

# Capítulo 1- Introducción.....1

## 1.1- ZEOLITAS .....3

### 1.1.1- DEFINICIÓN Y CARACTERÍSTICAS ..... 3

### 1.1.2- CLASIFICACIÓN ..... 6

### 1.1.3- PROPIEDADES ..... 7

#### 1.1.3.1- *Carácter ácido-base*..... 7

#### 1.1.3.2- *Intercambio iónico*..... 8

#### 1.1.3.3- *Adsorción y elevada área específica*..... 8

### 1.1.4- APLICACIONES..... 9

#### 1.1.4.1- *Catálisis*..... 9

#### 1.1.4.2- *Intercambio iónico*..... 10

#### 1.1.4.3- *Adsorción* ..... 11

#### 1.1.4.4- *Otras aplicaciones* ..... 11

### 1.1.5- SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE ZEOLITAS..... 11

#### 1.1.5.1- *Etapas de cristalización* ..... 12

#### 1.1.5.2- *Variables de síntesis* ..... 14

##### 1.1.5.2.1- Composición del gel y naturaleza de los reactivos.....14

##### 1.1.5.2.2- Introducción de heteroátomos .....14

##### 1.1.5.2.3- Agentes directores de estructura (ADEs).....17

##### 1.1.5.2.4- Agente mineralizante y el pH.....19

##### 1.1.5.2.5- Concentración del gel.....19

##### 1.1.5.2.6- Temperatura y tiempo de cristalización .....19

##### 1.1.5.2.7- Sembrado .....20

#### 1.1.5.3- *Técnicas de alta capacidad en síntesis de zeolitas* ..... 20

#### 1.1.5.4- *Síntesis de zeolitas para reacciones catalíticas preestablecidas* ..... 21

### 1.1.6- TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS ..... 23

#### 1.1.6.1- *Eliminación del ADE*..... 23

#### 1.1.6.2- *Sustitución isomórfica*..... 24

#### 1.1.6.3- *Proceso ADOR* ..... 25

## 1.2- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....27

## **Capítulo 2- Objetivos.....35**

## **Capítulo 3- Procedimiento experimental.....39**

### **3.1- REACTIVOS EMPLEADOS ..... 41**

### **3.2- SÍNTESIS DE LOS AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA (ADES) .....44**

3.2.1- ADES DERIVADOS DE HEXAMETILENIMINA..... 45

3.2.2- ADE DERIVADO DE ISOINDOLINA ..... 47

3.2.3- ADES DERIVADOS DE QUINOLINAS..... 49

3.2.4- INTERCAMBIO IÓNICO DE YODURO POR HIDRÓXIDO EN LOS ADES..... 52

### **3.3- SÍNTESIS DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS ..... 52**

3.3.1- SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE ZEOLITAS..... 52

*3.3.1.1- Síntesis hidrotermal de zeolitas en multiautoclaves mediante la implementación de estrategias de alta eficiencia (HT)..... 53*

3.3.1.1.1- Síntesis con HE-met como ADE .....55

3.3.1.1.2- Síntesis con HE-et como ADE .....56

3.3.1.1.3- Síntesis con HE-pr como ADE .....57

3.3.1.1.4- Síntesis con ISO como ADE .....57

3.3.1.1.5- Síntesis con HQUI como ADE .....58

3.3.1.1.6- Síntesis con PQUI como ADE.....58

3.3.1.1.7- Síntesis con MQUI como ADE .....59

*3.3.1.2- Síntesis de zeolitas mediante el proceso hidrotermal en autoclaves 60*

3.3.1.2.1- Zeolita obtenida con HE-met como ADE: IM-17 (UOV) .....60

3.3.1.2.2- Zeolita obtenida con HE-et como ADE: ITQ-15 (UTL) .....61

3.3.1.2.3- Zeolita obtenida con HE-pr como ADE: ITQ-15 (UTL) .....61

3.3.1.2.4- Zeolita obtenida con ISO como ADE: ITQ-24 (IWR) y ITQ-27 (IWV).....61

3.3.1.2.5- Zeolita obtenida con HQUI, PQUI y MQUI como ADE: ITQ-29 (LTA) .....62

3.3.2- TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS ..... 63

*3.3.2.1- Calcinación del ADE ..... 63*

*3.3.2.2- Intercambios isomórficos..... 64*

|                                                                                                            |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3.2.2.1- Intercambio isomórfico de germanio por titanio, estaño y zirconio (UTL)                         | 65        |
| 3.3.2.2.2- Intercambio isomórfico de germanio por aluminio, titanio y estaño (IWV)                         | 66        |
| <b>3.4- ENSAYOS CATALÍTICOS</b>                                                                            | <b>67</b> |
| 3.4.1- REACCIONES DE ACETALIZACIÓN                                                                         | 67        |
| 3.4.1.1- <i>Acetalización de 1,4-ciclohexanodiona</i>                                                      | 67        |
| 3.4.1.2- <i>Acetalización de glicerol</i>                                                                  | 68        |
| 3.4.2- REACCIONES DE REORDENAMIENTO                                                                        | 68        |
| 3.4.3- REACCIONES DE EPOXIDACIÓN                                                                           | 69        |
| 3.4.4- REACCIONES DE SÍNTESIS DE BENZIMIDAZOLES                                                            | 70        |
| <b>3.5- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>                                                                    | <b>70</b> |
| 3.5.1- ANÁLISIS ELEMENTAL (AE)                                                                             | 70        |
| 3.5.2- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)                                                                     | 71        |
| 3.5.3- ANÁLISIS QUÍMICO POR ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA Y PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-AES) | 71        |
| 3.5.4- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)                                                                         | 72        |
| 3.5.5- RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)                                                                  | 73        |
| 3.5.6- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM)                                      | 74        |
| 3.5.7- ESPECTROSCOPIA DE UV-VISIBLE DE REFLECTANCIA DIFUSA                                                 | 75        |
| 3.5.8- PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS SÓLIDOS POR ADSORCIÓN DE NITRÓGENO Y ARGÓN                            | 76        |
| 3.5.8.1- <i>Determinación de la superficie específica y volumen de microporo</i>                           | 76        |
| 3.5.8.2- <i>Determinación de la distribución de tamaño de poro</i>                                         | 78        |
| 3.5.9- ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)                                     | 78        |
| 3.5.10- CROMATOGRAFÍA DE GASES (CG)                                                                        | 80        |
| <b>3.6- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>                                                                     | <b>82</b> |
| <b>Capítulo 4- Zeolita IM-17 (UOV)</b>                                                                     | <b>87</b> |
| <b>4.1- INTRODUCCIÓN</b>                                                                                   | <b>89</b> |

|                                                                                           |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.1.1- CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES .....                                                | 90         |
| 4.1.2- ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS .....                                                  | 92         |
| <b>4.2- RESULTADOS .....</b>                                                              | <b>93</b>  |
| 4.2.1- SÍNTESIS DE LA ZEOLITA IM-17 (UOV).....                                            | 93         |
| 4.2.1.1- <i>Técnicas de HT</i> .....                                                      | 93         |
| 4.2.1.2- <i>Optimización de la síntesis de UOV</i> .....                                  | 98         |
| 4.2.2- TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UOV .....                          | 102        |
| 4.2.2.1- <i>Análisis elemental (AE)</i> .....                                             | 102        |
| 4.2.2.2- <i>Análisis termogravimétrico (TG)</i> .....                                     | 103        |
| 4.2.2.3- <i>Resonancia magnética nuclear en estado sólido (<sup>13</sup>C MAS-RMN)...</i> | 103        |
| 4.2.2.4- <i>Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP)</i> .....              | 104        |
| 4.2.2.5- <i>Calcinación</i> .....                                                         | 105        |
| 4.2.2.6- <i>Propiedades texturales por adsorción de nitrógeno y argón</i> .....           | 106        |
| 4.2.2.7- <i>Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)</i>            | 108        |
| 4.2.2.8- <i>Introducción de Al post-síntesis</i> .....                                    | 109        |
| 4.2.3- ZEOLITA Ti-UOV .....                                                               | 110        |
| 4.2.3.1- <i>Síntesis de la zeolita Ti-UOV</i> .....                                       | 110        |
| 4.2.3.2- <i>Caracterización de la zeolita Ti-UOV</i> .....                                | 112        |
| 4.2.3.2.1- <i>Espectroscopia de UV-visible de reflectancia difusa</i> .....               | 115        |
| 4.2.3.3- <i>Actividad catalítica de Ti-UOV</i> .....                                      | 115        |
| 4.2.3.3.1- <i>Transposición de Beckmann</i> .....                                         | 116        |
| 4.2.3.3.2- <i>Estabilidad del catalizador post-reacción</i> .....                         | 119        |
| <b>4.3- CONCLUSIONES .....</b>                                                            | <b>119</b> |
| <b>4.4- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>                                               | <b>121</b> |

## **Capítulo 5- Zeolita ITQ-15 (UTL).....125**

|                                          |            |
|------------------------------------------|------------|
| <b>5.1- INTRODUCCIÓN .....</b>           | <b>127</b> |
| 5.1.1- CARACTERÍSTICA ESTRUCTURALES..... | 128        |
| 5.1.2- ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS ..... | 129        |
| <b>5.2- RESULTADOS .....</b>             | <b>130</b> |

---

|                                                                                          |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.2.1- ADES DERIVADOS DE HEXAMETILENIMINA: HE-ET Y HE-PR.....                            | 130        |
| 5.2.1.1- HE-et como ADE .....                                                            | 131        |
| 5.2.1.1.1- Técnicas de HT con HE-et como ADE.....                                        | 131        |
| 5.2.1.1.2- Optimización de la síntesis de UTL con HE-et como ADE .....                   | 134        |
| 5.2.1.2- HE-pr como ADE .....                                                            | 136        |
| 5.2.1.2.1- Técnicas de HT con HE-pr como ADE.....                                        | 136        |
| 5.2.1.2.2- Optimización de la síntesis de UTL con HE-pr como ADE .....                   | 138        |
| 5.2.1.3- Caracterización de las zeolitas con tipología UTL .....                         | 140        |
| 5.2.1.3.1- Análisis elemental (AE) .....                                                 | 140        |
| 5.2.1.3.2- Análisis termogravimétrico (TG) .....                                         | 141        |
| 5.2.1.3.3- Resonancia magnética nuclear en estado sólido ( <sup>13</sup> C MAS-RMN)..... | 142        |
| 5.2.1.3.4- Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP) .....                  | 142        |
| 5.2.1.3.5- Calcinación.....                                                              | 143        |
| 5.2.1.4- Tratamientos post-síntesis.....                                                 | 143        |
| 5.2.1.4.1- Sustitución isomórfica de germanio por silicio .....                          | 144        |
| 5.2.1.4.2- Propiedades texturales por adsorción de nitrógeno y argón.....                | 148        |
| 5.2.1.4.3- Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) ....           | 150        |
| 5.2.1.4.4- Incorporación de elementos activos catalíticamente: Ti, Sn o Zr.....          | 151        |
| 5.2.1.4.5- Zeolitas con Ti: Ti-UTL-et y Ti-UTL-pr.....                                   | 152        |
| 5.2.1.4.6- Zeolitas con Sn: Sn-UTL-et y Sn-UTL-pr.....                                   | 157        |
| 5.2.1.4.7- Zeolitas con Zr: Zr-UTL-et y Zr-UTL-pr .....                                  | 162        |
| 5.2.1.5- Actividad catalítica de las zeolitas con tipología UTL.....                     | 167        |
| 5.2.1.5.1- Transposición de Beckmann .....                                               | 169        |
| 5.2.1.5.2- Acetalización de glicerol .....                                               | 172        |
| 5.2.1.5.3- Estabilidad de los catalizadores post-reacción .....                          | 177        |
| 5.2.2- ADE DERIVADO DE PROLINA.....                                                      | 181        |
| 5.2.2.1- Síntesis de la zeolita Ti-UTL.....                                              | 181        |
| 5.2.2.2- Caracterización de la zeolita Ti-UTL .....                                      | 181        |
| 5.2.2.3- Actividad catalítica de la zeolita Ti-UTL.....                                  | 184        |
| 5.2.2.3.1- Reacción de acetalización de glicerol .....                                   | 184        |
| 5.2.2.3.2- Reacción de acetalización de 1,4-ciclohexanodiona .....                       | 189        |
| <b>5.3- CONCLUSIONES .....</b>                                                           | <b>193</b> |
| <b>5.4- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>                                              | <b>195</b> |

## **Capítulo 6- Síntesis con ISO como ADE: ITQ-27 (IWV) y ITQ-24 (IWR).....199**

### **6.1- INTRODUCCIÓN ..... 201**

|                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------|-----|
| 6.1.1- ITQ-27 (IWV) .....                                    | 202 |
| 6.1.1.1- Característica estructurales de ITQ-27 (IWV).....   | 202 |
| 6.1.1.1- Antecedentes bibliográficos de ITQ-27 (IWV) .....   | 203 |
| 6.1.2- ITQ-24 (IWR).....                                     | 204 |
| 6.1.2.1- Características estructurales de ITQ-24 (IWR) ..... | 204 |
| 6.1.2.2- Antecedentes bibliográficos de ITQ-24 (IWR) .....   | 205 |

### **6.2- RESULTADOS ..... 205**

|                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.2.1- SÍNTESIS DE LAS ZEOLITAS ITQ-27 (IWV) Y ITQ-24 (IWR).....                         | 205 |
| 6.2.1.1- Técnicas de HT.....                                                             | 206 |
| 6.2.1.2- Optimización de la síntesis de las zeolitas IWV y IWR .....                     | 209 |
| 6.2.2- ZEOLITA IWR .....                                                                 | 212 |
| 6.2.2.1 Caracterización de la zeolita IWR.....                                           | 212 |
| 6.2.2.1.1- Análisis elemental (AE) .....                                                 | 212 |
| 6.2.2.1.2- Análisis termogravimétrico (TG) .....                                         | 213 |
| 6.2.2.1.3- Resonancia magnética nuclear en estado sólido ( <sup>13</sup> C MAS-RMN)..... | 214 |
| 6.2.2.1.4- Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP) .....                  | 215 |
| 6.2.2.1.5- Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) ....           | 215 |
| 6.2.2.2 Conclusiones de la zeolita IWR .....                                             | 215 |
| 6.2.3- ZEOLITA IWV .....                                                                 | 216 |
| 6.2.3.1- Caracterización de la zeolita IWV.....                                          | 216 |
| 6.2.3.1.1- Análisis elemental (AE) .....                                                 | 216 |
| 6.2.3.1.2- Análisis termogravimétrico (TG) .....                                         | 216 |
| 6.2.3.1.3- Resonancia magnética nuclear en estado sólido ( <sup>13</sup> C MAS-RMN)..... | 217 |
| 6.2.3.1.4- Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP) .....                  | 218 |
| 6.2.3.1.5- Calcinación.....                                                              | 218 |
| 6.2.3.1.6- Propiedades texturales por adsorción de nitrógeno y argón.....                | 219 |
| 6.2.3.1.7- Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) ....           | 221 |
| 6.2.3.2- Tratamientos post-síntesis en la zeolita IWV.....                               | 221 |
| 6.2.3.2.1- Incorporación de aluminio en la zeolita IWV (Al-IWV) .....                    | 222 |

|                                                                                  |                       |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 6.2.3.2.2- Incorporación de titanio y estaño en la zeolita IWW (Ti-IWW y Sn-IWW) | 227                   |
| 6.2.3.3- <i>Actividad catalítica de las zeolitas con tipología IWW</i>           | 239                   |
| 6.2.3.3.1- Transposición de Beckmann                                             | 240                   |
| 6.2.3.3.2- Acetalización de glicerol                                             | 243                   |
| 6.2.3.3.3- Epoxidación de alquenos                                               | 245                   |
| 6.2.3.3.4- Síntesis de benzimidazoles                                            | 247                   |
| 6.2.3.3.5- Estabilidad de los catalizadores post-reacción                        | 249                   |
| <b>6.3- CONCLUSIONES</b>                                                         | <b>251</b>            |
| <b>6.4- BIBLIOGRAFÍA</b>                                                         | <b>252</b>            |
| <br><b><u>Capítulo 7- Conclusiones generales</u></b>                             | <br><b><u>257</u></b> |
| <br><b><u>Abreviaturas</u></b>                                                   | <br><b><u>261</u></b> |
| <br><b><u>Resúmenes</u></b>                                                      | <br><b><u>265</u></b> |