pura sílice, repitiendo las mismas condiciones experimentales.

En este caso, el DRX del material obtenido fue el siguiente:

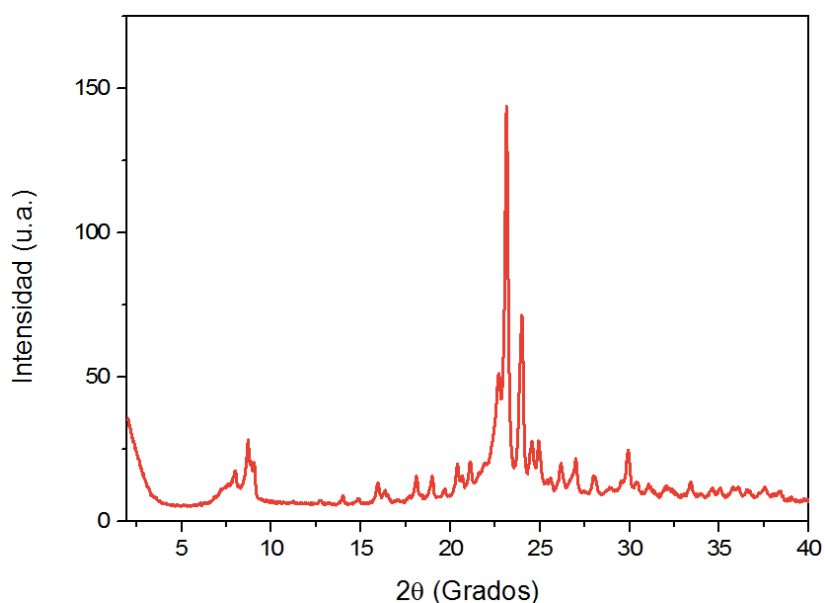


**Imagen 4.28.** DRX del aluminosilicato SSZ-74 añadiendo un 10% de siembra

Comparado con el difractograma anterior, la mezcla de fases se mantiene, incluso no se puede confirmar la formación de la fase deseada debido a que los picos que aparecen pueden ser de los cristales empleados como siembra.

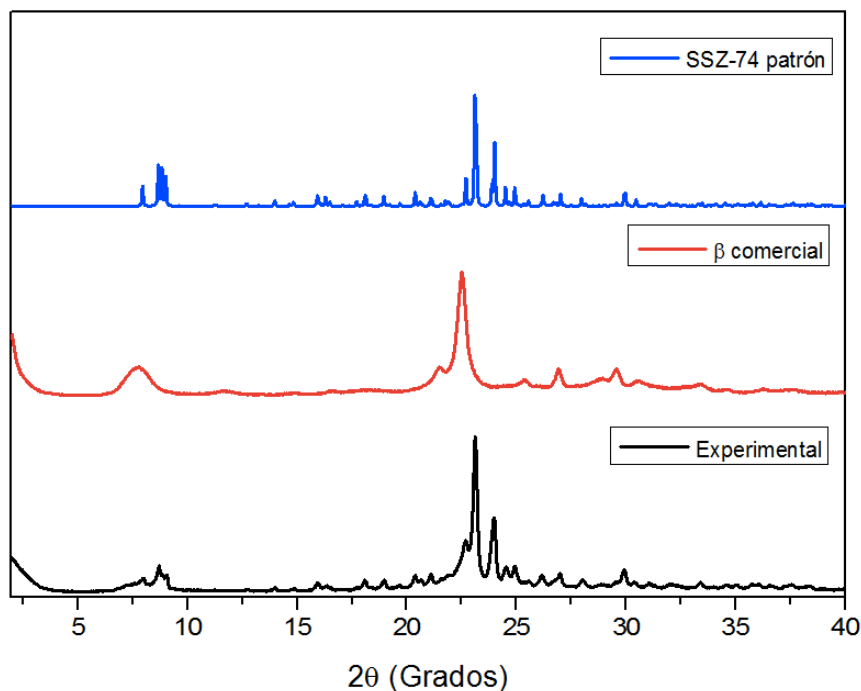
En el siguiente experimento se probó a aumentar la cantidad de siembra a un 15% para intentar favorecer la cristalización, manteniendo el resto de condiciones.

El propósito de la siembra en este caso se cumple, y el difractograma obtenido (**imagen 4.29.**) aparece mucho más limpio, por lo que se puede afirmar que desaparece la fase amorfa, pero se obtiene una mezcla de fases de zeolitas SSZ-74 y Beta. Esto se puede comprobar en la zona donde aparecen los picos a ángulos bajos ( $2\theta < 10^\circ$ ).



**Imagen 4.29.** DRX del aluminosilicato SSZ-74 sintetizado con un 15% de siembra

Se muestran a continuación el difractograma experimental y la comparación con el patrón de zeolita SSZ-74 y una zeolita Beta comercial:



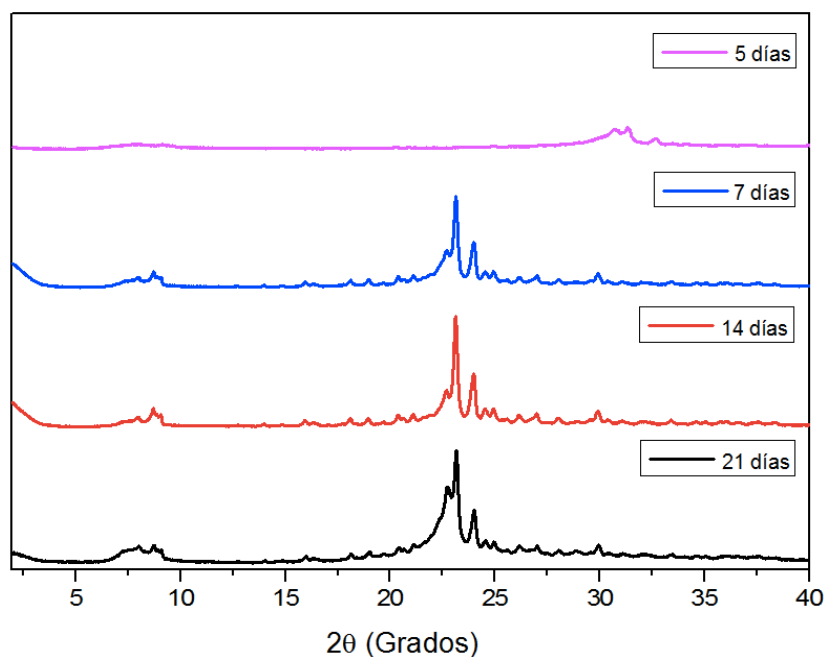
**Imagen 4.30.** Comparación del DRX de la síntesis de SSZ-74 con Al, el de una zeolita Beta comercial y el patrón de SSZ-74.

Viendo que la cantidad de siembra parece apropiada para obtener la zeolita deseada, lo que a continuación se hizo fue variar las demás condiciones experimentales con el fin de obtener una única fase.

El primer parámetro que se estudió fue el tiempo de síntesis, debido a que la mezcla contiene zeolita beta, la cual tiene un tamaño de poro mayor y en general en las síntesis de zeolitas primero se forman las de porosidad mayor y evolucionan hacia estructuras menos porosas [40]. También se hizo un experimento a un tiempo de síntesis menor (5 días) para confirmar la tendencia.

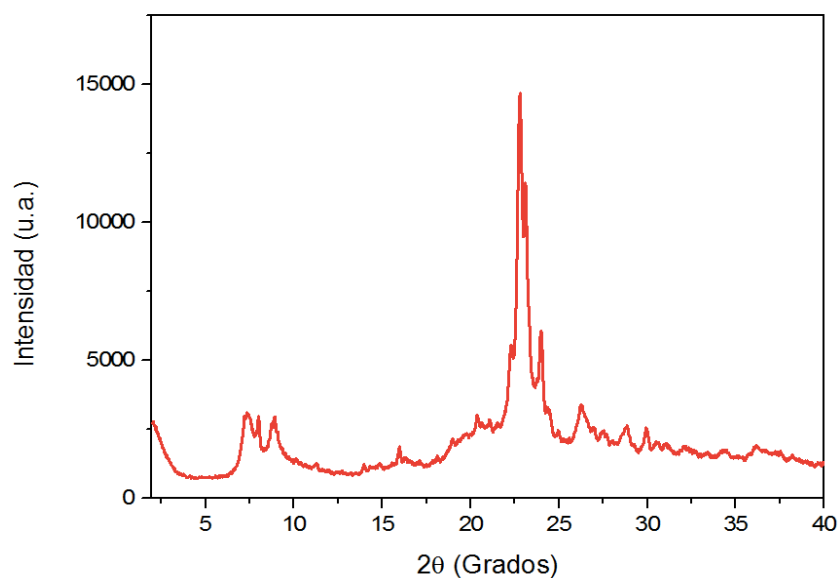
Aumentando los tiempos de síntesis a 14 e incluso 21 días se obtienen los siguientes resultados, cuyos DRX se muestran en la **imagen 4.31**..:

- A los 14 días la cristalinidad aumenta con respecto a los difractogramas obtenidos a 7 días e incluso parece que disminuye la cantidad de zeolita beta.
- A 21 días, contrariamente a lo esperado, la cristalinidad parece disminuir con respecto a los tiempos de anteriores, siendo la síntesis de 14 días la que posee mayor cristalinidad. Sin embargo, se sigue detectando la presencia de zeolita Beta en el DRX.



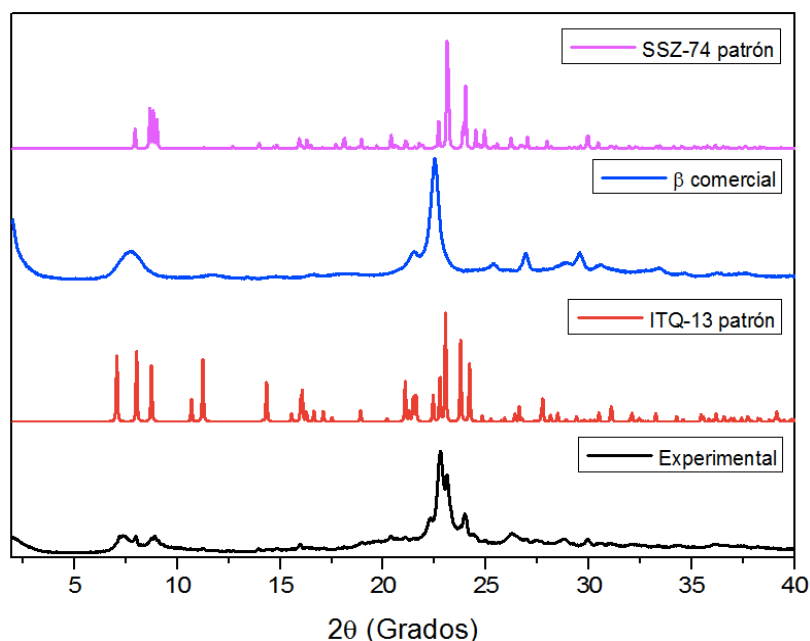
**Imagen 4.31.** Comparación de los DRX de las síntesis de SSZ-74 con Al a 5, 7, 14 y 21 días

El siguiente paso en las pruebas fue el aumento de la temperatura de síntesis, pasando de 150°C a 185°C, pensando que favorecerá la cinética de la cristalización y se podría obtener la zeolita SSZ-74 pura en forma de aluminosilicato a un tiempo de 7 días.



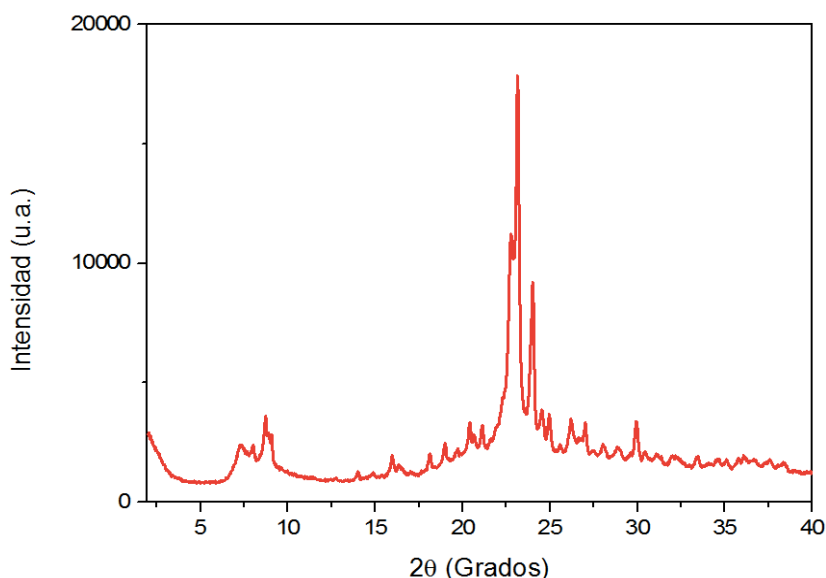
**Imagen 4.32.** DRX de la síntesis de zeolita SSZ-74 con Al a 185°C y 7 días

El difractograma no solo parece mostrar una mezcla de dos fases sino que en este caso parece que existen un mínimo de tres fases. Las fases identificadas, a parte de SSZ-74, fueron las zeolitas Beta e ITQ-13, como aparece a continuación:



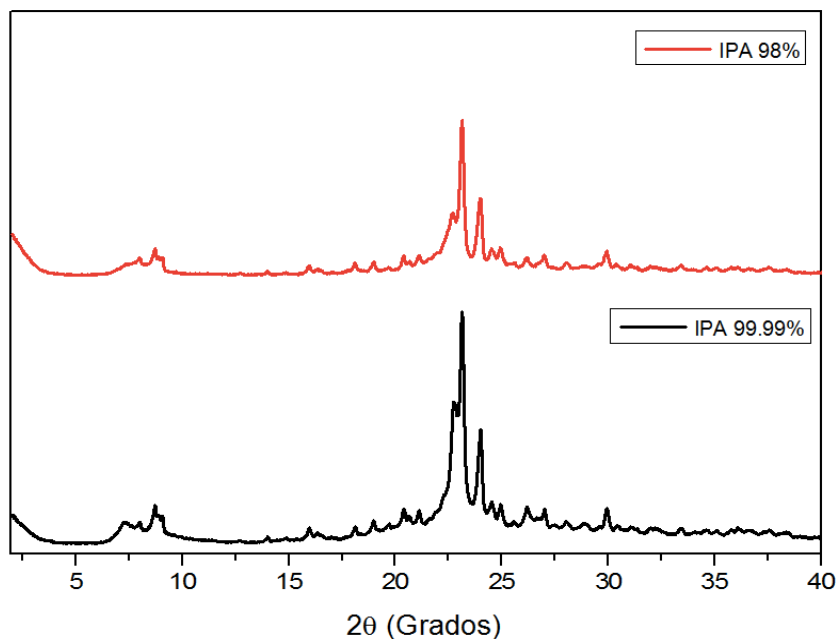
**Imagen 4.33.** Comparación entre los DRX de la síntesis de zeolita SSZ-74 con Al a 185°C con los patrones de SSZ-74 e ITQ-13 y Beta comercial

El siguiente parámetro a modificar fue el precursor de aluminio empleado en la síntesis, utilizando el mismo compuesto de la misma casa comercial pero con un grado de pureza mayor, lo que a priori haría que se favoreciera la incorporación de aluminio. En concreto, se empleó isopropóxido de aluminio del 99.99% de pureza, en lugar del 98% empleado en los experimentos anteriores. Se mantuvo la relación Si/Al=50 en el gel y el resto de condiciones estándar de 150°C y 7 días. El resultado fue el siguiente:



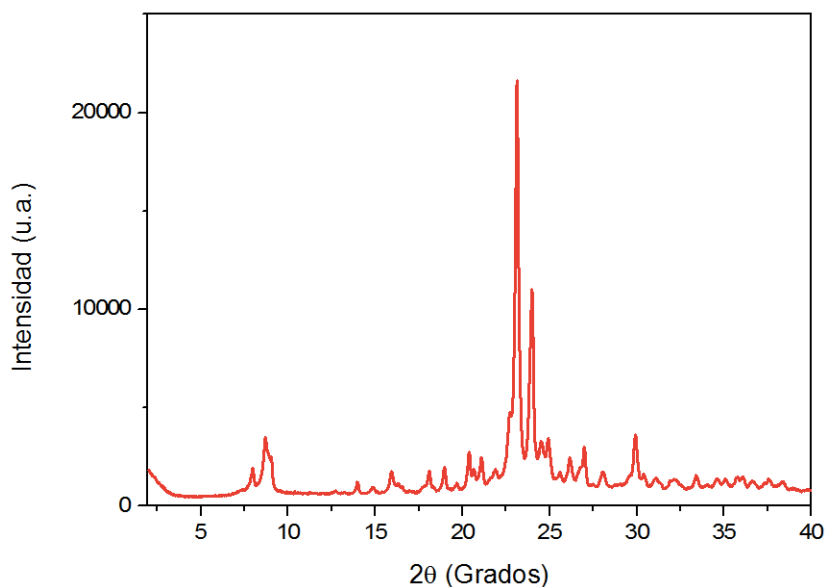
**Imagen 4.34.** DRX de la síntesis de SSZ-74 con IPA >99.99%

El difractograma parece seguir indicando la presencia de zeolita Beta si lo comparamos con el obtenido para las mismas condiciones y con el precursor original, incluso puede parecer que en este caso se obtiene más proporción de la zeolita beta:



**Imagen 4.35.** Comparación entre DRX de las síntesis de SSZ-74 con Al empleando diferentes precursores

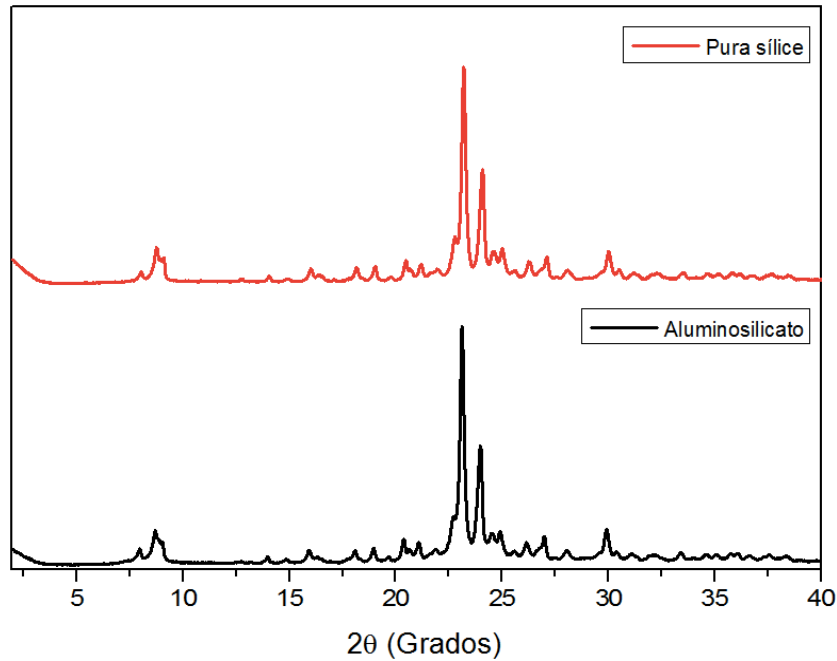
A la vista de los resultados obtenidos se deduce que la incorporación de Al en la zeolita SSZ-74 no está favorecida, por lo que se intentó la síntesis con un menor contenido en Al, en concreto, una relación Si/Al=100. Para ello, se añadió la mitad de isopropóxido de aluminio al gel, utilizando el precursor original y las condiciones de síntesis estándar. El DRX del material obtenido fue:



**Imagen 4.36.** DRX de la zeolita SSZ-74 con Si/Al=100

Este difractograma sí corresponde con el de la zeolita SSZ-74 pura y confirma que la síntesis de la zeolita en forma de aluminosilicato es posible. Si se compara el DRX con el obtenido para la zeolita pura sílice parece no dejar lugar a dudas:



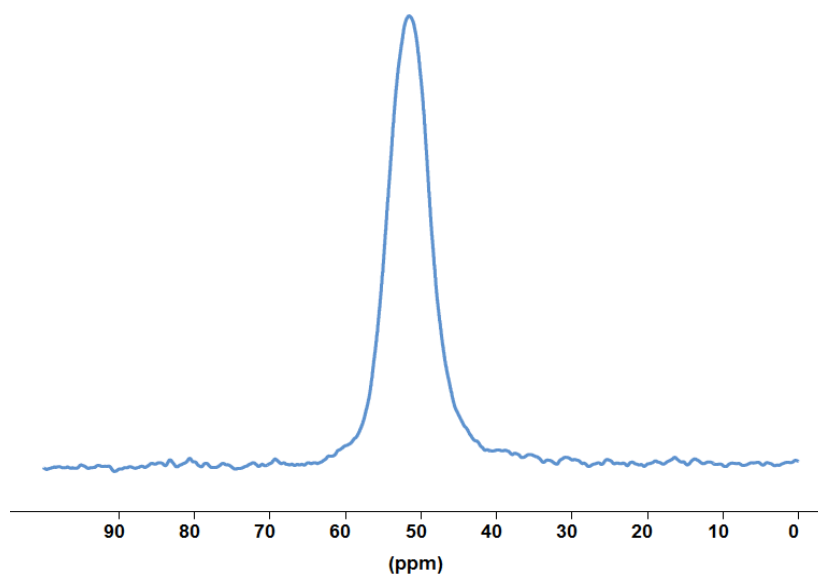


**Imagen 4.37.** Comparación de los DRX de las zeolitas SSZ-74 pura sílice y aluminosilicato

Para conocer la cantidad exacta de aluminio que se ha incorporado a la zeolita se realizó un análisis químico (ICP), obteniendo una relación Si/Al próxima a 50. Esto quiere decir que se ha incorporado una cantidad de Al mayor de la esperada, achacando esto a una posible hidrólisis parcial del isopropóxido de aluminio a hidróxido de aluminio o alúmina, aumentando consecuentemente su concentración y añadiendo más cantidad de la que se pensaba.

La forma de conocer si el aluminio se ha incorporado a la red de la zeolita es realizar un análisis de RMN de  $^{27}\text{Al}$ , ya que el aluminio en red (posición tetraédrica) presenta un pico característico alrededor de 50ppm.

El espectro de  $^{27}\text{Al}$ -RMN obtenido fue:



**Imagen 4.38.**  $^{27}\text{Al}$ -RMN de la zeolita SSZ-74 en forma aluminosilicato

Se demuestra con este espectro que todo el aluminio se ha incorporado a la estructura.

Al igual que para la muestra pura sílice sin calcinar, a esta zeolita se le realizó un análisis termogravimétrico, el cual demuestra pérdidas progresivas de peso que se deben a la eliminación del orgánico presente dentro de la zeolita que, en este caso, interacciona más fuertemente con la red zeolítica puesto que compensa la carga introducida por el aluminio.

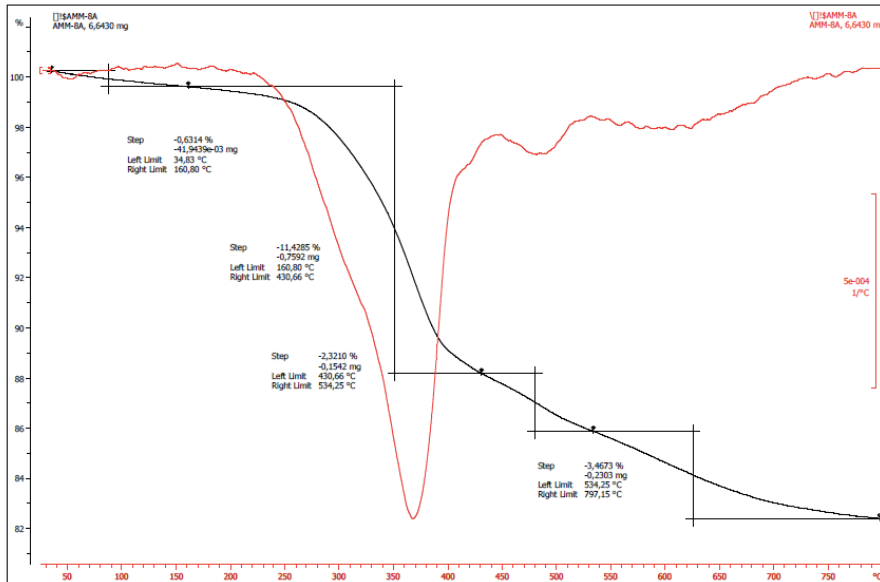
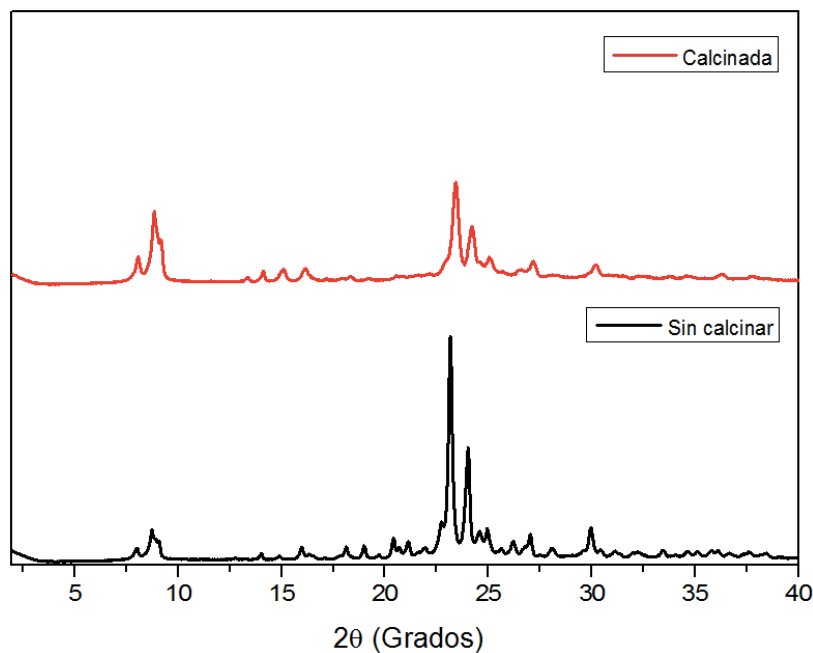


Imagen 4.39. TG de la zeolitaSSZ-74 en forma aluminosilicato

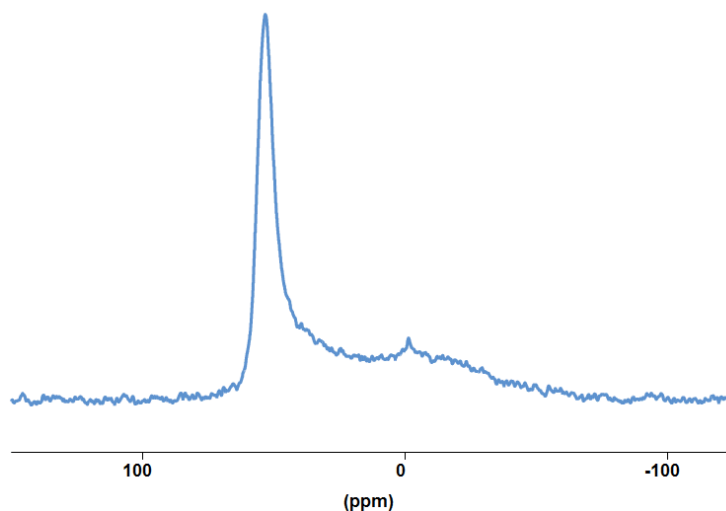
#### 4.2.1. Calcinación de la zeolita SSZ-74 en forma de aluminosilicato

Esta zeolita fue calcinada a 580°C siguiendo el programa de temperatura que se utilizó para su versión pura sílice y que se describía en el apartado 3.2.1..



**Imagen 4.40.** Comparación de los DRX entre la zeolita SSZ-74 con aluminio antes y después de calcinar

La estructura cristalina parece mantenerse, aunque se observa una disminución en la intensidad de los picos de difracción en la zona media. Por otro lado, como consecuencia de la calcinación a elevada temperatura es posible que parte de los aluminios incorporados en red (coordinación tetraédrica) hayan abandonado la estructura para colocarse en posiciones extrared (coordinación octaédrica). Con el propósito de dar cuenta de ello se le realizó a la muestra calcinada un análisis de RMN de  $^{27}\text{Al}$ :

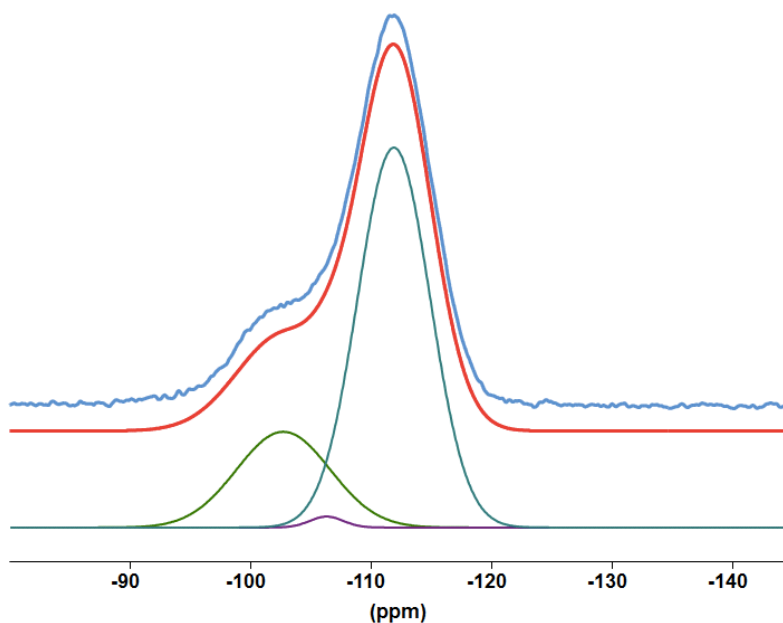


**Imagen 4.41.**  $^{27}\text{Al}$ -RMN de la zeolita SSZ-74 en forma de aluminosilicato calcinada

Tal como se ve en el espectro, aparece una nueva señal en torno a 0 ppm que confirma que parte del Al ha salido de la red y se encuentra en coordinación octaédrica. Sin embargo, la mayor parte de la señal sigue correspondiendo a aluminio incorporado en la red en coordinación tetraédrica. La desaluminización parcial de zeolitas durante la calcinación es un hecho observado habitualmente [41].

La zeolita SSZ-74 con aluminio calcinada se analizó también por RMN de  $^{29}\text{Si}$  que, además de detectar la presencia de silanoles, permite ver las señales correspondientes a entornos de Si rodeados de Al, con lo que en principio es posible cuantificar la relación Si/Al en red. Sin embargo, las señales correspondientes a Si(3Si,1Al) y Si(3Si,1OH) aparecen muy cerca y se solapan, con lo que resulta difícil la cuantificación.

El espectro de  $^{29}\text{Si}$ -RMN de esta zeolita junto con los resultados de la deconvolución se muestran a continuación:

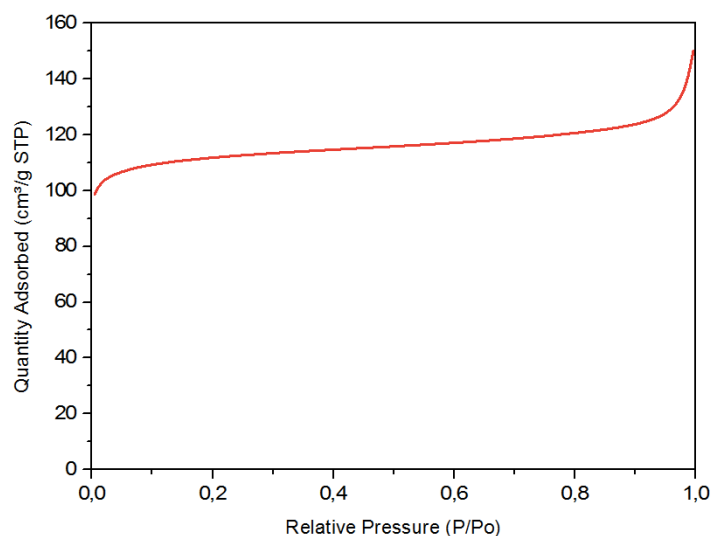


**Imagen 4.42.**  $^{29}\text{Si}$ -RMN de SSZ-74 aluminosilicato calcinada

N°	$\delta$ (ppm)	Coordinación	Intensidad (%)
1	-102.73	$\text{Q}^3 \text{Si}(3\text{Si},1\text{OH}/1\text{Al})$	24.39
2	-106.33	$\text{Q}^3 \text{Si}(3\text{Si},1\text{OH}/1\text{Al})$	1.08
3	-111.91	$\text{Q}^4$	74.53

El espectro se asemeja a los obtenidos para la zeolita SSZ-74 pura sílice y la deconvolución de las señales da una banda con una intensidad de alrededor del 25% del total a la que contribuyen tanto los entornos de  $\text{Si}(3\text{Si},1\text{Al})$  como  $\text{Si}(3\text{Si},1\text{OH})$  y que no permiten cuantificar ni la relación Si/Al ni el contenido en grupos silanoles.

Para conocer el volumen de microporo de esta zeolita se le realizó una isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  con los siguientes resultados:



**Imagen 4.43.** Isotherma de adsorción de  $\text{N}_2$  de la zeolita SSZ-74 en forma de aluminosilicato calcinada

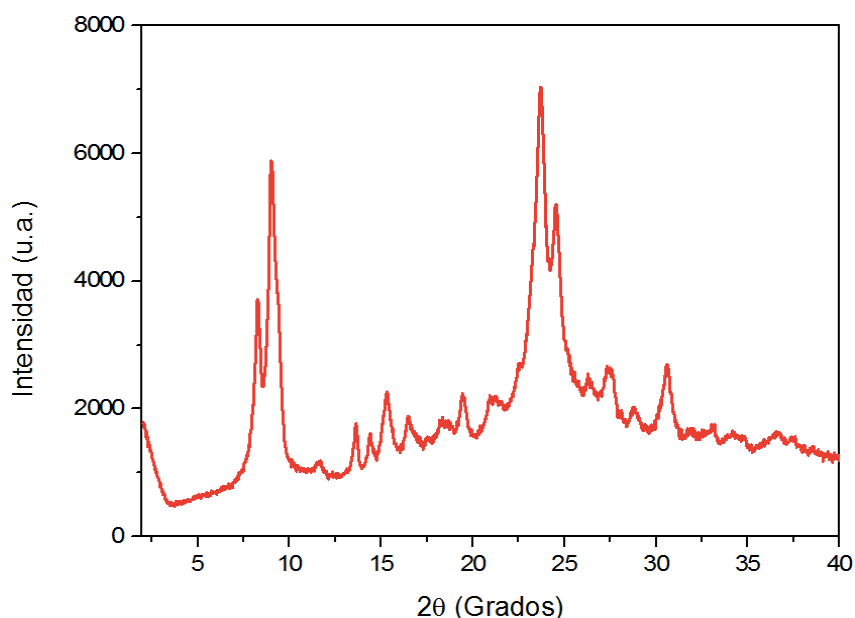
El tratamiento matemático de la isoterma muestra unos datos de área BET de 365 m<sup>2</sup>/g, área de microporo 343 m<sup>2</sup>/g y un volumen de microporo de 0.165 cm<sup>3</sup>/g.

Como puede apreciarse estos valores son algo superiores a los obtenidos para la zeolita puramente silíceo, a pesar de que el DRX de la zeolita calcinada parecía sugerir una pequeña disminución de la cristalinidad tras la calcinación.

#### 4.2.2. Tratamiento hidrotermal de la zeolita SSZ-74 en forma de aluminosilicato

Por comparación con los tratamientos y los resultados obtenidos para la zeolita pura sílice se realizó un tratamiento con vapor de agua a 800°C a la zeolita SSZ-74 en forma de aluminosilicato calcinada.

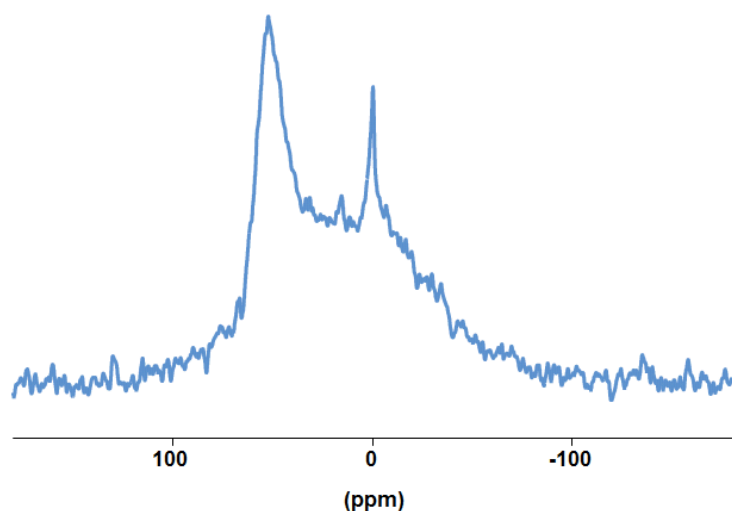
Su caracterización fue análoga al caso anterior: DRX, RMN y adsorción de N<sub>2</sub>. En primer lugar, se muestra el difractograma de rayos X obtenido:



**Imagen 4.44.** DRX de la zeolita SSZ-74 en forma de aluminosilicato tratada con vapor a 800°C

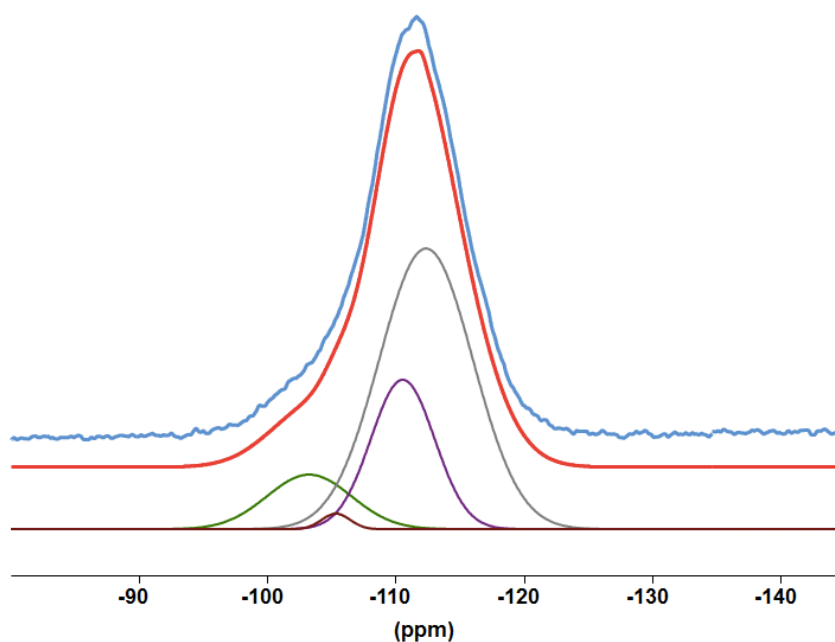
Este difractograma a priori muestra una considerable amorfización de la muestra tras el tratamiento con vapor.

Se realizó también su RMN de <sup>27</sup>Al (**imagen 4.45.**) y, aunque el espectro sigue mostrando una cantidad de aluminio en coordinación tetraédrica, la anchura de los picos y la intensidad de la señal correspondiente al aluminio octaédrico muestran una importante desaluminización y amorfización de la zeolita.



**Imagen 4.45.** Espectro de  $^{27}\text{Al}$ -RMN de la zeolita SSZ-74 en forma de aluminosilicato tratada con vapor de agua a  $800^\circ\text{C}$

A continuación se realizó su  $^{29}\text{Si}$ -RMN, y el espectro muestra una clara disminución de la banda debida a las señales de  $\text{Si}(3\text{Si},1\text{Al})$  y/o  $\text{Si}(3\text{Si},1\text{OH})$ .



**Imagen 4.46.**  $^{29}\text{Si}$ -RMN de la zeolita SSZ-74 aluminosilicato tratada con vapor a  $800^\circ\text{C}$

N°	$\delta$ (ppm)	Coordinación	Intensidad (%)
1	-103.28	$\text{Q}^3 \text{Si}(3\text{Si},1\text{OH}/1\text{Al})$	11.31
2	-105.36	$\text{Q}^3 \text{Si}(3\text{Si},1\text{OH}/1\text{Al})$	1.12
3	-110.55	$\text{Q}^4$	23.22
4	-112.37	$\text{Q}^4$	64.22

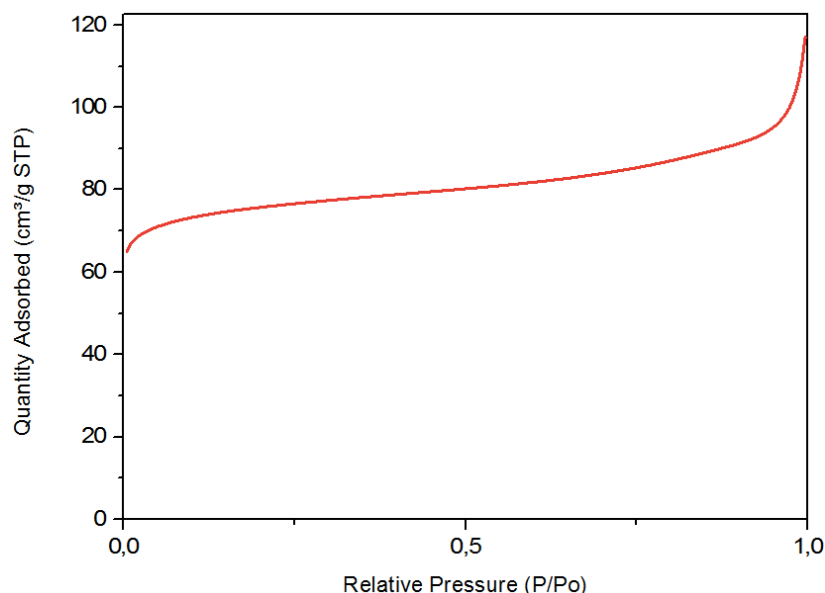
En un intento de cuantificar este resultado, el pico a -103 ppm se asignó como la señal debida a silanoles, por analogía con los espectros obtenidos para las muestras pura sílice, y el pico a -105 ppm como señal de Si(3Si,1Al). Mediante la **ecuación 4.2.**[42] podemos hacer una estimación de la relación Si/Al en la estructura remanente, la cual resultó en torno a 357, un valor indicativo de una clara desaluminización de la estructura.

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\sum_{n=0}^{n=4} I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^{n=4} \frac{n}{4} I_{Si(nAl)}}$$

**Ecuación 4.2.** Cálculo experimental de la relación Si/Al

De hecho, la deconvolución muestra que la intensidad de estas señales ha disminuido a la mitad (≈12%), lo que indica que se produce desaluminización y/o deshidroxilación durante el tratamiento.

Finalmente, se midió la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> y se calculó el área superficial y volumen de microporo.



**Imagen 4.47.** Isotherma de adsorción de SSZ-74 aluminosilicato vapor

En este caso todos los parámetros bajaron con respecto a los de la muestra calcinada y de la muestra pura sílice tratada en las mismas condiciones: 249 m<sup>2</sup>/g de área BET, área microporo 222 m<sup>2</sup>/g y volumen de microporo 0.107 cm<sup>3</sup>/g. Estos resultados están de acuerdo con la pérdida de cristalinidad observado por DRX.

Por lo tanto, se puede concluir que la estabilidad hidrotérmica del aluminosilicato SSZ-74 es menor que la de la zeolita puramente sílicea, produciéndose pérdida de cristalinidad y desaluminización significativas.

## 5. Conclusiones

Las principales conclusiones que pueden extraerse de este trabajo son las siguientes:

1. Se ha conseguido sintetizar con éxito la zeolita SSZ-74 en su forma puramente silícea y la caracterización del material calcinado confirma la existencia de defectos estructurales en forma de grupos silanoles causados por la presencia de vacantes de Si en la estructura.
2. Se han llevado a cabo tratamientos hidrotermales a distintas temperaturas sobre este material y se ha logrado disminuir el contenido en grupos silanoles del 16% en la muestra de partida al 6% tras el tratamiento a 800°C en presencia de vapor de agua.
3. Se ha comprobado mediante caracterización por difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  que se produce un reordenamiento de la estructura tras el tratamiento hidrotermal por ocupación de las vacantes de Si y/o por condensación de silanoles. Este ordenamiento estructural tiene como consecuencia una mayor estabilidad térmica de la zeolita tratada.
4. El estudio de las propiedades de adsorción de ambos materiales indica que se produce una ligera disminución en el volumen de microporo de la zeolita reordenada, pero el diámetro de poro no se ve reducido. Por otro lado, las posibles diferencias en el carácter hidrófilo/hidrófobo de la zeolita como consecuencia del menor contenido en silanoles no parecen suficientemente significativas como para afectar al calor de adsorción de  $\text{CO}_2$ .
5. Se ha logrado sintetizar la zeolita SSZ-74 en forma de aluminosilicato con relación Si/Al=50 en el que el Al se encuentra en posiciones de red y, tras la calcinación, éste permanece y solo una pequeña parte sale de la red. El tratamiento con vapor de agua a 800°C de este material indica que se produce desaluminización y/o condensación de silanoles, además de pérdida de cristalinidad, lo que indica una menor estabilidad hidrotérmica del aluminosilicato en comparación con la zeolita SSZ-74 puramente silícea.



## 6. Bibliografía

1. Barrer, R. M. (1982). *Hydrothermal chemistry of zeolites*. Academic press.
2. Martínez, J. G., & Pariente, J. P. (Eds.). (2002). *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*. Universidad de Alicante.
3. Loewenstein, W. (1954). The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist*, 39(1-2), 92-96.
4. <http://www.iza-online.org>
5. Baerlocher, C., McCusker, L. B., & Olson, D. H. (2007). *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier.
6. Wilson, S. T., Lok, B. M., Messina, C. A., Cannan, T. R., & Flanigen, E. M. (1982). Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal of the American Chemical Society*, 104(4), 1146-1147.
7. Proceedings of the Conference of the Inorganic Chemicals Group, "Properties and applications of zeolites" ed. R.P. Townsend, London (1979).
8. Gorte, R. J., & White, D. (2000). Measuring sorption effects at zeolite acid sites: pursuing ideas from WO Haag. *Microporous and Mesoporous Materials*, 35, 447-455.
9. Derouane, E. G. (1998). Zeolites as solid solvents. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 134(1), 29-45.
10. Jacobs, P. A., Flanigen, E. M., Jansen, J. C., & van Bekkum, H. (2001). *Introduction to zeolite science and practice* (Vol. 137). Elsevier.
11. Caro, J., Noack, M., Kölsch, P., & Schäfer, R. (2000). Zeolite membranes—state of their development and perspective. *Microporous and mesoporous materials*, 38(1), 3-24.
12. Amphlett, C. B. (1964). *Inorganic ion exchangers* (No. 541.3723). Elsevier,.
13. Weitkamp, J., & Puppe, L. (Eds.). (2013). *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media.
14. Jia, C., Beaunier, P., & Massiani, P. (1998). Comparison of conventional and solid-state ion exchange procedures for the incorporation of lanthanum in H-beta zeolite. *Microporous and mesoporous materials*, 24(1), 69-82.
15. Weitkamp, J. (2000). Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, 131(1), 175-188.
16. Bray, L. A., & Fullam, H. T. (1971). Recovery and purification of cesium-137 from purex waste using synthetic zeolites.
17. Derouane, E. G. (1985). Factors affecting the deactivation of zeolites by coking. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 20, 221-240.

18. Giannetto, G., Montes, A., & Rodríguez, G. (2000). Zeolitas. *Editorial Innovación Tecnológica, Caracas*.
19. Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82(1), 1-78.
20. Guth, J. L., & Caullet, P. (1986). Synthèse des zéolites. Perspectives d'avenir. *Journal de chimie physique*, 83, 155-175.
21. Szostak, R. (1989). *Molecular sieves*. New York: Van Nostrand Reinhold. 1<sup>a</sup> Ed, 3-7.
22. Ferreira, J. M. M. (1991). *Cinética e Mecanismo de Síntese de Faujasitas* (Doctoral dissertation, Tese M. Sc. Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/RJ), Rio de Janeiro).
23. Zhdanov, S. P., & Samulevich, N. N. (1980). Nucleation and crystal growth of zeolites in crystallizing aluminosilicate gels. In *Proceedings of the fifth international conference on zeolites, Naples, Italy*.
24. Barrer, R. M. (1981). Zeolites and their synthesis. *Zeolites*, 1(3), 130-140.
25. Kacirek, H., & Lechert, H. (1975). Growth of the zeolite type NaY. *The Journal of Physical Chemistry*, 79(15), 1589-1593.
26. Lechert, H., Staelin, P., Wrobel, M., & Schimmel, U. (1994). Nucleation Gels for the Synthesis of Faujasite Type Zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 84, 147-154.
27. Baerlocher, C., Xie, D., McCusker, L. B., Hwang, S. J., Chan, I. Y., Ong, K., ... & Zones, S. I. (2008). Ordered silicon vacancies in the framework structure of the zeolite catalyst SSZ-74. *Nature materials*, 7(8), 631-635.
28. Zones, S. et al. (2007). *U.S. Patent No. 60/754,855 A1*. Washington D.C.: U.S. Patent and Trademark Office.
29. Brunklaus, G., Koller, H., & Zones, S. I. (2016). Defect Models of As-Made High-Silica Zeolites: Clusters of Hydrogen-Bonds and Their Interaction with the Organic Structure-Directing Agents Determined from <sup>1</sup>H Double and Triple Quantum NMR Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(46), 14459-14463.
30. Bushuev, Y. G., & Sastre, G. (2009). Atomistic simulations of structural defects and water occluded in ssz-74 zeolite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(25), 10877-10886.
31. Skoog, D. A., Holler, F. J. N. T. A., & Timothy, A. D. A. (2001). *Principios de análisis instrumental* (No. 543.4/ 5). McGraw-Hill Interamericana de España,.
32. Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.

33. De Boer, J. H., Lippens, B. C., Linsen, B. G., Broekhoff, J. C. P., Van den Heuvel, A., & Osinga, T. J. (1966). The curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 21(4), 405-414.
34. Horvath, G., & Kawazoe, K. (1983). Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16(6), 470-475.
35. Bell, D.C.(2005). *Nanoscale Imaging with Electron Microscopy*. Applied Physics 298r. Harvard University.
36. <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html>
37. Sircar, S., Mohr, R., Ristic, C., & Rao, M. B. (1999). Isosteric heat of adsorption: theory and experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(31), 6539-6546.
38. Apelian, M. R., Fung, A. S., Kennedy, G. J., & Degnan, T. F. (1996). Dealumination of zeolite  $\beta$  via dicarboxylic acid treatment. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(41), 16577-16583.
39. Sun, M. S., Shah, D. B., Xu, H. H., & Talu, O. (1998). Adsorption equilibria of C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alkanes, CO<sub>2</sub>, and SF<sub>6</sub> on silicalite. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(8), 1466-1473.
40. Lobo, R. F., Zones, S. I., & Davis, M. E. (1995). Structure-direction in zeolite synthesis. *Inclusion Chemistry with Zeolites: Nanoscale Materials by Design*, 47-78.
41. Müller, M., Harvey, G., & Prins, R. (2000). Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with SiCl<sub>4</sub> by <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR. *Microporous and mesoporous materials*, 34(2), 135-147.
42. Thomas, J. M., & Klinowski, J. (1985). The study of aluminosilicate and related catalysts by high-resolution solid-state NMR spectroscopy. *Advances in catalysis*, 33, 199-374.