



**INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA**



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

Trabajo Final de Master en Química Sostenible

**Síntesis de zeolitas puramente silíceas con
bajo contenido en agente orgánico director
de estructura**

Presentado por:

José Valero Jiménez

Dirigido por:

Dra. Susana Valencia Valencia

Dr. Fernando Rey García

Eduardo Pérez Botella (Tutor experimental)

Julio 2019

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. QUÍMICA SOSTENIBLE	4
1.2. ZEOLITAS	5
1.2.1. Clasificación	5
1.2.2. Propiedades	8
1.2.3. Aplicaciones	8
1.2.4. Síntesis	10
1.2.4.1. Etapas de cristalización	11
1.2.4.2. Agentes directores de la estructura	12
1.2.4.3. Siembra	12
1.3. ZEOLITA ITQ-29	13
2. OBJETIVOS	16
3. PARTE EXPERIMENTAL	18
3.1. REACTIVOS	18
3.2. CONDICIONES DE SÍNTESIS	19
3.2.1. Síntesis de zeolita ITQ-29 (método I)	19
3.2.1.1. Síntesis del ADE	19
3.2.1.2. Síntesis de la zeolita	20
3.2.1.3. Síntesis de zeolita ITQ-29 con menos ADE (modificación del método I)	20
3.2.2. Síntesis de zeolita ITQ-29 (método II)	20
3.2.2.2. Síntesis del ADE	20
3.2.2.3. Síntesis de la zeolita	21
3.2.2.4. Síntesis de zeolita ITQ-29 con menos ADE (modificación del método II)	22
3.3. TRATAMIENTO DE CALCINACIÓN	22
3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	23
3.4.1. Difracción de rayos X	23
3.4.2. Resonancia magnética nuclear	23
3.4.3. Análisis elemental	24
3.4.4. Análisis térmico	25
3.4.5. Adsorción de N ₂	25
3.4.6. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	26
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	28
4.1. ZEOLITA ITQ-29 (MÉTODO I)	28
4.1.1. Comparación de la zeolita ITQ-29 (método I) con las zeolitas con menos ADE	32
4.2. ZEOLITA ITQ-29 (MÉTODO II)	35
4.2.1. Comparación de la zeolita ITQ-29 con las zeolitas con menos ADE	40
4.3. COMPARACIÓN ENTRE AMBOS MÉTODOS	43
5. ANÁLISIS ECONÓMICO	46
6. CONCLUSIONES	48
7. BIBLIOGRAFÍA	50
ANEXO	52

1. Introducción

1.1. Química Sostenible

El objetivo principal de la Química Sostenible es conseguir desarrollar nuevos procesos químicos que sean eficientes, económicamente viables y que se lleven a cabo de un modo respetuoso con el medio ambiente. Se pretende minimizar así el consumo de energía y materias primas y, además, reducir los riesgos asociados a la producción, la manipulación y el uso de productos químicos necesarios para nuestro actual sistema de vida.

En 1998, Paul Anastas,¹ definió la Química Sostenible como "... la utilización de una serie de principios que reducen o eliminan el uso o la generación de sustancias peligrosas en el diseño, la manufactura o la aplicación de productos químicos". Estos principios son los siguientes:

1. Prevención: Es mejor prevenir la producción de residuos químicos que tratarlos o degradarlos una vez que han sido formados.
2. Economía atómica: Los métodos sintéticos deben ser diseñados para maximizar la incorporación de todos los materiales usados en el proceso en el producto final.
3. Síntesis química menos peligrosa: Cuando sea posible y práctico, los métodos sintéticos deben diseñarse para usar y generar sustancias que posean poca o ninguna toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.
4. Diseño de compuestos más seguros: Los productos químicos deben ser diseñados para efectuar la función deseada minimizando su toxicidad.
5. Reducir los disolventes y auxiliares: El uso de compuestos auxiliares (como disolventes y agentes de separación) debe eliminarse o reducirse cuando sea posible y si son usados deben ser lo más inofensivos posibles.
6. Diseño para la Eficiencia Energética: Los requisitos de energía para procesos químicos deben ser seleccionados de acuerdo a su impacto ambiental y económico y deben ser minimizados si es posible. Las reacciones químicas deben ser ejecutadas a temperatura y presión ambiental.
7. Uso de materias primas renovables: El material de partida o las materias primas deben ser renovables, siempre y cuando sea posible técnica y prácticamente.
8. Reducción de derivados: La derivatización innecesaria (el uso de grupos protectores, modificación temporal de procesos físico químicos, etc.) debe ser minimizada o evitada si es posible debido a que estas etapas extras usan reactivos adicionales que pueden generar más residuos.
9. Catálisis: Los sistemas catalíticos (lo más selectivos posible) son superiores a los reactivos estequiométricos.
10. Diseño para la degradación: Los productos químicos deben ser diseñados de tal manera que al final de su función puedan descomponerse en productos inofensivos y que no persistan en el medio ambiente.
11. Análisis en tiempo real para prevenir la contaminación: Se necesita desarrollar metodologías analíticas que permitan el seguimiento y control en tiempo real de la formación de sustancias tóxicas o peligrosas.
12. Procesos químicos más seguros para prevenir los accidentes: Las sustancias y la forma en la que estas son usadas en los procesos químicos deben ser cuidadosamente elegidos de tal manera que se minimicen los accidentes químicos.

potenciales tales como derrames, explosiones e incendios.

Una vez definidos los diferentes principios de la Química Sostenible, el objetivo de este trabajo es aplicar algunos de estos principios a un proceso químico en concreto. El proceso químico en cuestión es la síntesis de la zeolita ITQ-29, que presenta interesantes propiedades como adsorbente selectivo para la separación de gases. Se pretende disminuir gradualmente la cantidad empleada de uno de los reactivos que encarece el coste de su preparación.

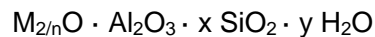
1.2. Zeolitas

Las zeolitas se descubrieron en Suecia entre 1750 y 1756. El químico sueco Axel Fredrick Cronstedt, observó un mineral natural que desprendía agua de manera violenta al calentarse sin alterarse aparentemente y que se volvía a hidratar al enfriarse. Este mineral fue llamado "zeolita", que en griego quiere decir "piedra que hierve".²

Hasta los años 30 del siglo XX no se tuvo constancia de que las zeolitas podían comportarse como tamices moleculares. A partir de este descubrimiento el interés industrial aumentó y se empezó a estudiar su síntesis a escala de laboratorio.³

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos pertenecientes al grupo de los tectosilicatos que contienen canales y cavidades de dimensiones moleculares.⁴ Su estructura consiste en una red de tetraedros TO_4 que comparten vértices, donde T habitualmente es Si o Al, y en algunos casos Ge, B, Ti u otros elementos. La sustitución isomórfica de Si por Al (u otro átomo trivalente) origina defectos de carga en la estructura de la zeolita, que son compensados por la presencia de especies catiónicas extrarreticulares. Estos cationes ocupan espacios en los poros del material. Las moléculas de agua coordinadas a estos cationes se pueden adsorber y desorber reversiblemente, lo que explica el fenómeno observado por Cronstedt.

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



Donde M es uno o varios cationes de compensación de carga con valencia "n" y x representa la relación SiO_2/Al_2O_3 en la estructura. Esta relación deberá ser mayor o igual a 2, ya que, según la regla de Löwenstein,⁵ no puede haber dos átomos de aluminio unidos por un puente de oxígeno (-Al-O-Al-).

1.2.1. Clasificación

La Asociación Internacional de Zeolitas (IZA), es el organismo que se encarga de clasificar todas las estructuras zeolíticas que se van descubriendo. La propia organización asigna un código de tres letras a todas las zeolitas que tienen una estructura definida. En la actualidad existen un total de 248 estructuras diferentes conocidas.⁶

Estas estructuras están formadas por unidades de construcción basadas en tetraedros. La unión de grupos de tetraedros genera unidades de construcción secundarias (Secondary Building Units, SBU).⁷ Con agrupaciones de estas SBU se construyen cada una de las estructuras definidas. En la **Figura 1** aparecen las SBU que se conocen.

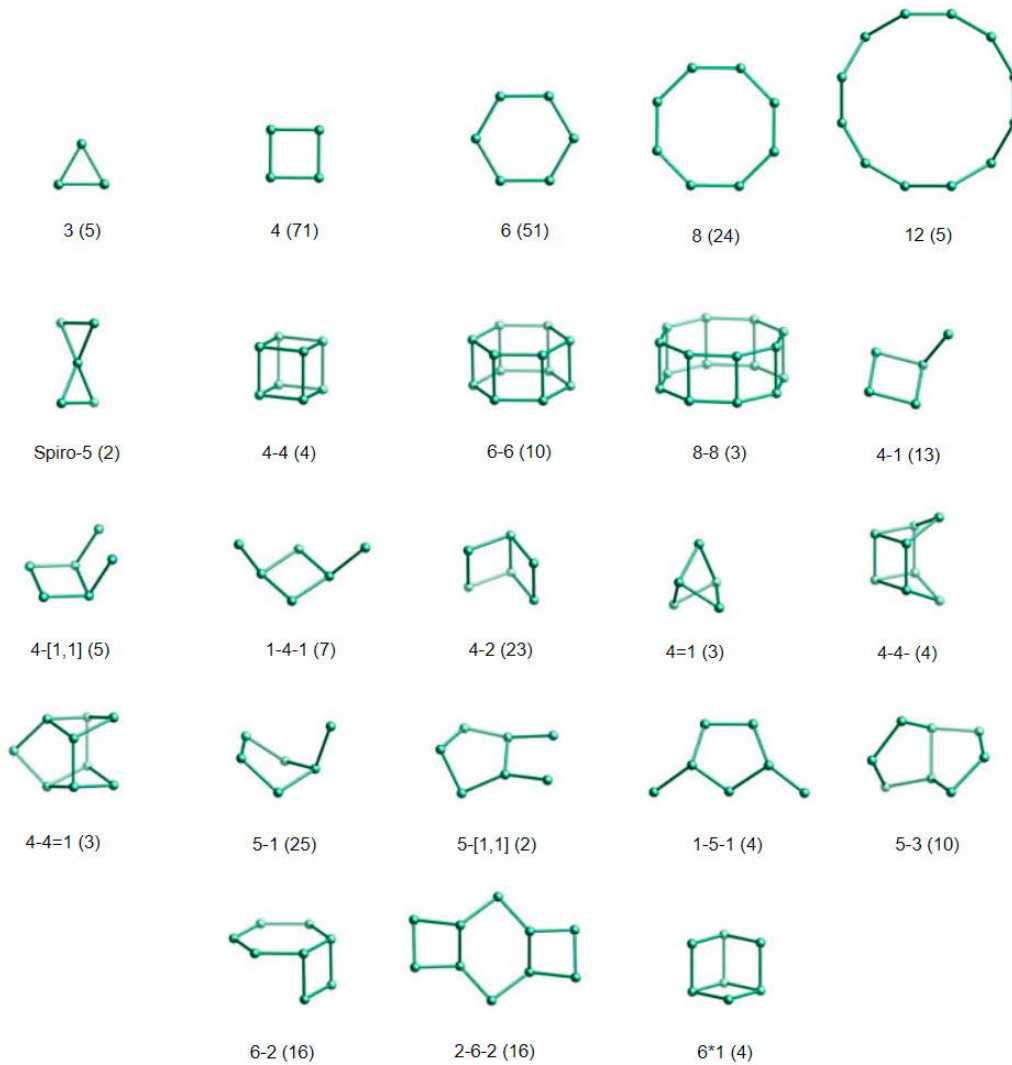


Figura 1. Unidades de construcción secundarias

Estas SBU forman cavidades y poros. Según el número de tetraedros que forman la apertura de los poros, las zeolitas se clasifican en:

- Zeolitas de poro pequeño: apertura delimitada por anillos de 8 tetraedros.
- Zeolitas de poro medio: apertura delimitada por anillos de 10 tetraedros.
- Zeolitas de poro grande: apertura delimitada por anillos de 12 tetraedros.
- Zeolitas de poro ultragrande: apertura delimitada por anillos de más de 12 tetraedros.

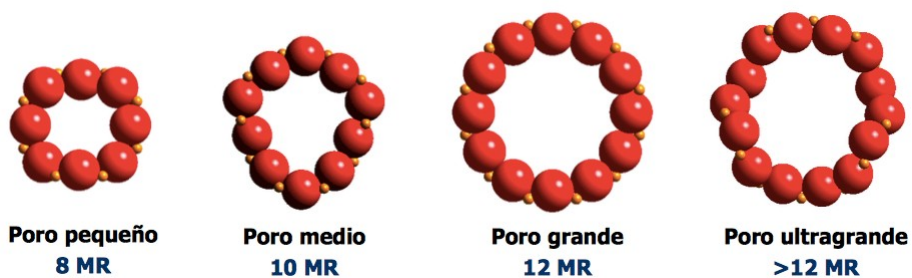


Figura 2. Clasificación de zeolitas según su tamaño de poro.

Las zeolitas también pueden ser clasificadas en función de la dimensionalidad de sus canales. Dependiendo de cómo estén interconectados pueden formar canales que se extienden en una, dos o tres direcciones. Así pues, podemos tener zeolitas mono, bi o tridireccionales. Ejemplos típicos de estas zeolitas, pueden ser:

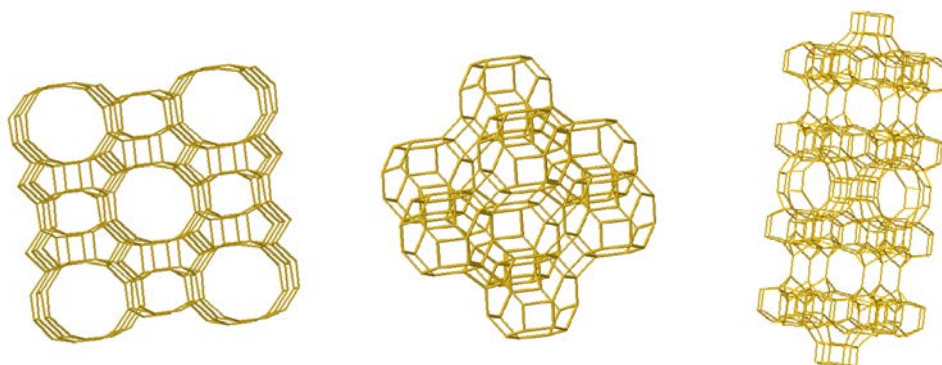


Figura 3. En la izquierda, zeolita monodireccional (mordenita); en el centro, zeolita tridireccional (zeolita A); en la derecha, zeolita bidireccional (MCM-22)

Estos canales, también se pueden disponer como canales independientes, canales interconectados o con cajas.

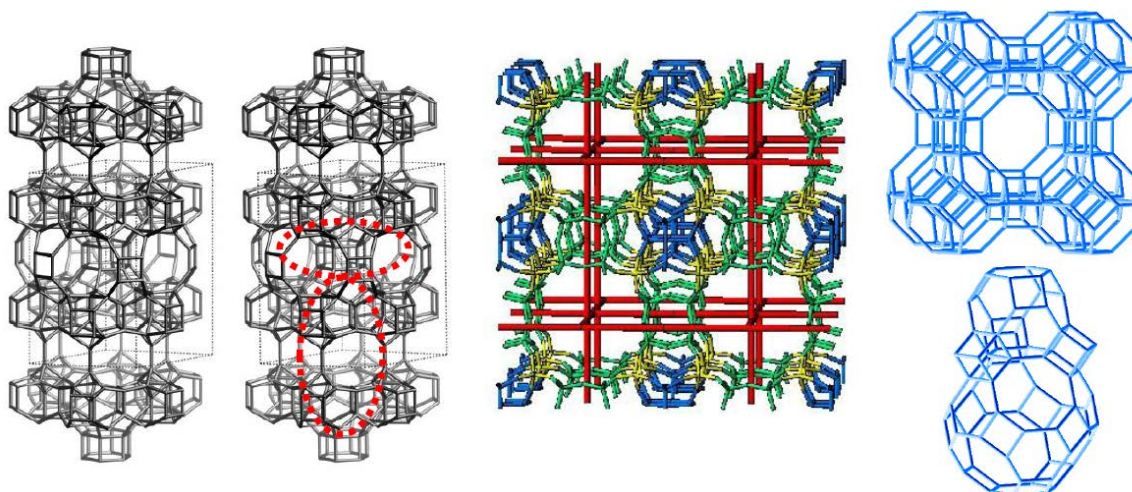


Figura 4. En la izquierda, zeolita con canales independientes (MCM-22); en el centro zeolita con canales conectados (Beta C); en la derecha, zeolita con cajas (zeolita A).

1.2.2. Propiedades

Las zeolitas tienen una serie de propiedades características debido a su estructura y composición. Las propiedades más relevantes son:

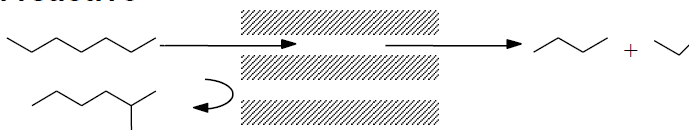
- **Propiedades ácido-base**: Cuando se sustituyen isomórficamente átomos de Si por átomos T^{III} como el Al, se generan cargas negativas que han de ser compensadas por cationes orgánicos o inorgánicos. Si estos cationes de compensación de carga son metales de los grupos I o II se generan centros básicos, y si se trata de protones lo que se obtiene son centros ácidos de tipo Brönsted. Estos centros ácidos se generan al calcinar el material si el catión de compensación es orgánico, o al calcinar después de un intercambio por NH₄⁺ si es inorgánico.
Si la relación Si/Al es baja, habrá un número alto de centros ácidos o básicos ya que habrá más densidad de carga en la red y si la relación es elevada se obtendrá un menor número de centros, pero éstos tendrán una mayor fortaleza.
La presencia de centros ácidos y básicos permite que las zeolitas sean utilizadas como catalizadores.
- **Propiedades de intercambio iónico**: Los cationes que compensan la carga negativa en la sustitución isomórfica de Si por Al tienen cierta labilidad y se pueden intercambiar. El intercambio depende de varios factores como la relación carga/radio, la fuerza de los centros o los gradientes de concentración entre el interior y el exterior de la zeolita.⁸
- **Propiedades de adsorción**: Gracias a la presencia de poros y cavidades, estos materiales poseen una elevada área superficial y pueden adsorber sustancias de dimensiones moleculares. Según el tamaño de poro, se puede discriminar entre sustancias más grandes o más pequeñas. Esto hace que las zeolitas puedan actuar como tamices moleculares.

1.2.3. Aplicaciones

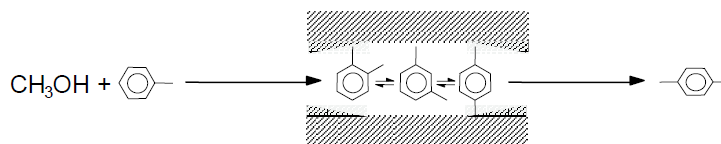
Como consecuencia de las propiedades anteriormente descritas y debido a su gran estabilidad térmica, las zeolitas tienen un gran número de aplicaciones:

- **Catálisis**: La presencia tanto de centros ácidos como básicos de distinta fuerza hace que las zeolitas sean utilizadas como catalizadores heterogéneos en muchos procesos. Su estabilidad en condiciones extremas de presión, temperatura y humedad las hace ser muy eficientes. Por otro lado, al ser sólidos, pueden separarse del medio de reacción y regenerarse con relativa facilidad, permitiendo que el proceso pueda tener múltiples ciclos de vida.
Las zeolitas también son muy interesantes en catálisis por su selectividad de forma. Esta selectividad puede ser a los reactivos, a los productos o al estado de transición (ver **Figura 5**).

Selectividad al reactivo



Selectividad al producto



Selectividad en el estado de transición

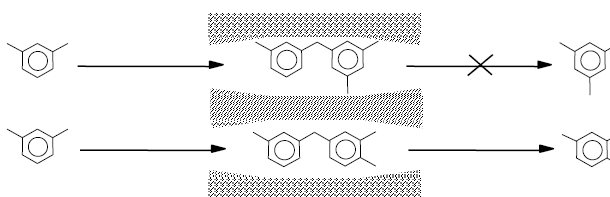


Figura 5. Selectividad de forma en zeolitas.

En el campo de la petroquímica es donde más se han utilizado las zeolitas como catalizadores. Por ejemplo la zeolita Y es catalizador en el proceso de craqueo del petróleo a fracciones más ligeras.⁹ También cabe mencionar el proceso MTO (metanol a olefinas), donde la zeolita ZSM-5 es ampliamente utilizada.¹⁰ Por otro lado, la incorporación de otros elementos en la red zeolítica que no generan cargas, tales como Ti, Sn, Zr..., dan lugar a catalizadores con propiedades redox que tienen aplicación en numerosas reacciones de la industria de química fina.^{11,12,13}

- **Intercambio iónico:** Como se ha explicado anteriormente, las zeolitas poseen cationes de compensación de carga que son lo suficientemente lábiles como para poder ser fácilmente intercambiables por otros. Generalmente se han utilizado otros sólidos inorgánicos como intercambiadores, por ejemplo arcillas. Sin embargo, las zeolitas, gracias a su estructura tridimensional presentan la ventaja de que no se deforman al realizar el intercambio,¹⁴ por lo que son más convenientes.

Por ello, las zeolitas son usadas como aditivos en detergentes (zeolita NaA),¹⁵ ya que pueden atrapar los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} ablandando el agua y haciendo que el propio detergente sea más eficaz. También pueden eliminar cationes amonio en aguas agrícolas o municipales, y cationes radiactivos, como Cs^+ , en aguas procedentes de centrales nucleares.¹⁶

Es interesante comentar que también tienen uso en agricultura, como liberadores de fertilizantes. Por ser aluminosilicatos inertes y no reactivos no tienen problemas medioambientales (el suelo está compuesto por minerales de similar composición) y su practicidad radica en que se puede liberar el fertilizante en dosis controladas.¹⁷

Adsorbentes: Debido a la versatilidad de las zeolitas (estructura y composición), encontramos algunas que pueden adsorber preferentemente unas moléculas frente a otras. La separación puede ocurrir por diversos mecanismos, siendo los principales el tamizado molecular o exclusión por tamaño y el control termodinámico. La exclusión por tamaño consiste en que uno de los compuestos es más voluminoso que el otro, por lo tanto no puede acceder al interior de los microporos por problemas estéricos. El segundo mecanismo, control termodinámico, se da por diferencias en la fuerza de adsorción, según las cuales uno de los compuestos se adsorbe más fuertemente que otro, quedándose retenido.¹⁴ Un tercer mecanismo posible por el cual pueden separarse dos adsorbatos en una zeolita es por control cinético o control difusional, según el cual una de las especies adsorbidas difunde mucho más lentamente que la otra a través de la porosidad del material.

Por los mecanismos anteriormente nombrados, las zeolitas pueden emplearse para separar y purificar gases y líquidos.^{18,19}

- **Otras aplicaciones:** También tienen uso en reacciones fotoquímicas,²⁰ y para la formación de nanopartículas en materiales semiconductores. En este caso las cavidades de las zeolitas actúan como matrices que alojan las especies que generan estas propiedades.²¹

1.2.4. Síntesis

Aunque las zeolitas se descubrieron alrededor del año 1750, no fue hasta finales de la década de 1940, cuando Barrer y Milton lograron hacer las primeras síntesis de zeolitas en un laboratorio.²² Utilizaron el método de la síntesis hidrotermal, que continúa siendo el método más utilizado en la actualidad.

Las características de la síntesis hidrotermal son las siguientes:

- Presencia de agua.
- Temperatura moderada, entre 60 y 200 °C. Si se aumenta la temperatura se favorece la formación de fases densas como el cuarzo.
- El uso de un agente mineralizante que pueda labilizar tanto los enlaces Si-O como los enlaces Al-O. Suelen ser OH⁻, por lo tanto el pH de la mezcla de síntesis es básico. También se pueden usar F⁻, lo que permite poder sintetizar zeolitas con pH cercano a neutro.
- Cationes compensadores de carga. Pueden ser inorgánicos (alcalinos, alcalinotérreos, amonio) u orgánicos (sales orgánicas de amonios cuaternarios).

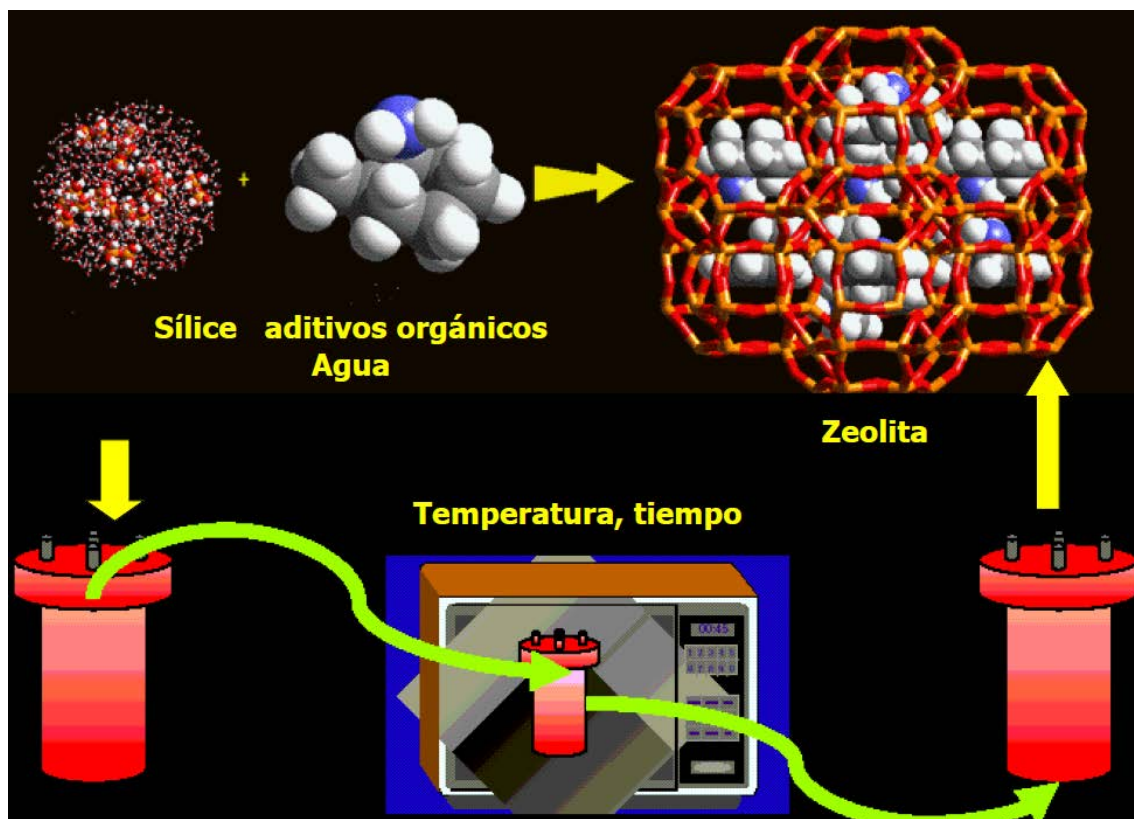


Figura 6. Esquema representativo de la síntesis de una zeolita.

En líneas generales, podemos decir que la síntesis de zeolitas está influenciada por un amplio número de factores, algunos de los más importantes son:

- Fuente de sílice/alúmina
- Contenido en agua y composición de gel

- Naturaleza y concentración del agente mineralizante
- pH de síntesis
- Naturaleza y concentración de los cationes.
- Temperatura de cristalización
- Tiempo de cristalización
- Sembrado
- Agitación

En los siguientes apartados se explican algunos de estos factores en profundidad, junto con las etapas del proceso de cristalización de las zeolitas.

1.2.4.1. Etapas de cristalización

Las zeolitas cristalizan siguiendo una curva sigmoidea. Como se observa en la **Figura 7**, se pueden apreciar 4 etapas diferentes en la formación de cristales.

- Etapa de inducción:** los precursores de aluminio y silicio se reordenan formando oligómeros de aluminosilicato.
- Etapa de nucleación:** donde se forman los núcleos que posteriormente crecerán cuando alcancen un tamaño crítico y sean estables. Hay dos tipos de nucleación, la primaria y la secundaria. La primaria tiene lugar dentro del seno del líquido, y la secundaria se entiende como la nucleación de cristales inducidos por los cristales primarios.
- Etapa de crecimiento:** Los núcleos viables crecen incorporando especies de la disolución. La velocidad del proceso de crecimiento es mayor que el de nucleación ya que los cristales crecen a partir de los núcleos formados en etapas anteriores. Cuando estos núcleos crecen, la solución empieza a estar menos sobresaturada y la nucleación se hace cada vez menos probable.
- Etapa de terminación:** se acaba la disponibilidad de uno o varios precursores y la velocidad de crecimiento de los cristales disminuye. Si la zeolita no se separa del medio de reacción, ésta puede seguir hacia la formación de fases más estables según el principio de Ostwald,²³ por el cual primero se forma la zeolita termodinámicamente más inestable y con el tiempo ésta se transforma en una fase más estable, normalmente una fase más densa.

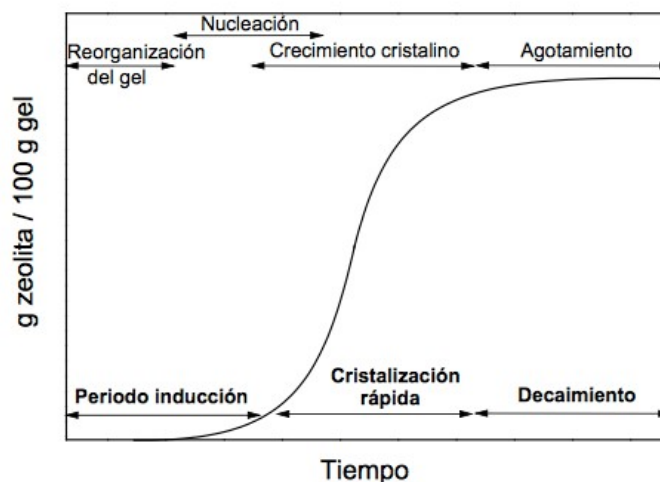


Figura 7. Cinética de cristalización de una zeolita.

1.2.4.2. Agentes directores de la estructura

En las síntesis de zeolitas que nos ocupa, las de alta relación Si/Al, los agentes directores de estructura (ADE) son moléculas orgánicas. Estas moléculas, que generalmente son cationes amonio cuaternario, reorganizan los precursores haciendo que crezcan como silicatos o aluminosilicatos alrededor del catión orgánico. Cuando queremos obtener zeolitas con baja relación Si/Al, podemos utilizar cationes inorgánicos solvatados como ADE. En la siguiente imagen, se puede ver de una manera más visual como actúan estas moléculas en la síntesis de zeolitas.

Como normalmente se pretende usar agentes directores de estructura muy específicos, que solo conduzcan a un tipo concreto de estructura, a los ADE se les suele denominar *templates* o plantillas. Debido a la especificidad que se busca, estas moléculas suelen ser costosas de producir, ya que en algunos casos pueden necesitar varios pasos de síntesis orgánica.

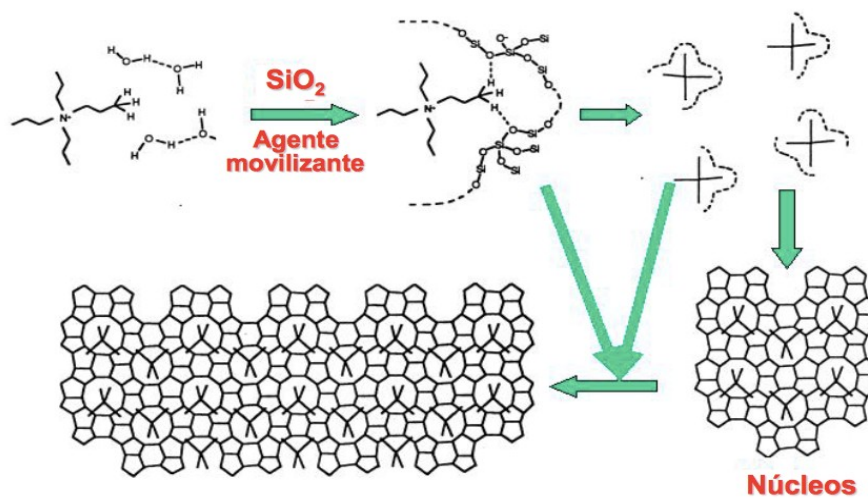


Figura 8. Papel del ADE en la síntesis de zeolitas.

1.2.4.3. Siembra

Cuando queremos sintetizar zeolitas complejas, como es nuestro caso, el hecho de añadir cristales de siembra de la zeolita a sintetizar es una alternativa que promueve la cristalización de la zeolita deseada. El tamaño y la forma de los cristales obtenidos a partir de un método con siembra, varían con la cantidad de siembra en la mezcla.²⁴

En relación al propósito de nuestro trabajo, varios grupos de investigación han logrado sintetizar zeolita beta en ausencia de agente director de estructura, mediante el uso de siembra.^{25,26,27} También han sido sintetizadas varias zeolitas en ausencia de ADE a lo largo de los años, como RUB-50,²⁸ ZSM-34²⁹ o ZSM-5,³⁰ lo que se ha tenido en cuenta para el desarrollo de este trabajo.

1.3. Zeolita ITQ-29

La zeolita ITQ-29 es una zeolita de composición pura sílice que tiene la misma estructura que la zeolita A, es de poro pequeño (8MR) tridireccional, cristaliza con una simetría cúbica, con parámetros de celda: $a = b = c = 11.9190 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$. La densidad de red de esta zeolita es de $14.2 \text{ T}/1000\text{\AA}^3$ y el código de tres letras que la IZA le ha asignado es LTA.⁶

Las cavidades presentes en la estructura de la zeolita ITQ-29 son las siguientes:

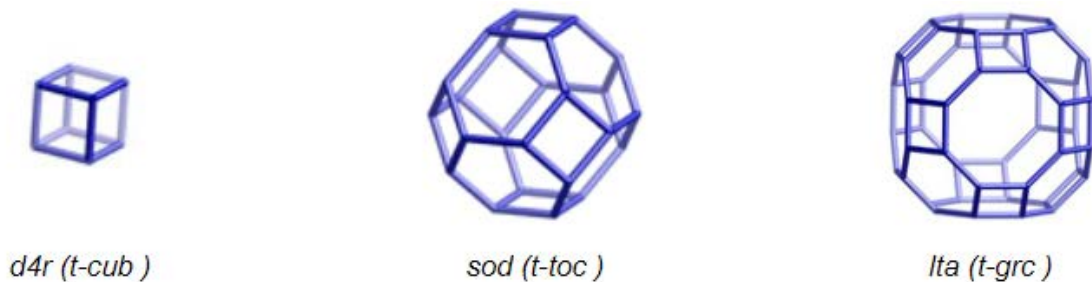


Figura 9. Cavidades presentes en la estructura de la zeolita ITQ-29

Y la celda unidad completa de la zeolita LTA se puede ver en la **Figura 10** :

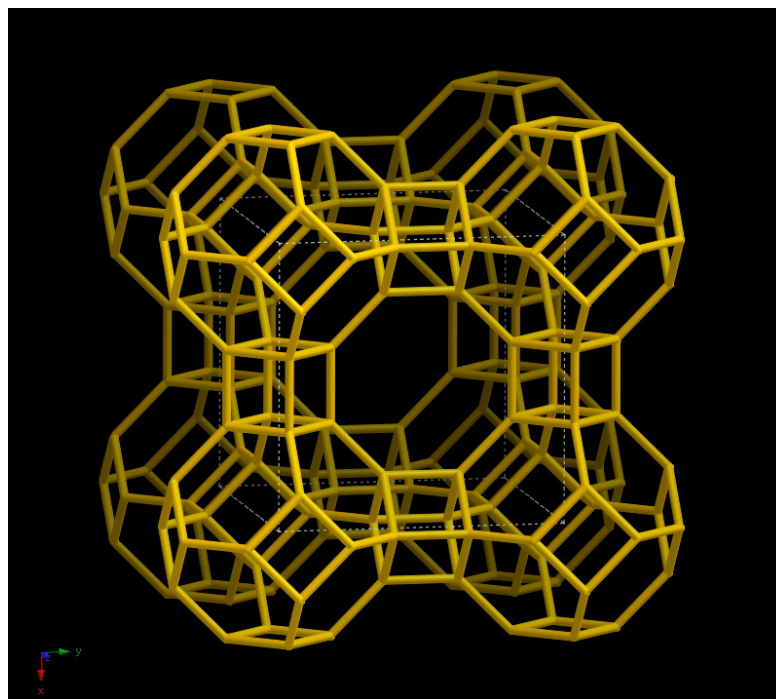


Figura 10. ITQ-29 vista a través de la dirección [100].

Está constituida por un sistema de cavidades prácticamente esféricas, interconectadas por seis ventanas pequeñas limitadas por poros de anillos de 8 miembros. La unidad estructural sodalita está conectada a través de las caras cuadradas, formando dobles anillos de 4 miembros.

Las primeras zeolitas comerciales fueron zeolitas de estructura LTA de relación Si/Al=1 con cationes sodio, calcio y potasio, llamadas 4A, 5A y 3A, respectivamente, debido a sus aperturas de poro (aproximadamente 4, 5 y 3Å). Como puede deducirse de lo anterior, la apertura de poro varía con el catión intercambiado, lo que ha hecho que esta zeolita sea aplicada a procesos diversos, como la separación de parafinas lineales de ramificadas (5A) y el secado de corrientes (4A, 3A).³¹ Sin embargo, a pesar de que la apertura de poro podría hacerla útil también para separar olefinas de parafinas (concretamente propileno de propano), la polaridad de las zeolitas tipo A que contienen aluminio hace que no se pueda hacer esta

separación eficientemente, debido a problemas de oligomerización de las olefinas, que acaban formando coque.

Debido a las mejoras que supondría tener una zeolita A con contenido reducido en Al, varios grupos de investigación intentaron sintetizar materiales con estructura LTA con mayor relación Si/Al. Investigadores de Union Carbide y Mobil,^{32,33,34,35} obtuvieron zeolitas LTA con relaciones Si/Al de hasta 3 usando cationes tetrametilamonio junto a iones sodio. Posteriormente, investigadores de UOP lograron ampliar la relación Si/Al hasta 7 empleando una mezcla de varios cationes orgánicos.³⁶ Sin embargo, estas relaciones aún no eran suficientes para algunas aplicaciones de adsorción selectiva y catálisis.

Para seguir aumentando este ratio, es necesario encontrar agentes directores de estructura (ADE) que encajen dentro de la cavidad zeolítica con la mayor cantidad de interacciones van der Waals posibles, pero con la mínima deformación y densidad de carga.

Entre las diferentes moléculas orgánicas consideradas, una de ellas, el hidróxido de metiljulolidina (o hidróxido de metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido [3.2.1-ij] quinolinio) fue capaz de dirigir la síntesis de la zeolita LTA en su composición puramente silíceo (ITQ-29) mediante un proceso de auto ensamblaje formando dímeros que encajan perfectamente en las cavidades de la zeolita. Un esquema de este ensamblaje se puede observar en la **Figura 10**:

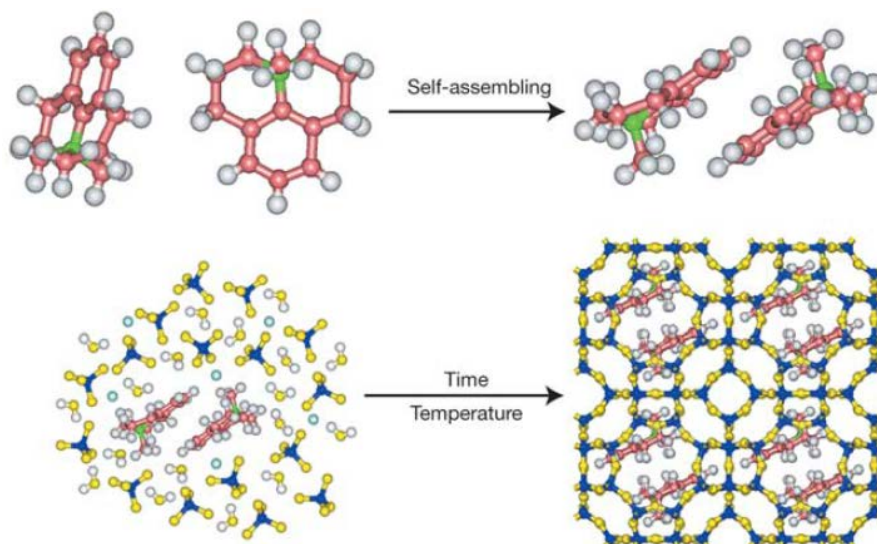


Figura 11. Esquema de ensamblaje del ADE en la zeolita ITQ-29.

La síntesis se realiza en medio fluoruro empleando el catión tetrametilamonio que rellena las cajas sodalita, y el ADE ya mencionado para las cavidades *lta*. A partir de ahora este método será referido como **Método I**.³⁷

Posteriormente, otra síntesis alternativa fue descrita por investigadores de Chevron en el año 2015. Utilizando una sal de imidazol cuaternario (hidróxido de 1,2-dimetil-3-(4-metilbencil)-1H-imidazol-3-io) en medio fluoruro, fueron capaces de sintetizar también zeolita LTA en su forma pura sílice, en condiciones de síntesis similares. Esta es la conformación que adquiere el ADE dentro de las cavidades de la zeolita:

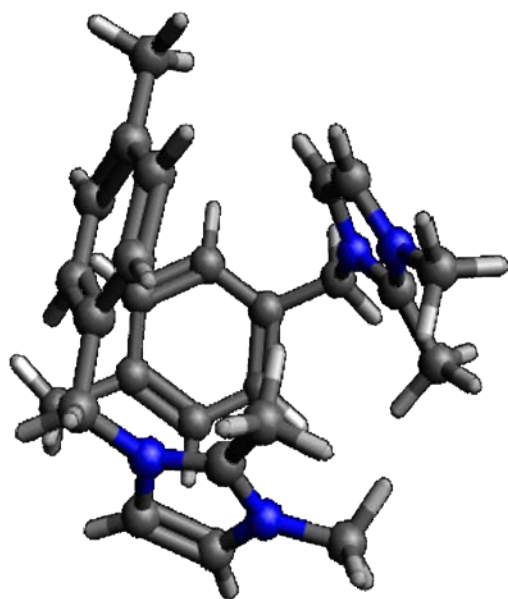


Figura 12. Conformación del imidazol en la zeolita ITQ-29

Este método para la síntesis de ITQ-29 se referirá a partir de ahora como **Método II**.³⁸

El material puramente silíceo obtenido por el método I se ha aplicado a la separación de propileno de propano con éxito. La separación se basa en efectos cinéticos, por los cuales el propano se adsorbe muy lentamente en los poros del material.³⁹ También se ha descrito su capacidad para separar CO₂ y CH₄ para la revalorización del gas natural.⁴⁰

Uno de los motivos por los cuales materiales puramente silíceos son desconsiderados para aplicaciones industriales es su alto coste de producción, que deriva, a su vez, del alto coste del catión orgánico que hace función de ADE. Por ello, y por cuestiones de economía atómica, resulta interesante el estudio sintético de estos materiales reduciendo la cantidad empleada de ADE.

2. Objetivos

Este proyecto tiene por objeto la síntesis de zeolitas de composición puramente silícea empleando la mínima cantidad posible de los cationes orgánicos que se utilizan como agentes directores de estructura (ADE) para su preparación, con el fin de abaratar el coste de su preparación.

Para conseguir este objetivo se modificarán las condiciones de síntesis a partir de métodos previamente descritos y se incorporará siembra de las zeolitas que se pretende preparar para favorecer su cristalización. En concreto, este estudio se va a centrar en la zeolita LTA puramente silícea (ITQ-29), con propiedades interesantes para la separación de gases ligeros.

3. Parte experimental

3.1. Reactivos

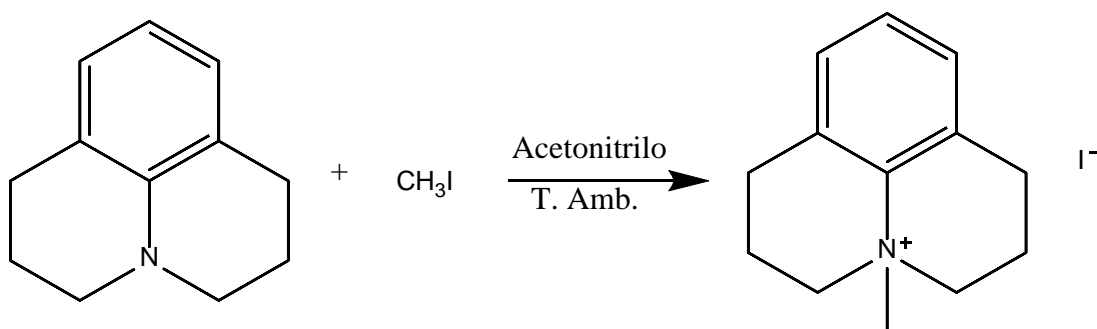
- Tetraetil ortosilicato (TEOS) 99%; Merck.
- Julolidina 97%; Aldrich.
- Yoduro de metilo 99.5%; Aldrich.
- Hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) 25%; Aldrich.
- 1,2-dimetilimidazol 97%; Aldrich.
- Cloruro de 4-metilbencilo 98%; Aldrich.
- Tolueno; Aldrich.
- Acetonitrilo; Aldrich.
- Dietiléter; Aldrich.
- Acetato de etilo; Aldrich.
- Ácido fluorhídrico 48% (m/m); Aldrich.
- H₂O milliQ (Millopore).
- Resina de intercambio iónico Amberlite IRN-78; Supelco.
- Ácido clorhídrico 0.1 M; Aldrich.
- Fenolftaleína.
- Acetonitrilo deuterado; Aldrich.
- Metanol deuterado; Aldrich.

3.2. Condiciones de síntesis

3.2.1. Síntesis de zeolita ITQ-29 (método I)

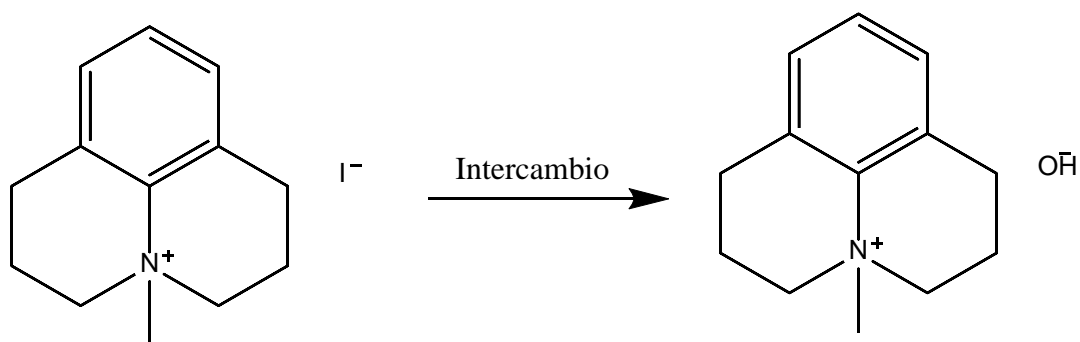
3.2.1.1. Síntesis del ADE

Para sintetizar el agente director de estructura (ADE), en un balón de 1 L se mezclan los reactivos julolidina (25 g) y yoduro de metilo en un exceso de 2 aproximadamente junto a 200 mL de acetonitrilo como disolvente. Este sistema se deja agitando a temperatura ambiente unos 2-3 días cubierto de papel de aluminio. Pasado este tiempo se vuelve a añadir exceso de yoduro de metilo para completar la metilación. Al cabo de 2-3 días se para la agitación, se rotavapora parcialmente el disolvente y se añade dimetiléter para precipitar el sólido. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Para comprobar que la reacción se ha llevado a cabo con éxito se analiza el sólido obtenido por Resonancia Magnética Nuclear de líquidos (^1H -RMN y ^{13}C -RMN) después de disolver una pequeña cantidad en acetonitrilo deuterado.

Después de ver que el producto es el correcto, es necesario intercambiar el ion yoduro por el ion hidróxido. Para eso se añade una cantidad suficiente de H_2O mili-Q al sólido para disolverlo y se pone en contacto con la resina de intercambio, que se añade en exceso para que la eficacia del intercambio sea la máxima posible. Este proceso se realiza durante toda una noche con agitación a temperatura ambiente. La reacción que ocurre es la siguiente:



Después del intercambio se filtra la mezcla lavando la resina con muy poca cantidad de agua. Se obtiene una disolución acuosa del hidróxido de ADE, esta disolución se valora mediante una volumetría ácido-base para conocer la concentración del ADE en la disolución. La valoración se lleva a cabo con una disolución de HCl 0.1 M con fenolftaleína como indicador. La concentración final del hidróxido de ADE es de 0.43 M.

3.2.1.2. Síntesis de la zeolita

En un vaso de polipropileno se mezclan 22.16 g del ADE sintetizado (0.43 M), 8 g de TEOS y 3.5 g de TMAOH al 25 %. Esta disolución se agita con una paleta acoplada a un motor hasta que el etanol, producido por la hidrólisis del TEOS, y el exceso de agua se evaporen para obtener la siguiente composición molar:



Cuando el peso del gel es el adecuado, se añaden 0.8 g de ácido fluorhídrico al 48 % y el gel solidifica instantáneamente, se homogeneiza de forma manual con espátula.

Después se añade una cantidad de siembra equivalente al 5% en peso respecto al SiO_2 , es decir unos 0.115 g.

Se homogeneiza nuevamente la mezcla y el sólido obtenido se transfiere a dos teflones de 35 mL, estos teflones se introducen en dos autoclaves de acero inoxidable.

Por último, los autoclaves se introducen en una estufa con agitación continua (45 rpm) a 125 ° C durante 5 días.

Una vez pasado el tiempo adecuado, el sólido se filtra a vacío, lavándose con agua destilada y abundante acetona. El sólido se seca en estufa a 100 °C durante toda la noche.

La estructura del material obtenido se confirma mediante difracción de rayos X en polvo (DRX), comparándose con un difractograma de referencia.

3.2.1.3. Síntesis de zeolita ITQ-29 con menos ADE (modificación del método I)

Una vez sintetizada la zeolita ITQ-29 con 100% del ADE del método original, se prueba a reducir gradualmente en síntesis sucesivas la cantidad de ADE en el gel. Las diferentes síntesis se llevan a cabo de igual manera a la zeolita de referencia, únicamente cambiando los parámetros de la cantidad de siembra utilizada, la cantidad de ADE, la cantidad de HF añadida para mantener fijado el ratio OH^-/F^- y el tiempo de síntesis.

Las diferentes síntesis que se hicieron se resumen en la siguiente tabla:

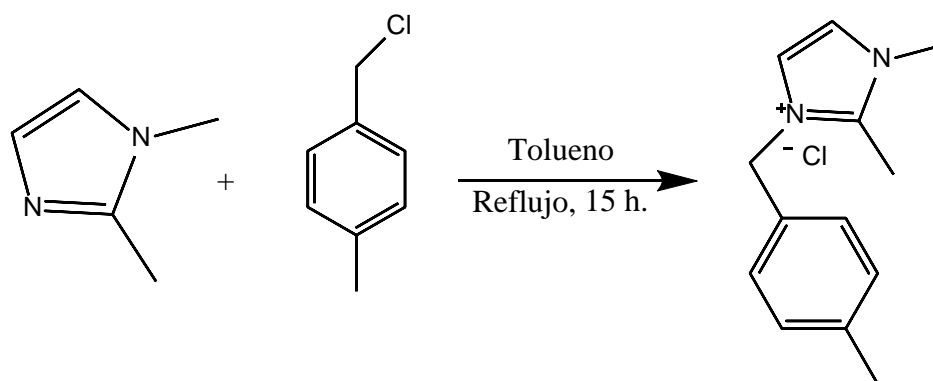
Cantidad de ADE (%)	Tiempo (días)	Siembra (%)
100	5	5
80	3	10
60	3	10
40	3	10

A todos los sólidos obtenidos se les hace también un análisis por DRX para comprobar que estructura se ha obtenido.

3.2.2. Síntesis de zeolita ITQ-29 (método II)

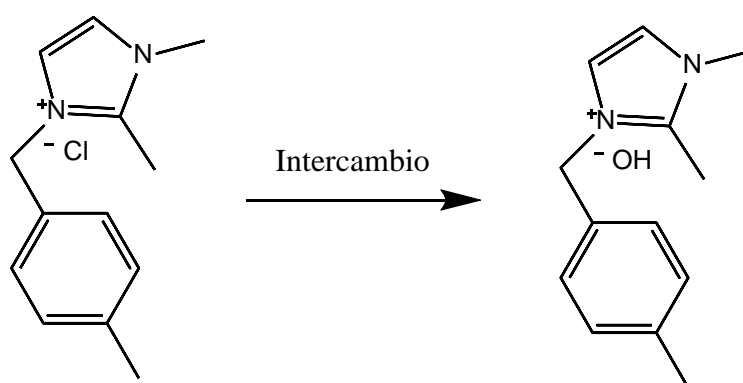
3.2.2.2. Síntesis del ADE

En un balón de 1 L se mezclan los reactivos cloruro de 4-metilbencilo (31 g) y 1,2-dimetilimidazol (23.2 g) junto a 250 mL de tolueno como disolvente, este sistema se deja en un sistema con calentamiento a reflujo durante 15 h. Pasado ese tiempo, se deja enfriar y el sólido se filtra a gravedad lavando con acetato de etilo. La reacción que ocurre es la siguiente:



Para comprobar el éxito de este paso de síntesis se analiza el sólido obtenido mediante Resonancia Magnética Nuclear de líquidos (^1H -RMN y ^{13}C -RMN) después de disolver una pequeña cantidad en metanol deuterado.

Tras ver que el producto es el correcto, es necesario intercambiar el ion cloruro por el ion hidróxido. Para eso se le añade una cantidad suficiente de H_2O mili-Q al sólido y se pone en contacto con la resina de intercambio. La resina se añade en exceso para que la eficacia del intercambio sea la máxima posible. Este proceso se realiza durante toda la noche en agitación a temperatura ambiente. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Después del intercambio se filtra la mezcla lavando la resina con muy poca cantidad de agua. Se obtiene una disolución acuosa del hidróxido de ADE, que se valora mediante una volumetría ácido-base para determinar la concentración del ADE en la disolución. La valoración se lleva a cabo con una disolución de HCl 0.1 M con fenolftaleína como indicador. La concentración final del hidróxido de ADE es de 0.52 M.

3.2.2.3. Síntesis de la zeolita

La síntesis utilizando el ADE descrito anteriormente se hace de una manera similar al Método I. En un vaso de polipropileno se mezclan 33.09 g del ADE sintetizado (0.52 M), 8 g de TEOS y 0.7 g de TMAOH al 25 %. Esta disolución se agita con una paleta acoplada a un motor hasta que el etanol liberado en la hidrólisis del TEOS y el agua se evaporan, obteniendo la siguiente composición molar:



Cuando el peso del gel es el adecuado, se añaden 0.8 g de ácido fluorhídrico al 48 % y el gel solidifica instantáneamente, se homogeneiza de forma manual con espátula.

El sólido obtenido se transfiere a dos teflones de 35 mL, estos teflones se introducen en dos autoclaves de acero inoxidable.

Por último, los autoclaves se introducen en una estufa con agitación continua (45 rpm) a 125 °C durante 7 días.

Una vez pasado el tiempo adecuado, el sólido se filtra a vacío, lavándose con agua destilada y abundante acetona. El sólido se seca en estufa a 100 °C durante toda la noche.

La estructura del sólido obtenido se confirma mediante DRX.

Hay que destacar, que en esta síntesis en relación a la anteriormente descrita no se necesita siembra.

3.2.2.4. Síntesis de zeolita ITQ-29 con menos ADE (modificación del método II)

Una vez sintetizada la zeolita ITQ-29 con 100% del ADE según el método original, se va reduciendo gradualmente en síntesis sucesivas la cantidad de ADE del gel. Las diferentes síntesis se llevan a cabo de igual manera a la original, únicamente cambiando los parámetros de la cantidad de siembra utilizada, la cantidad de ADE, la cantidad de HF añadida para mantener fijado el ratio OH^-/F^- y el tiempo de síntesis.

Las diferentes síntesis que se hicieron se resumen en la siguiente tabla:

Cantidad de ADE (%)	Cantidad TMAOH (%)	Tiempo (días)	Siembra (%)
100	100	7	-
55	100	7	10
44	100	7	10
22	200	7	10

A todas estas zeolitas se les hace también un análisis por DRX para comprobar su estructura.

3.3. Tratamiento de calcinación

Todas las zeolitas sintetizadas son sometidas a un tratamiento a alta temperatura (calcinación), en el cual el ADE ocluido en los poros se descompone, liberando así la porosidad de la zeolita. Este tratamiento es necesario para poder conocer parámetros característicos de la zeolita como la superficie específica o el volumen de microporo.

Según el procedimiento habitual, en un crisol se ponen aproximadamente unos 300 mg de la zeolita en cuestión. El crisol se introduce en un horno de calcinación, sometiéndolo a una rampa de calentamiento hasta 750 °C durante 6 h, y posterior mantenimiento de la temperatura durante otras 6 h. El programa seguido para la calcinación de las mismas fue el siguiente:

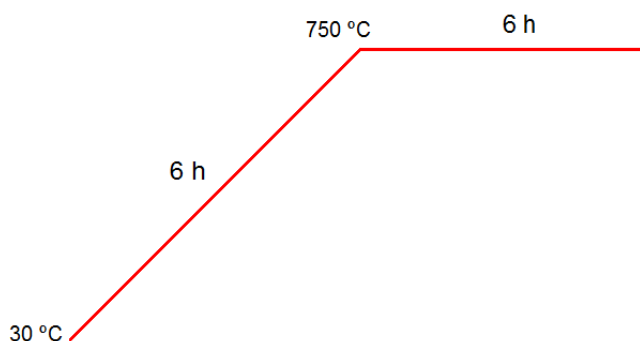


Figura 13. Rampa de calcinación.

Cuando la calcinación es completa, se analizan todas las muestras por DRX para comprobar que la calcinación no ha producido ningún cambio estructural significativo.

3.4. Técnicas de caracterización

3.4.1. Difracción de rayos X

Para conocer la cristalinidad y la estructura de un sólido, la técnica más usada es la de difracción de rayos X en polvo (DRX). En esta técnica los átomos del cristal que están situados en planos reticulares son capaces de difractar los rayos X cumpliendo la ley de Bragg.⁴¹

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

donde λ representa la longitud de onda incidente, d la distancia entre los planos de reflexión con índices de Miller (h, k, l) y θ es el ángulo de incidencia de la radiación sobre la muestra a analizar.

Todas las medidas de DRX 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 α ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0.5$), 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 5mm^2 . El rango de medida fue de 2.0° a 40.0° (2θ), con un paso de 0.020° (2θ) 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.



Figura 14. Difractómetro CUBIX.

3.4.2. Resonancia magnética nuclear

Es una técnica ampliamente utilizada, tanto para muestras líquidas como sólidas. 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.

En un espectro de RMN están representados desplazamientos químicos de los núcleos, relativos a una referencia para hacerlos independientes del campo, y las constantes de acoplamiento entre los núcleos resonantes (J).

Para el agente director de la estructura se realizaron medidas de RMN de ^1H y de ^{13}C 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 $54^{\circ}44'$. El equipo utilizado para realizar las medidas de RMN de los sólidos obtenidos fue un Bruker AV400, cuya imagen se muestra a continuación:



Figura 15. Equipo de RMN de sólidos empleado.

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 CO_2 , N_2 y H_2O por su combustión con oxígeno a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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 hasta 1000 °C en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e, a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y con una corriente de aire cuyo flujo fue de 20mL min⁻¹.

3.4.5. Adsorción de N₂

Se realizaron estudios de adsorción de N₂ a 77K para determinar el área superficial y el volumen de poro de las muestras calcinadas.

Para la determinación de la superficie específica se utilizó la ecuación BET⁴² (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:

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

donde:

- P: presión parcial de vapor del adsorbato gas en equilibrio con la superficie a 77K.
- P₀: presión de saturación del adsorbato gas.
- V: volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente a presión P.
- V_m: 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 (m²g⁻¹), ya que el valor del área ocupada por cada molécula de N₂ es conocido (16.4 Å).

Para calcular el volumen de microporo, se usa el método "t-plot" desarrollado por de Boer⁴³ en 1966. Las muestras se desgasificaron a 400°C durante una noche entera, lo que permite eliminar todas las sustancias que puedan quedar adsorbidas en los poros (especialmente agua) y así realizar medidas sobre el material activado. El equipo en el que se realizaron las medidas fue un Micromeritics ASAP 2420.

3.4.6. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Con el uso de esta técnica es posible obtener fotografías de los materiales sintetizados para poder ver su morfología 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.

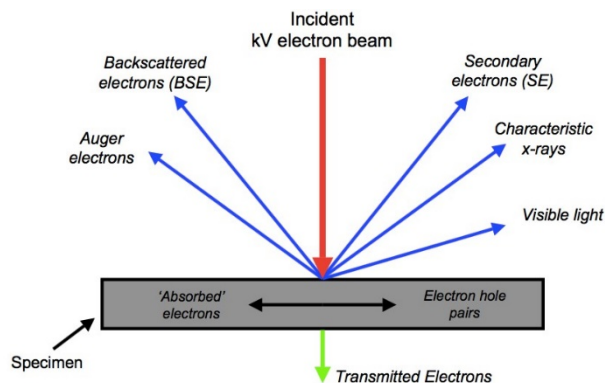


Figura 16. Mecanismo de SEM

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. 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.

4. Discusión de resultados

4.1. Zeolita ITQ-29 (Método I)

Antes de comenzar con la síntesis de la zeolita, hay que conocer si el ADE se ha sintetizado correctamente. Para ello obtenemos los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C del ADE en forma de yuduro.

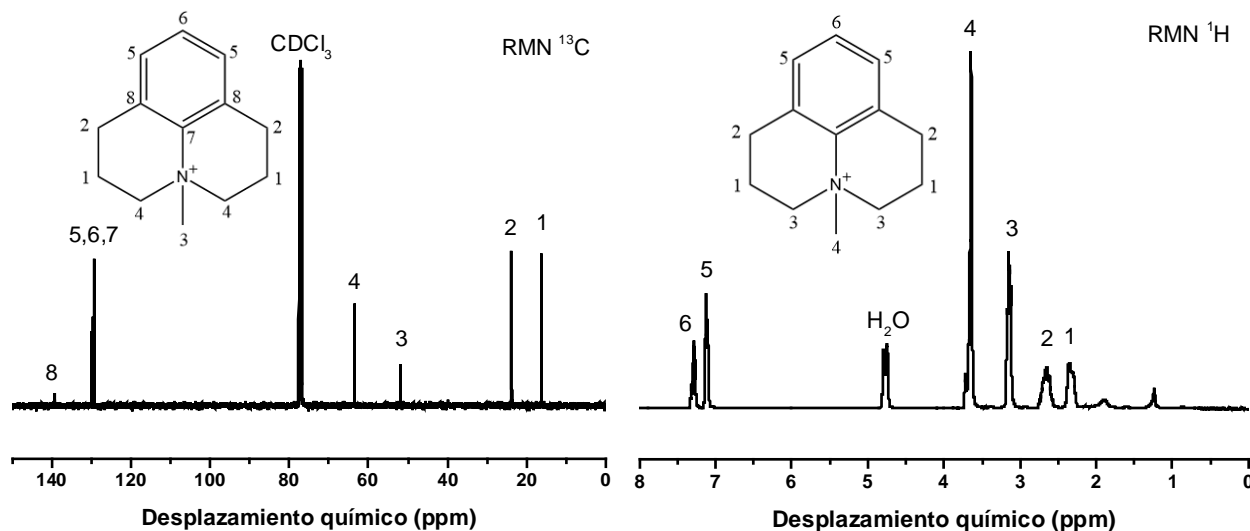


Figura 17. Espectros RMN del ADE (Método I).

Los espectros coinciden con los reportados en la referencia,³⁷ por lo que confirmamos que el ADE está bien sintetizado. Seguidamente, se sintetiza la zeolita ITQ-29 por el procedimiento que se ha descrito en el apartado 3.2.1. El difractograma de rayos X obtenido se muestra en la siguiente figura, donde se puede apreciar que coincide con el difractograma de una muestra patrón:

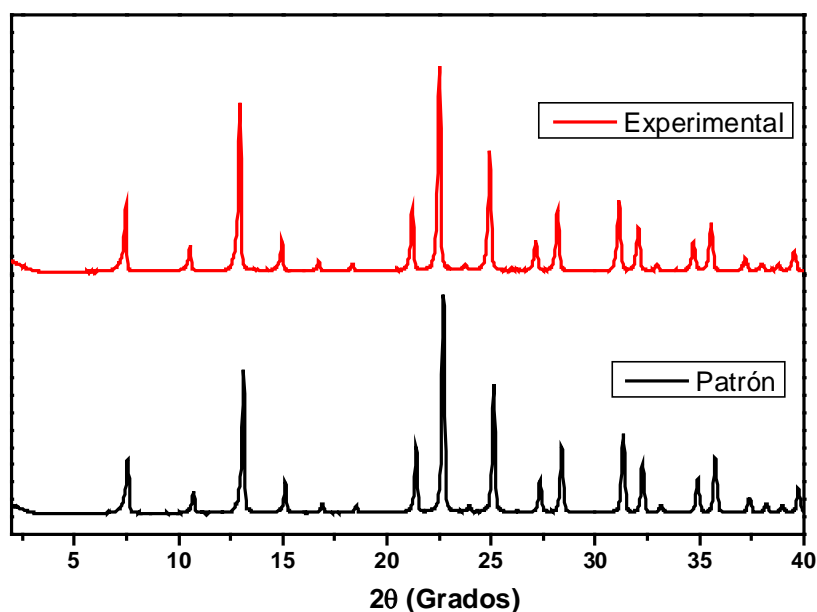


Figura 18. Comparación entre ITQ-29 patrón y experimental (Método I).

A este material se le realizaron sendos análisis elementales y termogravimétricos con los siguientes resultados:

- Para el análisis elemental los resultados fueron: 2.28% de N, 17,40% de C, 2,5% de H. La relación atómica obtenida es C/N=8.9 que está comprendida entre la del ADE (13) y la del TMA (4) empleados en la síntesis. Si se asume que ambos están incorporados intactos se puede calcular a partir del % de C y del % de N la proporción de cada uno de ellos, obteniéndose que se incorpora un 45% de TMA y un 55% del ADE.
- En el análisis termogravimétrico podemos ver las pérdidas de peso que están asociadas a los diferentes templates usados, aproximadamente tenemos una pérdida de masa del 24.55%. La temperatura a la cual se pierde todo el material orgánico supera los 700 °C, por lo que la temperatura de calcinación se fijó en 750 °C para asegurar que todo el orgánico se elimina.

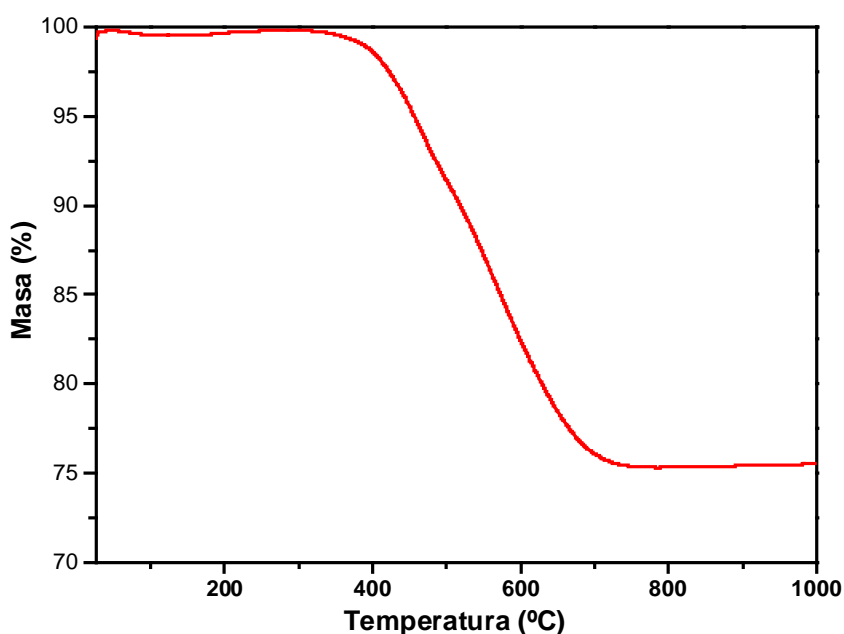


Figura 19. Análisis TG de la zeolita ITQ-29 (Método I).

Para comprobar que la zeolita no tiene defectos, y que el ADE se ha incorporado de una manera correcta, se realizan espectros de RMN de ^{29}Si , ^{19}F , y de ^{13}C respectivamente.

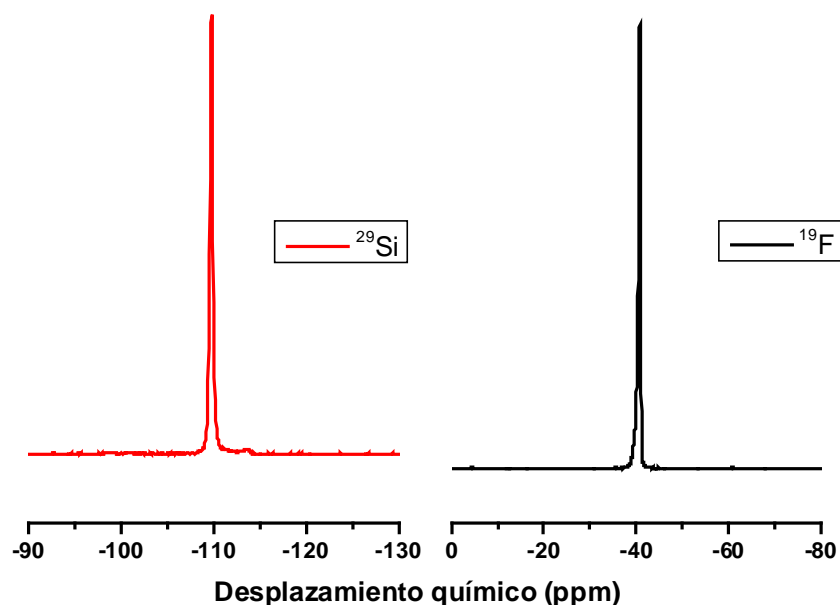


Figura 20. RMN de ^{29}Si y ^{19}F de la zeolita ITQ-29 (Método I).

El espectro de RMN de ^{29}Si muestra una señal fina a -110 ppm correspondiente a Si en coordinación tetraédrica rodeado de 4 Si en la única posición cristalográfica de la estructura LTA, y no se observa la presencia de la señal correspondiente a grupos silanol o Si-O⁻ que suele aparecer a -100 ppm aproximadamente. Por otro lado, en el espectro de RMN de ^{19}F aparece una señal a -38 ppm característica de F en el interior de dobles anillos de 4 de composición pura sílice,⁴⁴ y que debe estar compensando la carga positiva de los ADEs incorporados.

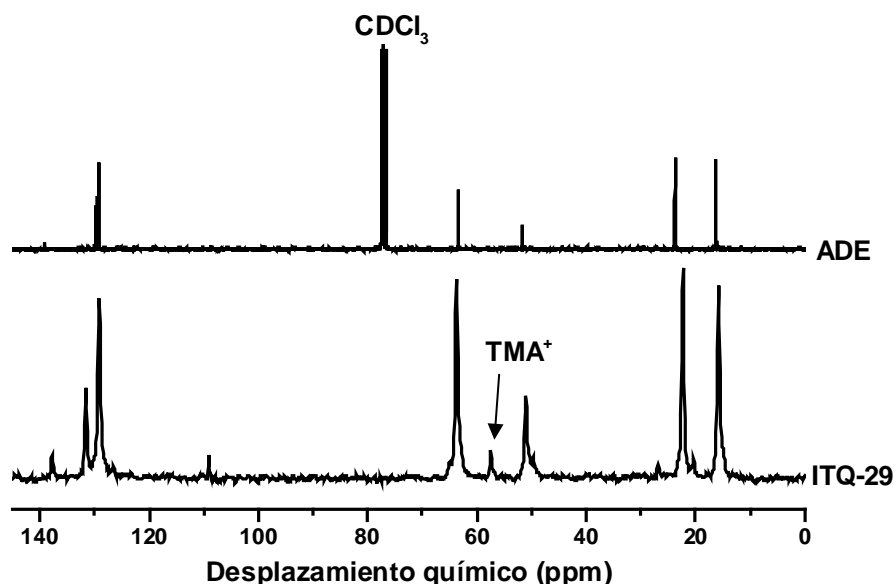


Figura 21. Comparación de espectros de ^{13}C entre el ADE y la zeolita ITQ-29 (Método I).

Como se puede observar en los espectros de ^{29}Si y de ^{19}F hay un único pico, por lo que la zeolita no tiene defectos de conectividad de Si. Los espectros de ^{13}C del ADE y de la zeolita coinciden, por lo tanto, el ADE se ha incorporado correctamente. En el espectro aparece además un pico correspondiente al otro ADE (TMA⁺) utilizado en la síntesis.

A la zeolita también se le ha hecho un tratamiento de calcinación (**apartado 3.3**). En la siguiente figura se comprueba que la calcinación no ha alterado la estructura de la zeolita.

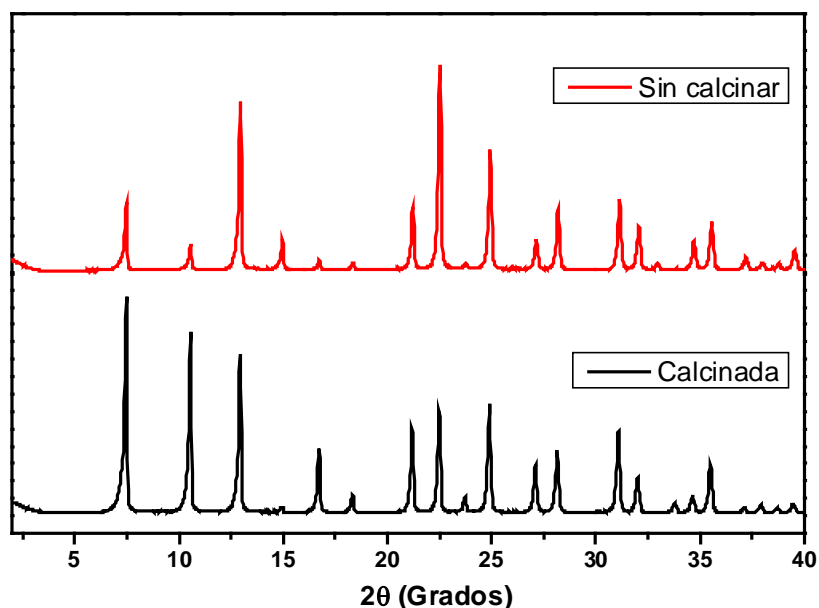


Figura 22. Comparación de DRX entre ITQ-29 calcinada y sin calcinar (Método I).

Se observa que algunos picos del difractograma varían su intensidad, si bien la posición de los mismos aparece a los mismos ángulos. No aparecen picos adicionales y tampoco hay amorfización. También se comparan los espectros RMN de ^{29}Si de la zeolita calcinada y sin calcinar.

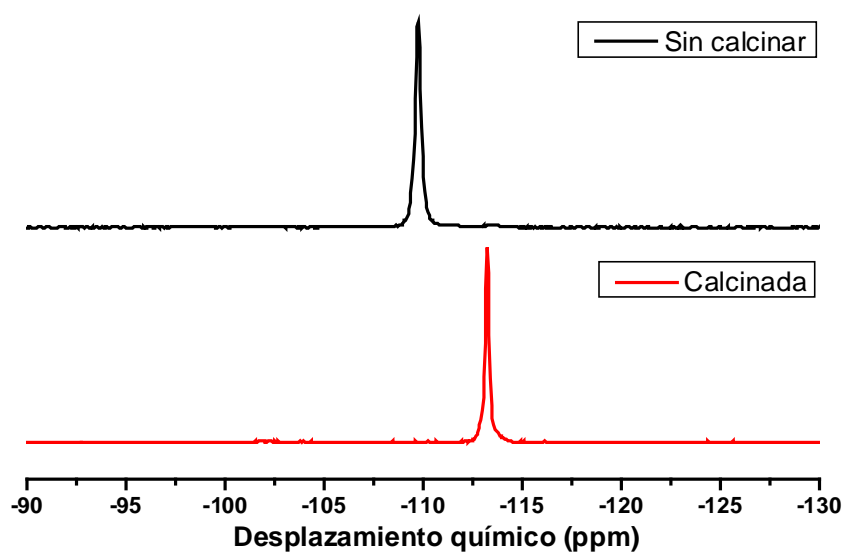


Figura 23. Comparación de espectros RMN de ^{29}Si entre ITQ-29 calcinada y sin calcinar (Método I).

Sigue habiendo una única señal de Si, por lo tanto no se han generado defectos durante la calcinación de la zeolita. Los ángulos de enlace Si-O-Si han variado ligeramente al producirse la pérdida del ADE y por tanto varía la posición del pico.

Una vez tenemos la zeolita calcinada, se puede medir la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K para conocer volumen de microporo y área BET. La curva de adsorción obtenida es la siguiente:

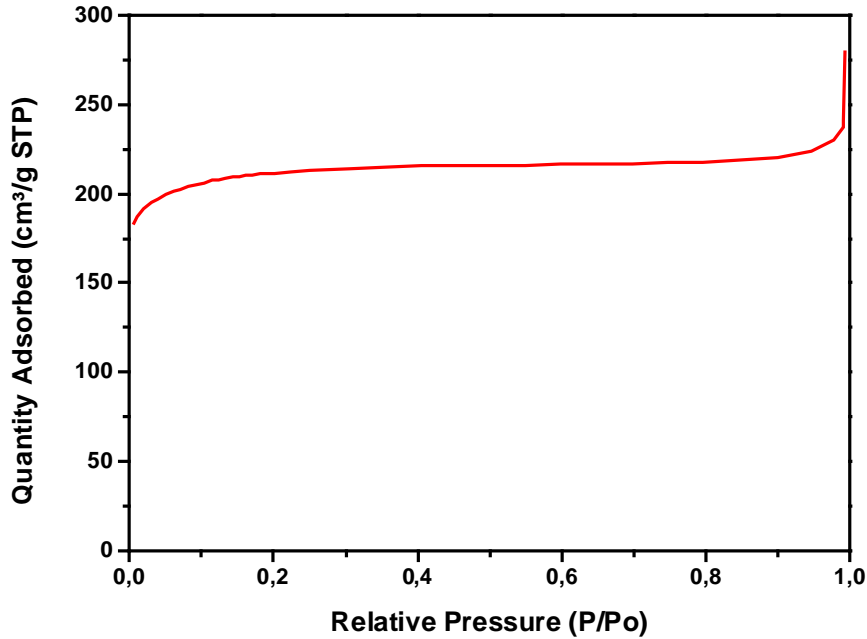


Figura 24. Isotherma de adsorción de N_2 de la zeolita ITQ-29 calcinada (Método I).

Los datos obtenidos del tratamiento matemático de la isoterma (ecuación BET y t-plot) reportan un área BET de $692 \text{ m}^2/\text{g}$, con un área de microporo de $682 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de microporo de $0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$, lo que confirma la elevada cristalinidad de la zeolita y coincide con los datos reportados en la bibliografía.⁴⁰

4.1.1. Comparación de la zeolita ITQ-29 (método I) con las zeolitas con menos ADE.

Una vez sintetizada la zeolita ITQ-29 según el método I, se sintetizan diferentes zeolitas disminuyendo la cantidad de ADE progresivamente. Para comprobar la estructura obtenida en los distintos materiales sintetizados se comparan sus difractogramas con el de la zeolita preparada con el 100% de ADE, que además es la zeolita que se ha usado como siembra de cada una de las diferentes síntesis.

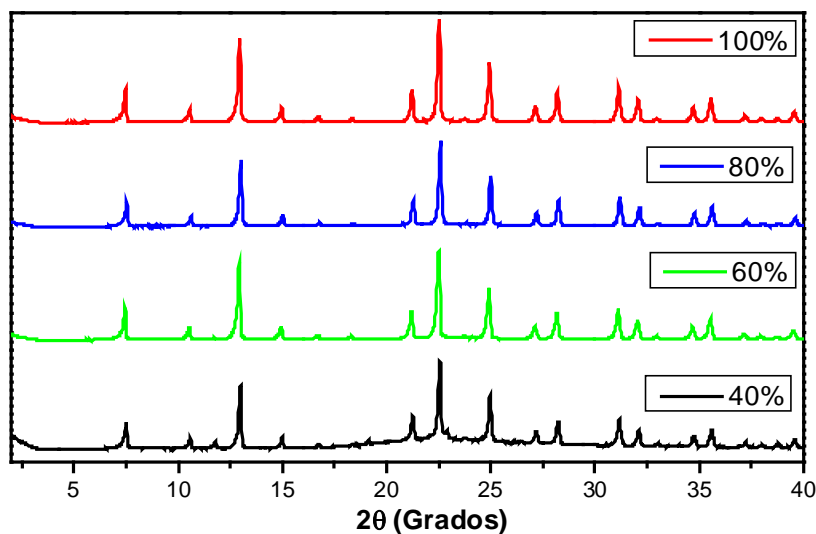


Figura 25. Comparación de los DRX con diferentes cantidad de ADE (Método I).

A la vista de los diferentes difractogramas podemos concluir que tanto la zeolita preparada con 60% como la de 80% de ADE tienen una estructura igual a la zeolita de

referencia con el 100% de ADE. Sin embargo, al disminuir la cantidad al 40% aparecen picos correspondientes a octadecasil (estructura AST) además de una banda característica de sílice amorfa. Dado que el material sintetizado con el 40% de ADE no es zeolita LTA pura, nos centramos en las otras dos.

Se midieron en primer lugar los espectros de RMN de ^{13}C para comprobar que el ADE no se había degradado en los poros.

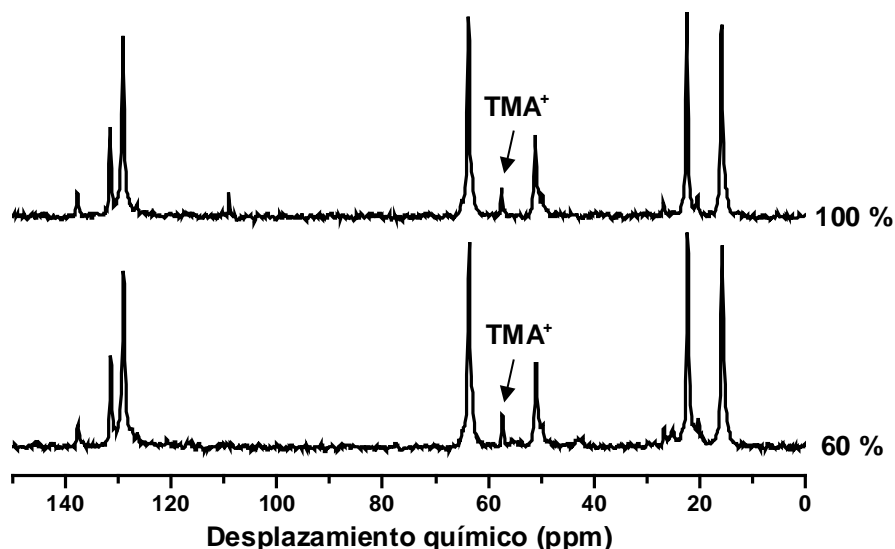


Figura 26. Comparación de espectros RMN de ^{13}C en zeolitas con diferente cantidad de ADE (Método I).

Se observa que la zeolita preparada con el menor contenido en ADE (60 %) presenta un espectro muy similar a la sintetizada con 100 %, por lo que se confirma que el ADE no ha sufrido ninguna degradación al disminuir su cantidad. Se les realiza también un análisis termogravimétrico.

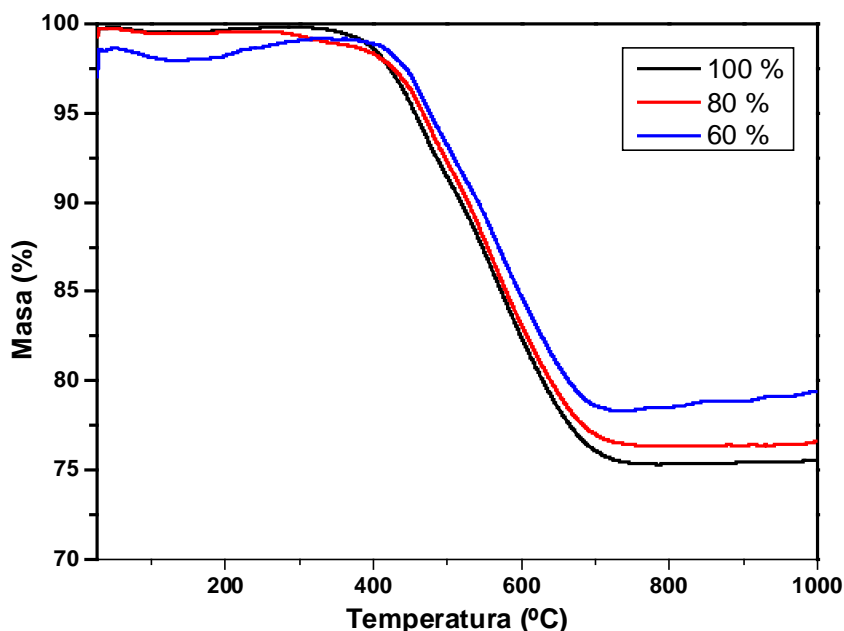


Figura 27. Comparación análisis TG de zeolitas con diferente cantidad de ADE (Método I).

Podemos ver una tendencia clara, y es que al disminuir la cantidad de ADE introducido al gel, disminuye también la pérdida de masa al aplicar temperatura. En la zeolita original la pérdida de masa es del 24.55 %, en la zeolita con el 80 % de ADE la pérdida es del 23.49 % y en la del 60 % de ADE es del 22.78 %. Esta tendencia indica que al tener menos ADE en el gel de partida, este incorpora en menor cantidad a la zeolita final.

Al igual que a la zeolita de referencia, a estas dos muestras también se les aplica un tratamiento de calcinación.

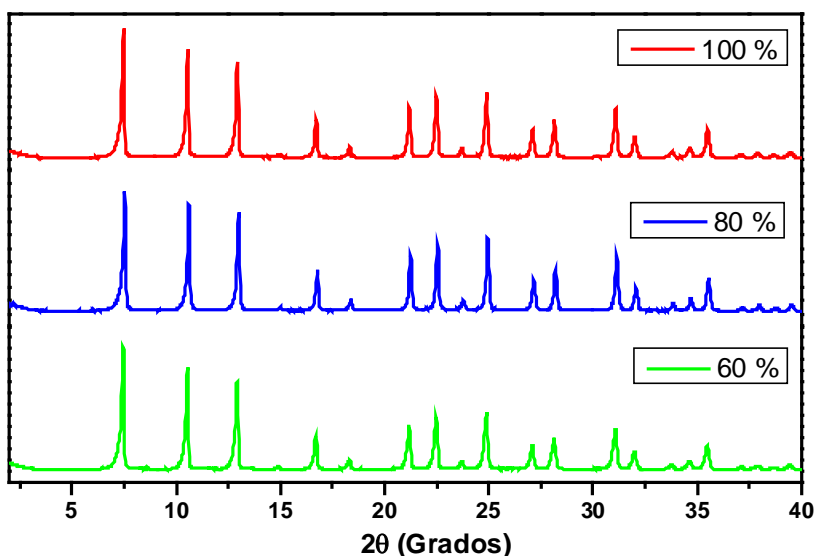


Figura 28. Comparación de los DRX de las zeolitas calcinadas con diferente cantidad de ADE (Método I).

Los difractogramas de rayos X tras la calcinación muestran que se mantiene la estructura, mientras que los espectros de RMN de ^{29}Si también son similares al de la zeolita calcinada obtenida con el 100 % de ADE, confirmando que no hay defectos estructurales.

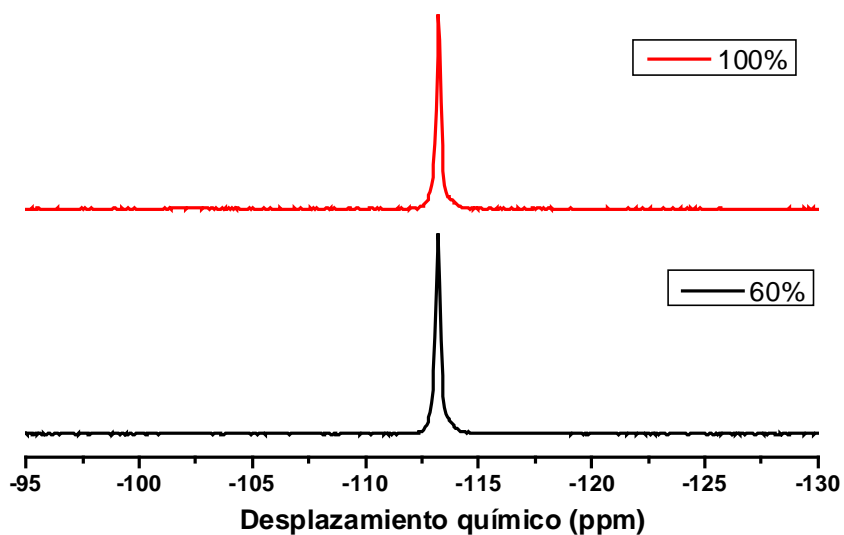


Figura 29. Comparación de espectros RMN de ^{29}Si de zeolitas calcinadas con diferentes cantidades de ADE (Método I).

A la vista de los difractogramas y los espectros RMN de ^{29}Si podemos afirmar que el tratamiento de calcinación no ha producido ningún cambio estructural, por lo tanto a estas zeolitas se les puede medir las isothermas de adsorción de N_2 y obtener los parámetros característicos.

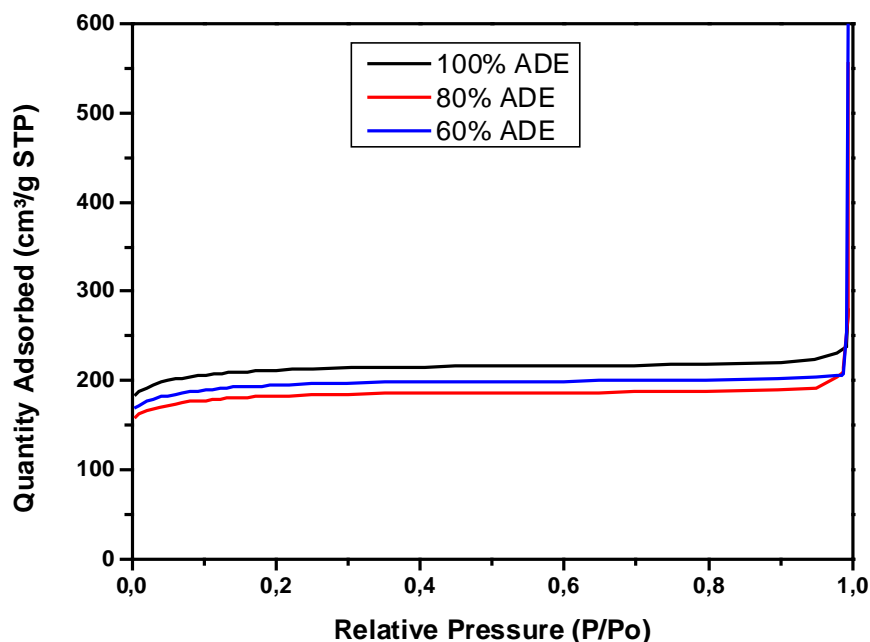


Figura 30. Comparación de adsorción de N_2 entre las diferentes zeolitas (Método I).

Podemos ver en la gráfica comparativa que la cantidad de N_2 adsorbido disminuye ligeramente al disminuir la cantidad de ADE, aunque los valores de área superficial y volumen de microporo siguen siendo elevados y característicos de zeolita ITQ-29 de alta cristalinidad.⁴⁰

Cantidad ADE (%)	Área BET (m^2/g)	Área microporo (m^2/g)	Volumen microporo (cm^3/g)
100	692	682	0.33
80	597	590	0.28
60	637	628	0.30

4.2. Zeolita ITQ-29 (Método II)

Como en el Método I, antes de comenzar con la síntesis de la zeolita, hay que conocer si el ADE se ha sintetizado correctamente. Para ello obtenemos sus espectros de RMN de 1H y de ^{13}C .

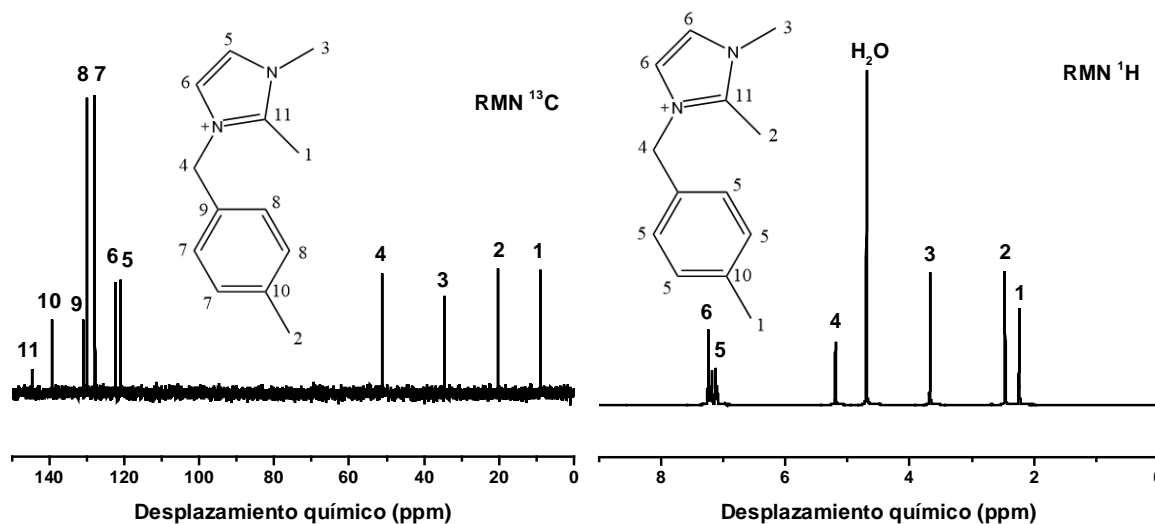


Figura 31. Espectros RMN del ADE (Método II).

Los espectros coinciden con los reportados en la referencia,³⁸ por lo que el ADE está bien sintetizado. A continuación se sintetiza la zeolita ITQ-29 por el procedimiento que se ha descrito en el apartado 3.2.2. El difractograma de rayos X del sólido obtenido se puede ver en la siguiente figura, donde se puede apreciar que coincide con el difractograma de la muestra patrón:

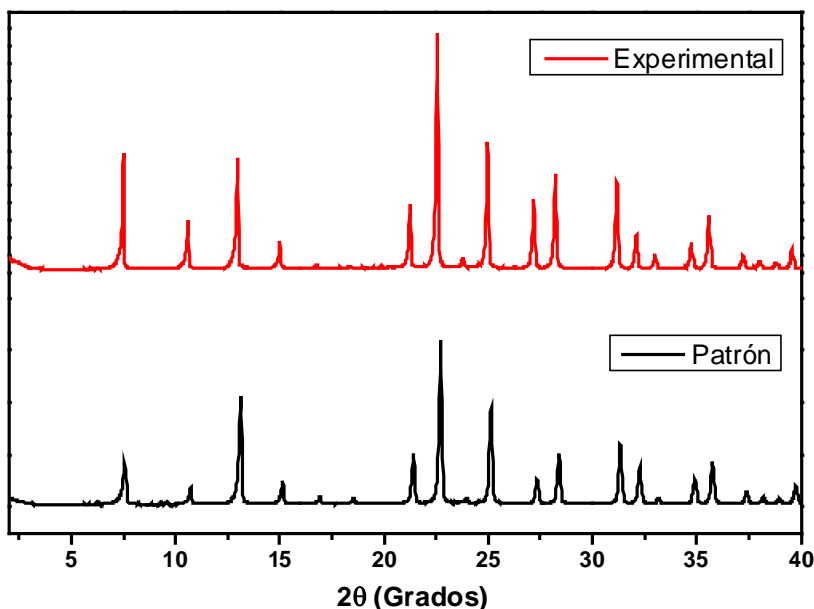


Figura 32. Comparación entre ITQ patrón y experimental (Método II).

A la zeolita sintetizada por el Método II se le realizaron sendos análisis elementales y termogravimétricos con los siguientes resultados:

- Para el análisis elemental los resultados fueron: 3,68% de N, 18,06% de C y 2,50% de H. En este caso, la relación C/N atómica es 5.7, lo que de nuevo está comprendido entre los del ADE (6.5) y la del TMA (4). Si hacemos un cálculo similar al de la zeolita sintetizada por el Método I obtenemos que el total de orgánico se distribuye en un 47 % de TMA y un 53 % de ADE, es decir, prácticamente en relación 1:1 al igual que en el Método I.
- En el análisis termogravimétrico podemos ver que la pérdida de peso asociada al orgánico incorporado, asciende a un 26.61 % de masa y, de forma similar a la muestra anterior, es necesario superar los 700 °C para que se elimine todo el orgánico.

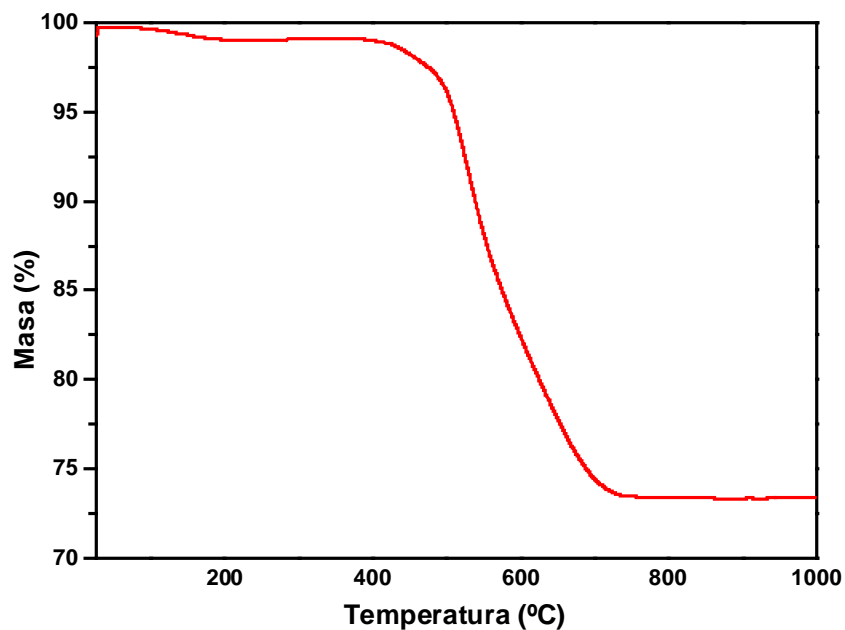


Figura 33. Análisis TG de la zeolita ITQ-29 (Método II).

Nuevamente, se comprueba si la zeolita tiene defectos, y si el ADE se ha incorporado de una manera correcta, para ello, se realizan espectros de RMN de ^{29}Si , ^{19}F , y de ^{13}C respectivamente.

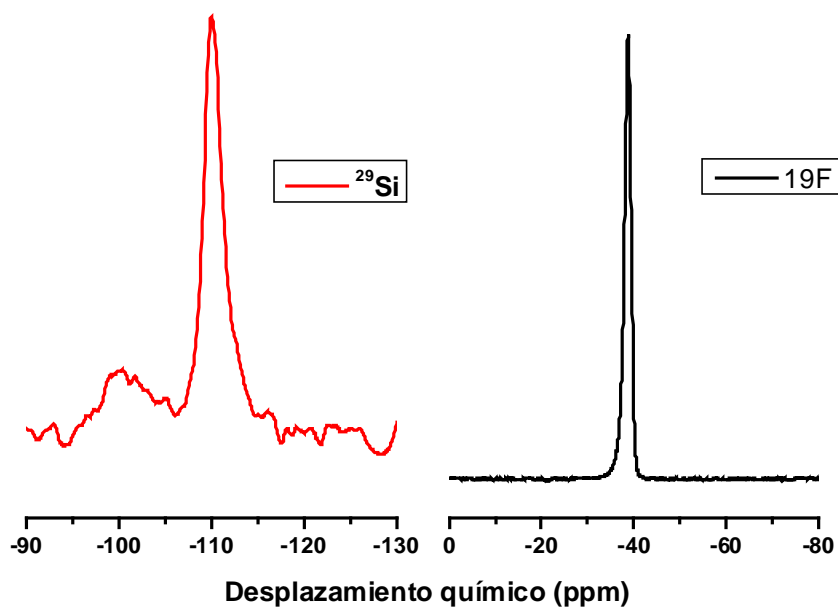


Figura 34. RMN de ^{29}Si y ^{19}F de la zeolita ITQ-29 (Método I).

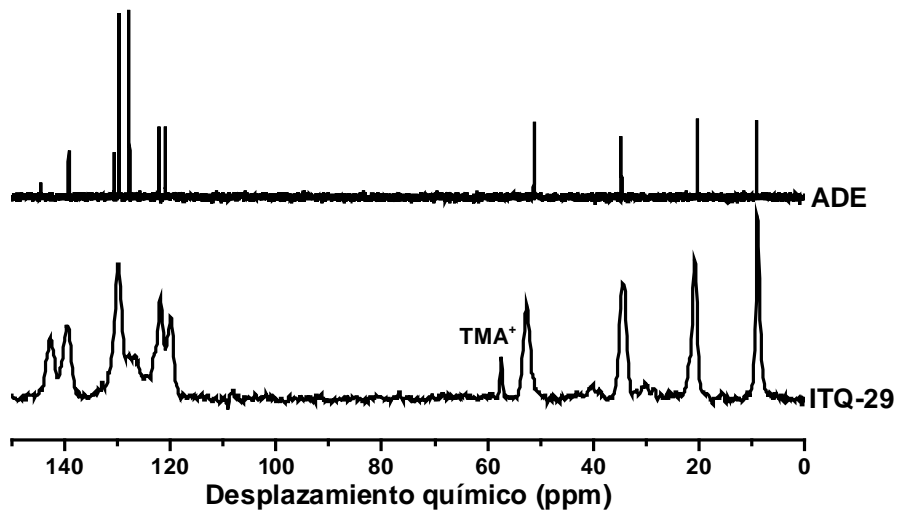


Figura 35. Comparación de espectros de ^{13}C entre el ADE y la zeolita ITQ-29 (Método II).

Como se puede observar en el espectro de ^{19}F hay un único pico a -38 ppm debido al F en dobles anillos de 4, mientras que en el espectro de ^{29}Si aparece además de la señal a -110 ppm de Si rodeado de 4 Si, una señal alrededor de -100 ppm que puede deberse a la presencia de defectos de conectividad de Si. Los espectros de ^{13}C del ADE y de la zeolita coinciden, por lo tanto, el ADE se ha incorporado correctamente. En el espectro, además, aparece un pico correspondiente al otro ADE (TMA) utilizado en la síntesis.

A la zeolita también se le ha hecho un tratamiento de calcinación (**apartado 3.3**).

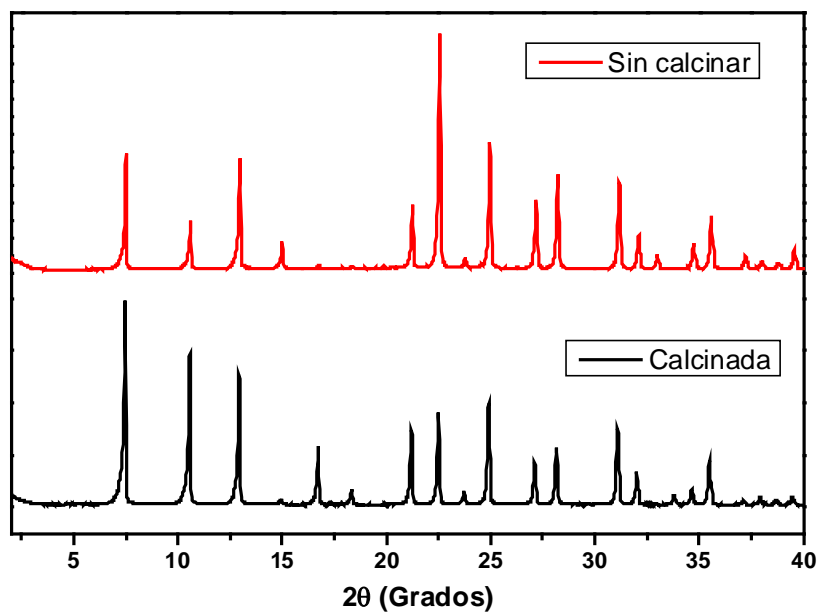


Figura 36. Comparación entre ITQ-29 calcinada y sin calcinar (Método II).

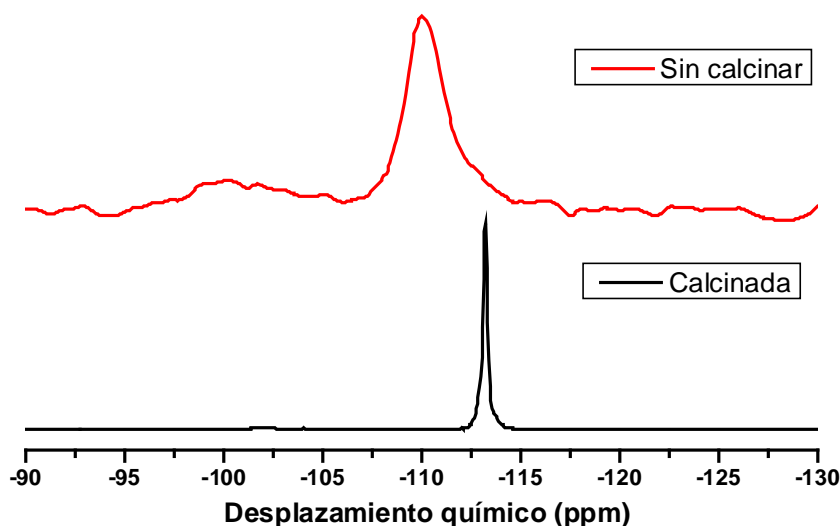


Figura 37. Comparación de espectros RMN de ^{29}Si entre ITQ-29 calcinada y sin calcinar (Método II).

Se observa por DRX que algunos picos del difractograma varían su intensidad, si bien la posición de los mismos aparece a los mismos ángulos. No aparecen picos adicionales y tampoco hay amorfización. Por otro lado, el espectro de RMN de ^{29}Si de la zeolita calcinada muestra una única señal debido a Si en entornos de 4 Si y ya no se observa la señal correspondiente a los defectos de conectividad que aparecía antes de calcinar la zeolita, por lo que tras la calcinación y eliminación del orgánico los defectos desaparecen.

Una vez tenemos la zeolita calcinada, se puede medir la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K para conocer el volumen de microporo y área BET. La curva de adsorción obtenida es la siguiente:

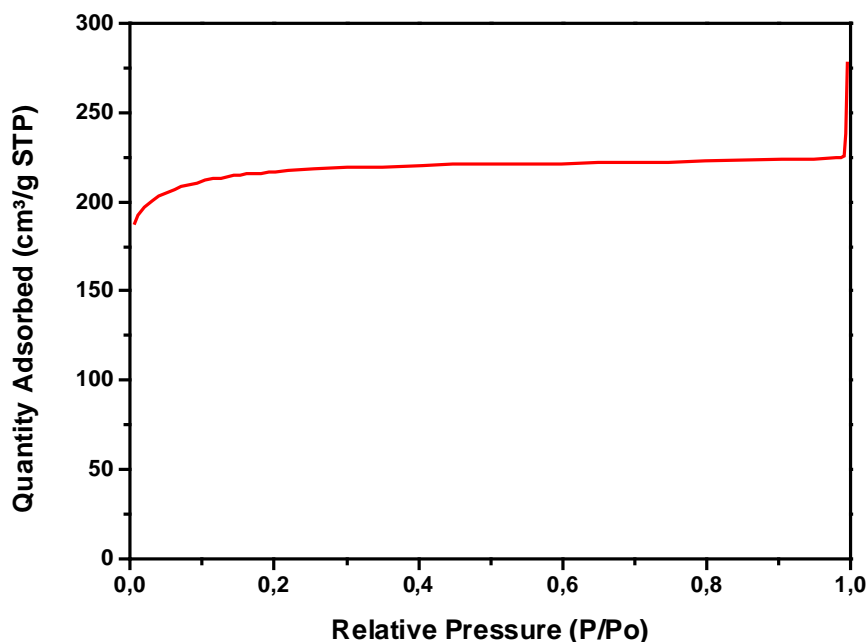


Figura 38. Isotherma de adsorción de N_2 de la zeolita ITQ-29 calcinada (Método II).

Los datos obtenidos del tratamiento matemático de la isoterma (ecuación BET y t-plot) reportan un área BET de $707 \text{ m}^2/\text{g}$, con un área de microporo de $699 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de microporo de $0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$, confirmando la elevada cristalinidad de la muestra.

4.2.1. Comparación de la zeolita ITQ-29 con las zeolitas con menos ADE.

Una vez sintetizada la zeolita ITQ-29 según el método II, se sintetizan diferentes zeolitas disminuyendo la cantidad de ADE. Para comprobar la estructura de los distintos materiales sintetizados se comparan sus difractogramas con el de la zeolita con el 100% de ADE, que además es la zeolita que se ha usado como siembra de cada una de las diferentes síntesis.

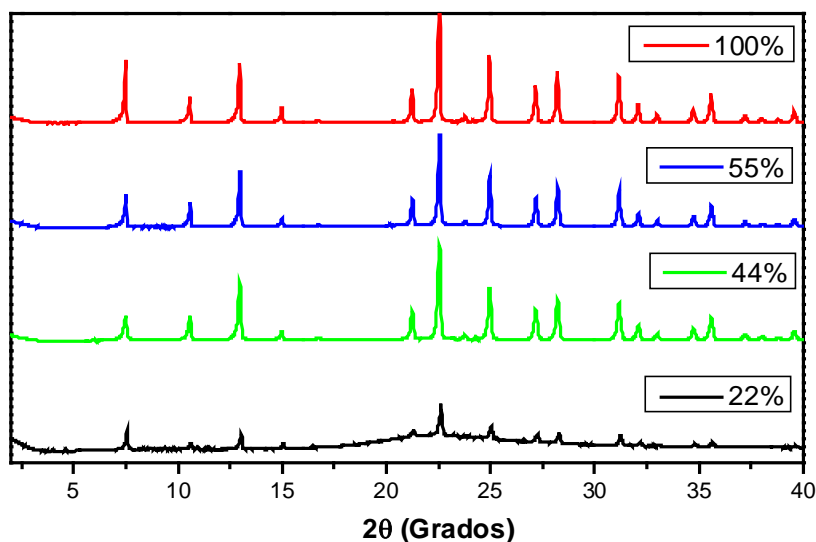


Figura 39. Comparación de los DRX con diferentes cantidad de ADE (Método II).

A la vista de los diferentes difractogramas podemos concluir que tanto la zeolita con 55% de ADE como la de 44% tienen una estructura igual a la zeolita de referencia con el 100% de ADE. Sin embargo, al disminuir la cantidad al 22%, el sólido es una mezcla de zeolita LTA con bastante material amorfo. Una vez tenemos claro que la zeolita con el 22% de ADE no es LTA pura, nos centramos en la caracterización de las otras dos.

En primer lugar, se midieron espectros de RMN de ^{13}C para comprobar que el ADE no se había degradado en los poros.

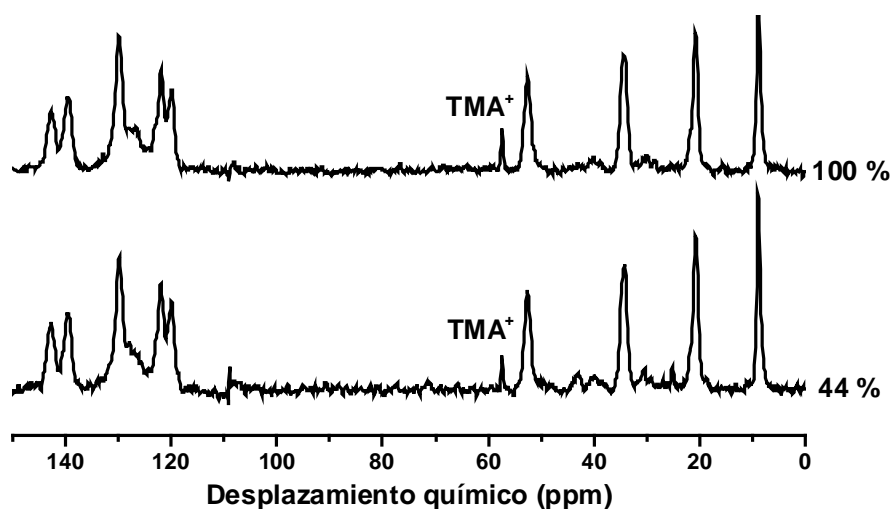


Figura 40. Comparación espectros RMN de ^{13}C de zeolitas con diferente cantidad de ADE (Método II).

El espectro obtenido para la zeolita con el menor contenido de ADE es muy similar a la del 100%, por lo que se puede concluir que el ADE no se ha degradado al disminuir su cantidad en el gel. Se les realiza también análisis termogravimétrico.

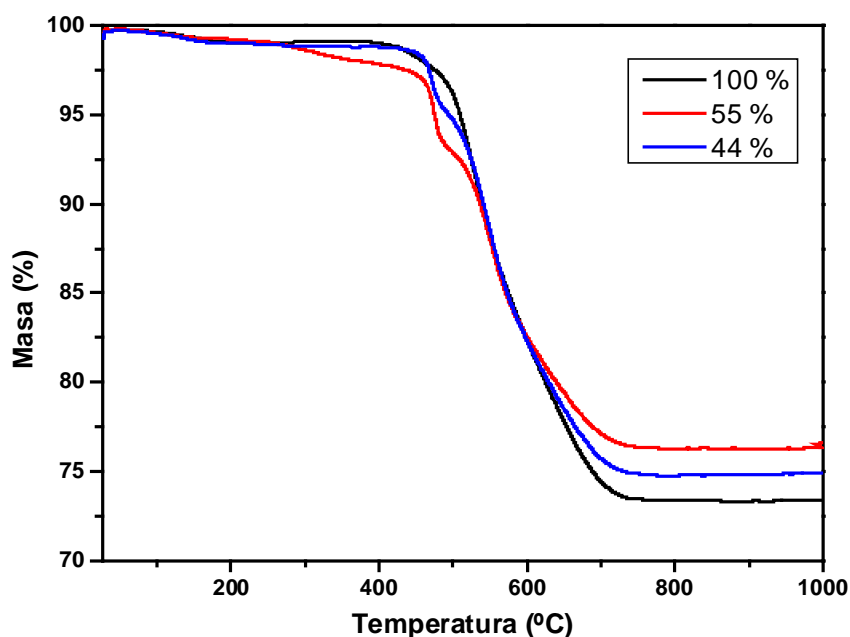


Figura 41. Comparación análisis TG de zeolitas con diferente cantidad de ADE (Método I).

En la zeolita original la pérdida de masa es del 26.61 %, en la zeolita sintetizada con el 55 % de ADE la pérdida es del 23.48 % y en la del 44 % de ADE es del 24.78 %. A diferencia de las zeolitas sintetizadas por el Método I, en esta ocasión no se observa una disminución en la cantidad de orgánico incorporado al reducirla en el gel de síntesis.

Al igual que a la zeolita de referencia, a estas dos también se les aplica un tratamiento de calcinación.

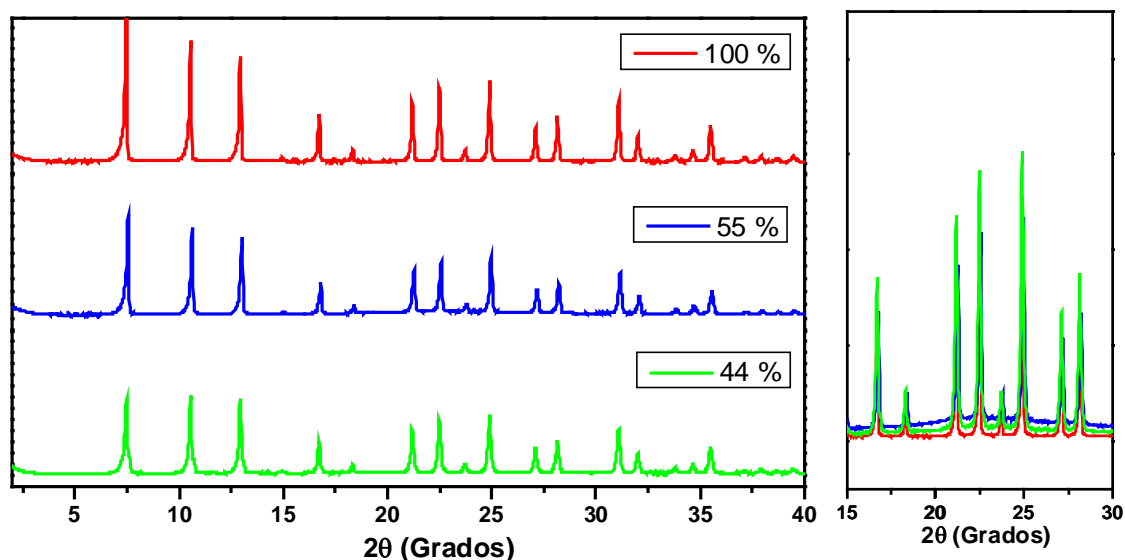


Figura 42. Comparación de los DRX de las zeolitas calcinadas con diferente cantidad de ADE (Método II).

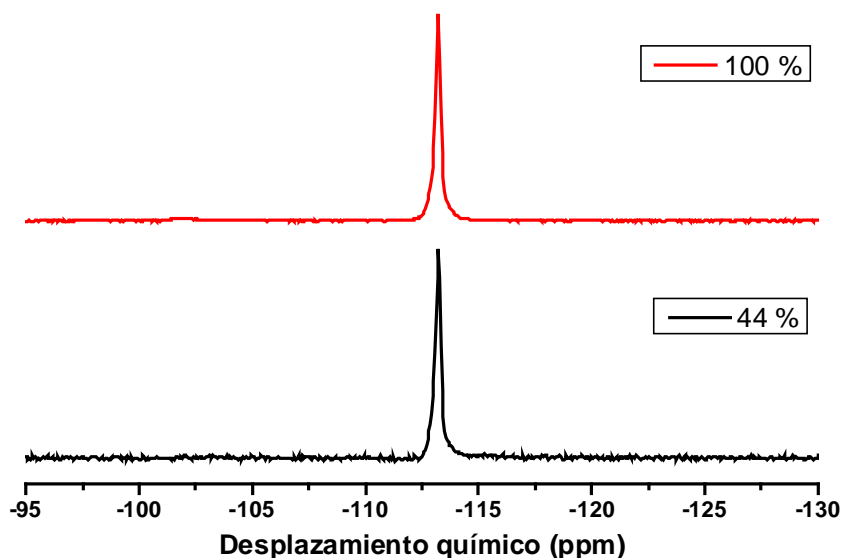


Figura 43. Comparación de espectros RMN de ^{29}Si de zeolitas calcinadas con diferente cantidad de ADE (Método II).

Si se observan los difractogramas con más detalle, se aprecia un pequeño fondo debido a la presencia de amorfo en la zeolita con el 55 % de ADE. La zeolita con el 44 % de ADE no ha sufrido ningún cambio estructural. Desde el punto de vista del espectro RMN de ^{29}Si , no hay cambios significativos al disminuir la cantidad de ADE. Se miden también las isotermas de adsorción de N_2 y obtenemos los parámetros característicos.

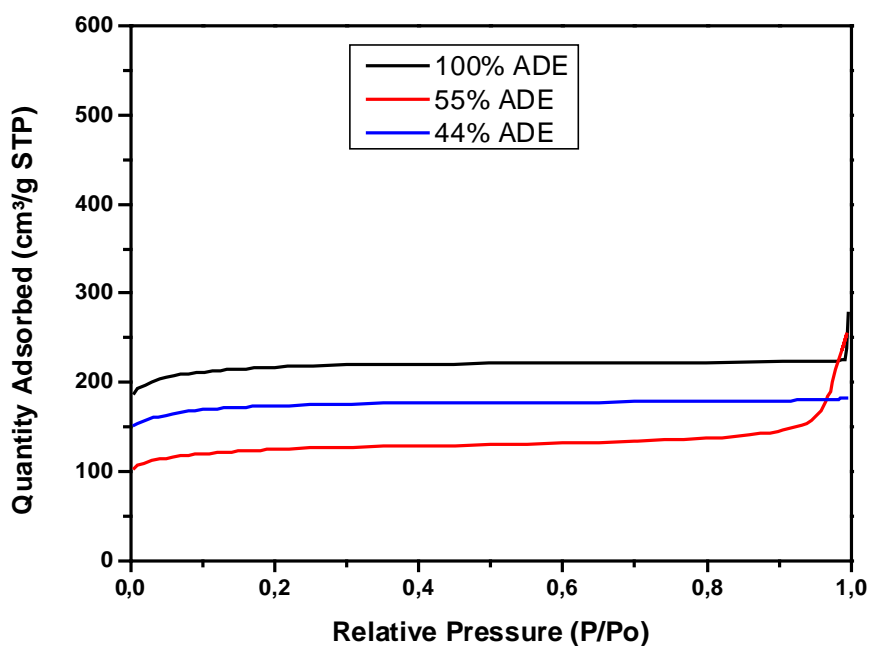


Figura 44. Comparación de absorción de N_2 entre las diferentes zeolitas (Método II).

Podemos ver en la gráfica comparativa que la cantidad de N_2 adsorbido disminuye irregularmente al disminuir la cantidad de ADE. La anomalía vista para la zeolita con el 55 % de ADE que contiene material amorfo, se confirma en una menor adsorción de N_2 , lo cual se refleja en una menor área superficial y menor volumen de poro, como se ve en la tabla.

Cantidad ADE (%)	Área BET (m ² /g)	Área microporo (m ² /g)	Volumen microporo (cm ³ /g)
100	707	699	0.34
55	402	374	0.18
44	556	549	0.27

4.3. Comparación entre ambos métodos

A la vista de los resultados mostrados en los dos apartados anteriores, podemos concluir que en ambos métodos es posible reducir la cantidad de ADE introducida en la síntesis mediante el uso de siembra. Si comparamos ambos métodos, observamos una serie de diferencias. La principal es el ADE utilizado y la cantidad que se ha logrado disminuir. En la siguiente tabla está resumida la proporción de cada reactivo utilizado considerando la siguiente composición molar de los geles:



	% ADE	x	y	z	a	% siembra	Tiempo (días)
Método I	100	0.25	0.25	0.50	3	5	5
	80	0.20	0.25	0.45	3	10	3
	60	0.15	0.25	0.40	3	10	3
Método II	100	0.45	0.05	0.50	5	0	7
	55	0.25	0.05	0.30	5	10	7
	44	0.20	0.05	0.25	5	10	7

Aunque se parte de contenidos en ADE diferentes en ambos métodos, en el Método I se logra disminuir a 0.15 mol ADE/mol SiO₂ lo que supone una reducción significativa en el reactivo más caro de los que se usan para la síntesis. Por otro lado, en el Método II se ha logrado disminuir hasta 0.2 mol ADE/mol SiO₂, lo cual también es una reducción importante.

Otro parámetro importante es el rendimiento de la síntesis expresado como SiO₂ recuperada en forma de zeolita frente a la SiO₂ de partida. Los rendimientos de los dos métodos son los siguientes:

	% ADE	m SiO ₂ introducida (g)	mSiO ₂ obtenida (g)	Rendimiento (%)
Método I	100	1.18	0.83	70.8
	80	1.14	0.68	58.4
	60	1.22	0.69	56.0
Método II	100	1.20	0.58	48.1
	55	1.25	0.56	45.1
	44	1.29	0.64	50.0

Como se observa, los rendimientos obtenidos del método I son mayores en general. Y dentro del método I, se ha conseguido un mayor rendimiento en la zeolita con el 100% de ADE. Comparando los datos de la adsorción de N₂, tenemos los siguientes resultados:

	% ADE	Área BET (m ² /g)	Área microporo (m ² /g)	Volumen microporo (cm ³ /g)
Método I	100	692	682	0.33
	80	597	590	0.28
	60	637	628	0.30
Método II	100	707	699	0.34
	55	402	374	0.18
	44	556	549	0.27

En estos se pone de manifiesto, además de la anomalía anteriormente citada debido a la presencia de amorfo en algunos de los materiales sintetizados, que generalmente el área BET referente al Método I es mayor que la del Método II, especialmente al disminuir la cantidad de ADE. Los datos de volumen de microporo están en consonancia con los reportados en la bibliografía.³⁸ En cuanto al análisis termogravimétrico, las pérdidas de masa son las siguientes:

	% ADE	Pérdida de masa (%)
Método I	100	24.55
	80	23.49
	60	22.78
Método II	100	26.61
	55	23.48
	44	24.78

En todas las zeolitas se pierde alrededor de un 25% de orgánico al someterse al tratamiento termogravimétrico. Esto es coherente con los resultados presentados en la bibliografía, según los cuales el material pierde entre un 20 y un 30% de masa tras ser calcinado.^{37,38} Nótese que en los materiales sintetizados en menor presencia de ADE la pérdida de masa es ligeramente menor.

A continuación, se analizaron todas las zeolitas sintetizadas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Las imágenes obtenidas se muestran en la **Figura 45**.

A la vista de las fotografías, parece claro que una de las grandes diferencias entre ambos métodos es el tamaño de cristal obtenido. En el Método I tenemos un tamaño de cristal de aproximadamente 1-3 μm y bastante homogéneo, mientras que en el Método II el tamaño de cristal es más heterogéneo, con cristales de 2-3 μm y otros más grandes de unos 8-10 μm . También se puede apreciar en las fotografías de las muestras preparadas con la cantidad intermedia de ADE, que hay algo de amorfo adherido a los cristales, lo que coincide con las anomalías obtenidas en la adsorción de N_2 . Otra tendencia que se observa en las imágenes es que, en general, al disminuir el contenido en orgánico se obtienen cristales más grandes para ambos métodos, lo que se suele justificar por una menor formación de núcleos durante la síntesis y mayor crecimiento de éstos. Sin embargo, en nuestro caso se ha añadido siembra y el sistema es algo más complejo, puesto que puede haber crecimiento de los cristales de siembra, además de nucleación espontánea.

Por último, mediante DRX no se observan diferencias significativas entre ambos métodos, salvo la presencia de amorfo en alguna de las muestras preparadas con menos ADE, pero sí hay diferencias en los espectros de RMN de ^{29}Si de las muestras antes de calcinar. Así, las zeolitas preparadas por el Método II presentan una señal debida a la presencia de defectos de conectividad que desaparece tras la calcinación, resultando en zeolitas calcinadas sin defectos obtenidas por ambos métodos de síntesis.

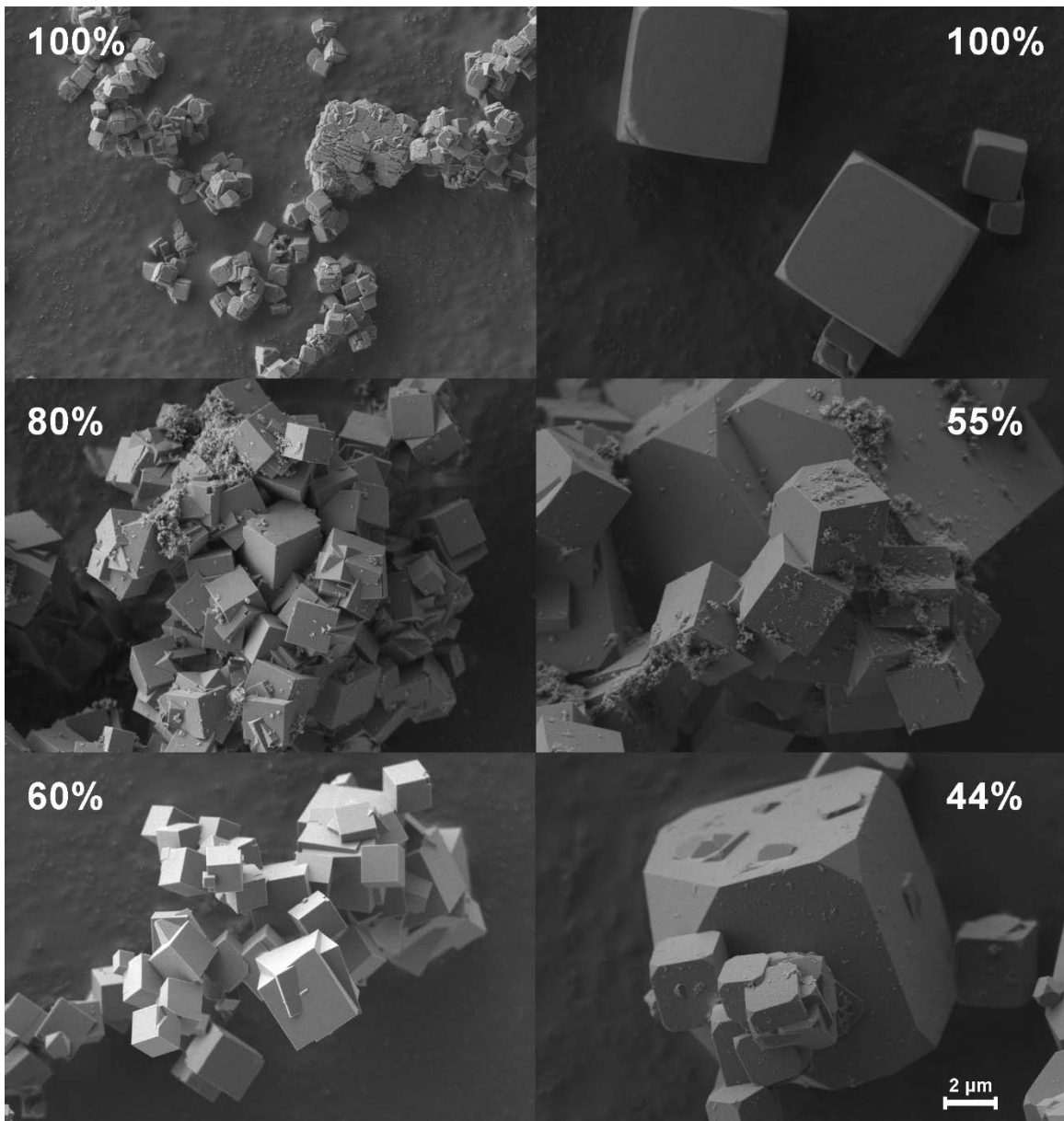


Figura 45. FESEM a 5K aumentos de las zeolitas ITQ-29 sintetizadas por el Método I (a la izquierda), y por el Método II (a la derecha).

5. Análisis económico

Para concluir con el trabajo, se ha hecho un análisis económico de una manera aproximada teniendo en cuenta el coste de los reactivos, los recursos humanos y la energía necesarios para llevar a cabo cada síntesis (En el anexo aparecen detalladamente los costes de cada zeolita sintetizada). Los costes han sido extraídos de catálogos para laboratorio, por lo que los costes para su escala industrial serán muy diferentes. En esta primera comparación se ha tenido en cuenta únicamente el coste total, sin tener en cuenta los rendimientos de las diferentes síntesis. Los cálculos están referidos para 2.3 g de SiO₂ de partida. En la siguiente tabla está resumido el coste de cada recurso utilizado en ambos métodos:

	% ADE	Precio reactivos (€)	Precio energía (€)	Precio recursos humanos (€)	Precio Total (€)
Método I	100	118.92	40.98	433.97	593.87
	80	134.17	24.85	355.07	514.09
	60	116.15	24.85	355.07	496.07
Método II	100	22.89	58.43	355.07	436.39
	55	78.39	58.43	355.07	491.89
	44	75.95	58.43	355.07	489.45

En la figura siguiente se representa el coste total de ambos métodos.

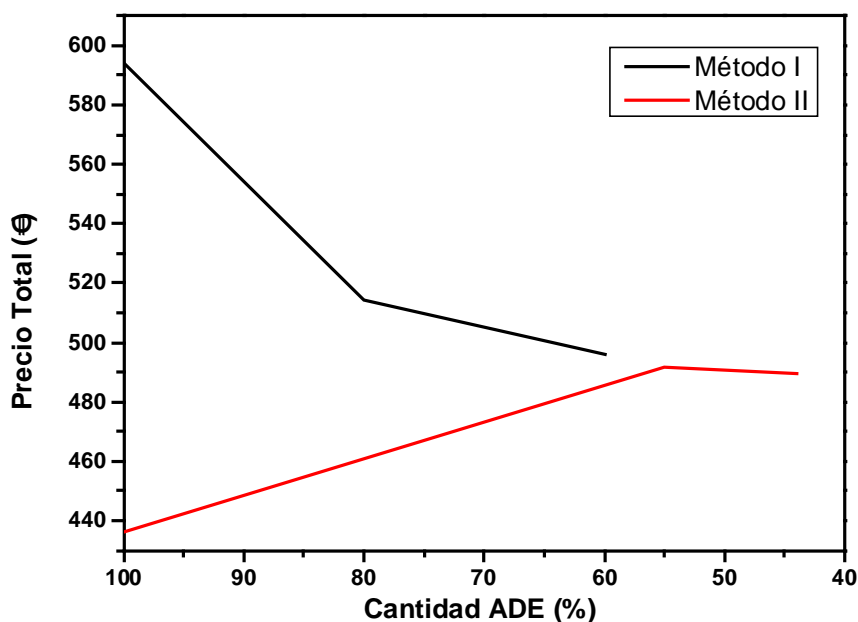


Figura 46. Comparación de los precios totales entre ambos métodos.

A la vista de estos resultados, es evidente que en el Método II el coste de reactivos es mucho menor. Esto es debido al uso de la julolidina como ADE en el Método I, que es un reactivo de alto coste. Sin embargo debido a que se necesitan menos días de síntesis, el coste energético disminuye respecto a la síntesis con 100% de ADE y también es mucho menor que el del método II. Por lo tanto, se pone de manifiesto la disminución de costes totales que supone disminuir la cantidad de ADE usada en la síntesis. Es de esperar que en el Método II esto ocurra también si se consigue disminuir el tiempo de síntesis.

Para completar el análisis económico y dado que es más interesante, a continuación se presentan los datos referidos a la cantidad de material obtenida en cada proceso, es decir, teniendo en cuenta de forma indirecta también los rendimientos de cada síntesis y refiriéndola a gramo de zeolita:

	% ADE	Cantidad obtenida (g)	Precio Total (€)	Precio unitario (€/g)
Método I	100	2.20	593.87	269.70
	80	1.74	514.09	295.29
	60	1.63	496.07	305.09
Método II	100	1.54	436.39	283.74
	55	1.34	491.89	367.91
	44	1.60	489.45	305.33

En la **Figura 47**, podemos ver estos datos de una manera más visual.

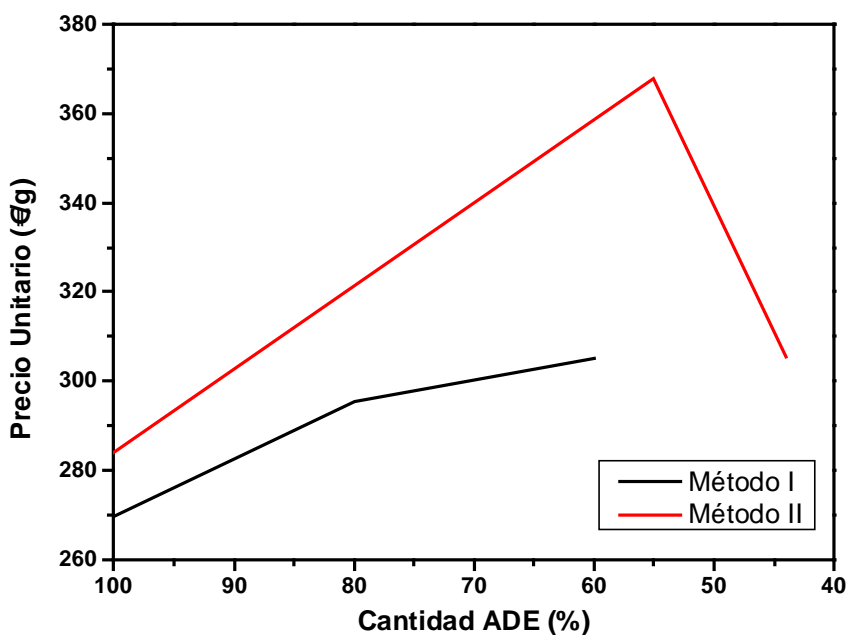


Figura 47. Comparación de los precios unitarios entre ambos métodos.

Al contrario de lo que ocurre con el precio total, el Método I tiene menor coste unitario de producción que el Método II, siendo ambos relativamente similares. Esto se debe a los rendimientos de las síntesis, que son mayores para el método I. Si estos rendimientos se llegasen a mejorar el precio unitario disminuiría al disminuir la cantidad de ADE utilizada.

A la vista de estos resultados podemos concluir, en relación al objetivo de disminuir el coste del proceso de síntesis de zeolita ITQ-29, que es posible si se optimiza el proceso en busca de un mayor rendimiento.

6. Conclusiones

De este trabajo podemos concluir los siguientes puntos:

- En la síntesis de la zeolita ITQ-29 puramente sílicea partiendo del método de síntesis descrito inicialmente (Método I) se ha podido disminuir la cantidad de ADE incorporada a la zeolita hasta un 60 %, siendo las diferencias estructurales y de adsorción de las zeolitas obtenidas mínimas.
- En la síntesis de la zeolita ITQ-29 empleando el otro método reportado más tarde (Método II) se ha disminuido la cantidad de ADE empleada hasta un 44 %, siendo las diferencias estructurales mínimas.
- En general, podemos concluir que se puede disminuir el ADE empleado en la síntesis de zeolita puramente sílicea haciendo uso de siembra. Si bien en ambos métodos se ha disminuido hasta un 50 % aproximadamente de ADE, puede ser posible seguir disminuyendo esta cantidad con más tiempo de investigación, optimizando las condiciones de síntesis.
- Si bien los materiales sintetizados con menor cantidad de ADE han resultado algo más caros que los originales, se estima que optimizando su síntesis podrían reducirse bastante los costes.

7. Bibliografía

1. Anastas, P. T. & Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford Univ. Press. New York (1998).
2. Cronstedt, A. F. (Swedish)-Discovery of Scheelite. *K. Vetensk. Akad. Handl.* (1751).
3. McBain, J. W. The Sorption of Gases and Vapours by Solids. *J. Phys. Chem.* **37**, 149–150 (1932).
4. Barrer, R. M. *Hydrothermal chemistry of zeolites*. (London : Academic press, 1982).
5. Loewenstein W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* **39**, 92–96 (1954).
6. International Zeolite Association - The Structure Commission. Available at: <http://www.iza-structure.org/>.
7. McCusker, L. B., Olson, D. H. & Baerlocher, C. *Atlas of Zeolite Framework Types*. *Atlas of Zeolite Framework Types* (2007). doi:10.1016/B978-0-444-53064-6.X5186-X
8. Franklin, K. R. & Townsend, R. P. Multicomponent ion exchange in zeolites. Part 3.—Equilibrium properties of the sodium/potassium/cadmium–zeolite X system. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **84**, 687–702 (1988).
9. Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.* (1995). doi:10.1021/cr00035a006
10. Mammadov, A. K. Process for producing light olefins by using a ZSM-5-based catalyst. **1**, (2001).
11. Taramasso, M., Donato Milanese, S., Perego, G. & Notari, B. Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides. 410–501 (1983).
12. Corma, A., Nemeth, L. T., Renz, M. & Valencia, S. Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer-Villiger oxidations. *Nature* (2001). doi:10.1038/35086546
13. Zhu, Y., Chuah, G. & Jaenicke, S. Chemo- and regioselective Meerwein-Ponndorf-Verley and Oppenauer reactions catalyzed by Al-free Zr-zeolite beta. *J. Catal.* (2004). doi:10.1016/j.jcat.2004.05.037
14. Jacobs, P. A., Flanigen, E. M., Jansen, J. C., H. van B. Introduction to zeolite science and practice (Vol. 137). *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2001). doi:10.1007/BF02078624
15. Weitkamp, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics* (2000). doi:10.1016/S0167-2738(00)00632-9
16. Bray, L. A. & Fullam, H. T. Recovery and Purification of Cesium-137 from Purex Waste Using Synthetic Zeolites. in (2009). doi:10.1021/ba-1971-0101.ch035
17. Inglezakis, V. J. The concept of ‘capacity’ in zeolite ion-exchange systems. *J. Colloid Interface Sci.* (2005). doi:10.1016/j.jcis.2004.08.082
18. Sebastián, V., Kumakiri, I., Bredesen, R. & Menéndez, M. Zeolite membrane for CO₂ removal: Operating at high pressure. *J. Memb. Sci.* (2007). doi:10.1016/j.memsci.2007.01.017
19. Martínez, C. & Corma, A. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. *Coordination Chemistry Reviews* (2011). doi:10.1016/j.ccr.2011.03.014
20. Ramamurthy, V., Corbin, D. R. & Eaton, D. F. Modification of photochemical reactivity by zeolites: Consequences of rotational restriction on Norrish type II reaction of alkanophenones. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989). doi:10.1039/C39890001213
21. Ozin, G. A., Kuperman, A. & Stein, A. Advanced zeolite materials science. *Adv. Mater.* (1989). doi:10.1002/adma.19890010303
22. Milton, R. M. United States Patent Office. (1959).
23. Barrer, R. M. Zeolites and their synthesis. *Zeolites* **1**, 130–140 (1981).
24. Lechert, H., Staelin, P., Wrobel, M. & Schimmel, U. Nucleation Gels for the Synthesis of Faujasite Type Zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, 147–154 (1994).
25. Kamimura, Y. *et al.* Crystallization behavior of zeolite beta in OSDA-free, seed-assisted synthesis. *J. Phys. Chem. C* (2011). doi:10.1021/jp1098975
26. Majano, G., Delmotte, L., Valtchev, V. & Mintova, S. Al-rich zeolite beta by seeding in the absence of organic template. *Chem. Mater.* (2009). doi:10.1021/cm900462u
27. Xie, B. *et al.* Organotemplate-free and fast route for synthesizing beta zeolite. *Chem. Mater.* (2008). doi:10.1021/cm801167e
28. Xie, B. *et al.* Seed-directed synthesis of zeolites with enhanced performance in the absence of organic templates. *Chem. Commun.* (2011). doi:10.1039/c0cc05414c
29. Zhang, L. *et al.* Organotemplate-free syntheses of ZSM-34 zeolite and its heteroatom-substituted analogues with good catalytic performance. *Chem. Mater.* (2010).

- doi:10.1021/cm100030x
30. Wang, Y., Wu, Q., Meng, X. & Xiao, F. S. Insights into the Organotemplate-Free Synthesis of Zeolite Catalysts. *Engineering* (2017). doi:10.1016/J.ENG.2017.03.029
 31. Pérez-Botella, E., Palomino, M., Valencia, S. & Rey, F. *Zeolites and other adsorbents. Green Energy and Technology* (2019). doi:10.1007/978-981-13-3504-4_7
 32. Barrer, R. M., Denny, P. J. & Flanigen, E. M. United States Patent Office. *J. Am. Soc. Nav. Eng.* **39**, 620–622 (2009).
 33. Kerr, G. T., Township, D. & County, C. United States Patent Office. *J. Am. Soc. Nav. Eng.* **39**, 620–622 (2009).
 34. Wadinger, R. L., Edward, J. & Plank, C. J. United States Patent Office. *J. Am. Soc. Nav. Eng.* **39**, 620–622 (2009).
 35. Kerr, G. T. Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. II. The Synthesis and Properties of Zeolite ZK-4. *Inorg. Chem.* **5**, 1537–1539 (1966).
 36. Moscoso, J. G., Lewis, G. J., Gisselquist, J. L., Miller, M. A. & Rohde, L. M. Crystalline aluminosilicate zeolitic composition: UZM-9. (2002).
 37. Corma, A., Rey, F., Rius, J., Sabater, M. J. & Valencia, S. Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites. *Nature* **431**, 287–290 (2004).
 38. Boal, B. W. *et al.* Facile Synthesis and Catalysis of Pure-Silica and Heteroatom LTA. *Chem. Mater.* **27**, 7774–7779 (2015).
 39. Gutiérrez-Sevillano, J. J. *et al.* Critical Role of Dynamic Flexibility in Ge-Containing Zeolites: Impact on Diffusion. *Chem. - A Eur. J.* **22**, 10036–10043 (2016).
 40. Palomino, M., Corma, A., Rey, F. & Valencia, S. New insights on CO₂-methane separation using LTA zeolites with different Si/Al ratios and a first comparison with MOFs. *Langmuir* (2010). doi:10.1021/la9026656
 41. Bragg, W. H. The reflection of X-rays by crystals. *Nature* (1913). doi:10.1038/091477b0
 42. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
 43. De Boer, J. H. *et al.* The t-Curve of Multimolecular N₂-Adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 405–414 (1966).
 44. Blasco, T. *et al.* Preferential location of Ge in the double four-membered ring units of ITQ-7 zeolite. *J. Phys. Chem. B* (2002). doi:10.1021/jp013302b

ANEXO

1. Coste de reactivos, energético y de RRHH

Tabla 1. Coste de reactivos

Reactivo	Cantidad (g o mL)	Precio (€)	Precio unitario (€/u)
TEOS	1000	97.50	0.09
Julolidina	25	428.00	17.12
Yoduro de metilo	500	272.00	0.54
TMAOH	1000	139.00	0.14
1-2-dimetilimidazol	100	32.30	0.32
Cloruro de 4-metilbencilo	100	36.40	0.36
Tolueno	1000	110.00	0.11
Acetonitrilo	1000	128.00	0.13
Dietiléter	1000	86.60	0.09
Acetato de etilo	1000	127.00	0.13
Ácido fluorhídrico	100	73.70	0.74
Resina intercambio	500	81.80	0.16

Tabla 2. Coste energético de los equipos

Equipo	Potencia (kW)	Precio temporal (€/kWh)
Estufa	2.80	0.12
Motor	0.14	
Placa agitadora	0.02	
Placa calefactora	0.55	

Tabla 3. Coste de recursos humanos

Recurso	Sueldo (€/mes)	Sueldo (€/h)
Técnico	1200	1.64

Tabla 4. Coste ADE del Método I

Reactivo	Cantidad (g o mL)	Precio unitario (€/u)	Precio (€)
Julolidina	25	17.12	428
Yoduro de metilo	46	0.54	25.02
Acetonitrilo	200	0.128	25.6
Dietiléter	200	0.09	17.32
Resina intercambio	70	0.16	11.45
TOTAL	128.72	3.94	507.39

Tabla 5. Coste ADE del Método II

Reactivo	Cantidad (g o mL)	Precio unitario (€/u)	Precio (€)
1-2-dimetilimidazol	23.2	0.32	7.49
Cloruro de 4-metilbencilo	31	0.36	11.28
Tolueno	250	0.11	27.5
Acetato de etilo	200	0.13	25.6
Resina intercambio	70	0.16	11.45
TOTAL	128.72	0.65	83.33

2. Coste de ITQ-29 100% ADE (Método I)

Reactivo	Cantidad usada (g)	Precio unitario (€/u)	Precio (€)
TEOS	8.00	0.09	0.78
Metiljulolidina	22.16	3.94	87.36
TMAOH	3.50	0.14	0.48
Ácido fluorhídrico	0.80	0.74	0.59
Siembra	0.11	258.32	29.71

Instrumento	Potencia (kW)	tiempo (h)	Energía (kWh)	Precio temporal (€/kWh)	Precio (€)
Estufa	2.80	120	336.00	0.12	40.32
Motor	0.14	24	3.36	0.12	0.40
Placa agitación	0.02	120	2.16	0.12	0.26

Recurso	tiempo (h)	Precio unitario (€/h)	Precio (€)
Técnico	264	1.64	433.97

Cantidad obtenida (g)	Precio (€)	Precio unitario (€/g)
2.20	593.88	269.69

3. Coste de ITQ-29 80% ADE (Método I)

Reactivo	Cantidad usada (g)	Precio unitario (€/u)	Precio (€)
TEOS	8.00	0.09	0.78
Metiljulolidina	17.84	3.94	70.34
TMAOH	3.50	0.14	0.48
Ácido fluorhídrico	0.72	0.74	0.53
Siembra	0.23	269.69	62.03

Instrumento	Potencia (kW)	tiempo (h)	Energía (kWh)	Precio temporal (€/kWh)	Precio (€)
Estufa	2.80	72	201.60	0.12	24.19
Motor	0.14	24	3.36	0.12	0.40
Placa agitación	0.02	120	2.16	0.12	0.26

Recurso	tiempo (h)	Precio unitario (€/h)	Precio (€)
Técnico	216	1.64	355.07

Cantidad obtenida (g)	Precio (€)	Precio unitario (€/g)
1.74	514.09	295.28

4. Coste de ITQ-29 60% ADE (Método I)

Reactivo	Cantidad usada (g)	Precio unitario (€/u)	Precio (€)
TEOS	8.00	0.09	0.78
Metiljulolidina	13.29	3.94	52.38
TMAOH	3.50	0.14	0.48
Ácido fluorhídrico	0.64	0.74	0.47
Siembra	0.23	269.69	62.03

Instrumento	Potencia (kW)	tiempo (h)	Energía (kWh)	Precio temporal (€/kWh)	Precio (€)
Estufa	2.80	72	201.60	0.12	24.19
Motor	0.14	24	3.36	0.12	0.40
Placa agitación	0.02	120	2.16	0.12	0.26

Recurso	tiempo (h)	Precio unitario (€/h)	Precio (€)
Técnico	216	1.64	355.07

Cantidad obtenida (g)	Precio (€)	Precio unitario (€/g)
1.63	496.07	305.09

5. Coste de ITQ-29 100% ADE (Método II)

Reactivo	Cantidad usada (g)	Precio unitario (€/u)	Precio (€)
TEOS	8.00	0.09	0.78
ADE	33.09	0.65	21.42
TMAOH	0.70	0.14	0.09
Ácido fluorhídrico	0.80	0.74	0.59

Instrumento	Potencia (kW)	tiempo (h)	Energía (kWh)	Precio temporal (€/kWh)	Precio (€)
Estufa	2.80	168	470.40	0.12	56.45
Motor	0.14	24	3.36	0.12	0.40
Placa agitación	0.02	24	13.20	0.12	1.58

Recurso	tiempo (h)	Precio unitario (€/h)	Precio (€)
Técnico	216	1.64	355.07

Cantidad obtenida (g)	Precio (€)	Precio unitario (€/g)
1.54	436.39	288.74

6. Coste de ITQ-29 55% ADE (Método II)

Reactivo	Cantidad usada (g)	Precio unitario (€/u)	Precio (€)
TEOS	8.00	0.09	0.78
ADE	18.38	0.65	11.90
TMAOH	0.70	0.14	0.09
Ácido fluorhídrico	0.48	0.74	0.35
Siembra	0.23	283.74	65.26

Instrumento	Potencia (kW)	tiempo (h)	Energía (kWh)	Precio temporal (€/kWh)	Precio (€)
Estufa	2.80	168	470.40	0.12	56.45
Motor	0.14	24	3.36	0.12	0.40
Placa agitación	0.02	24	13.20	0.12	1.58

Recurso	tiempo (h)	Precio unitario (€/h)	Precio (€)
Técnico	216	1.64	355.07

Cantidad obtenida (g)	Precio (€)	Precio unitario (€/g)
1.34	491.89	367.91

7. Coste de ITQ-29 44% ADE (Método II)

Reactivo	Cantidad usada (g)	Precio unitario (€/u)	Precio (€)
TEOS	8.00	0.09	0.78
ADE	14.70	0.65	9.52
TMAOH	0.70	0.14	0.09
Ácido fluorhídrico	0.40	0.74	0.35
Siembra	0.23	283.74	65.26

Instrumento	Potencia (kW)	tiempo (h)	Energía (kWh)	Precio temporal (€/kWh)	Precio (€)
Estufa	2.80	168	470.40	0.12	56.45
Motor	0.14	24	3.36	0.12	0.40
Placa agitación	0.02	24	13.20	0.12	1.58

Recurso	tiempo (h)	Precio unitario (€/h)	Precio (€)
Técnico	216	1.64	355.07

Cantidad obtenida (g)	Precio (€)	Precio unitario (€/g)
1.60	489.45	305.33