



CONSEJO SUPERIOR  
DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA

Trabajo final de Máster en Química Sostenible:

Verificación de los procedimientos de síntesis de las zeolitas ZSM-10, ZSM-57 y SSZ-82 para su incorporación en la base de datos “Verified Synthesis of Zeolitic Materials” de la Asociación Internacional de Zeolitas.

Presentado por:

Nuria Benavent Oltra

Dirigido por:

Dr. Fernando Rey García

Dra. Susana Valencia Valencia

*Valencia, 21 de Julio de 2015*

# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>Introducción</b> .....	<b>4</b>
1.1	Zeolitas .....	4
1.2	Propiedades y aplicaciones de las zeolitas.....	8
1.3	Síntesis de Zeolitas.....	10
1.3.1	Nucleación de zeolitas .....	11
1.3.2	Crecimiento cristalino en zeolitas.....	12
1.3.3	Variables de síntesis de zeolitas .....	14
1.3.4	Agentes directores de estructura.....	15
1.4	Asociación Internacional de Zeolitas .....	16
1.4.1	Las recetas de la IZA .....	17
<b>2</b>	<b>Objetivos</b> .....	<b>20</b>
<b>3</b>	<b>Parte Experimental</b> .....	<b>21</b>
3.1	Reactivos utilizados.....	21
3.2	Síntesis de los agentes directores de estructura (ADEs) .....	22
3.2.1	Síntesis de la molécula dibromuro de 1,1,1,5,5,5-hexaetil-(1,5-pentanodiamonio). .....	22
3.2.2	Síntesis de la molécula dibromuro de 1,6-bis(N-ciclohexilpirrolidinio)-	24
	-	
3.2.3	Síntesis de la molécula diioduro de 1,4-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano .....	28
3.2.4	Intercambio de los agentes directores de estructura (ADEs) a su forma OH <sup>-</sup> .....	30
3.3	Síntesis de las zeolitas .....	31
3.3.1	Zeolita ZSM-57 (MFS) .....	31
3.3.2	Zeolita SSZ-82 (SEW).....	34
3.3.3	Zeolita ZSM-10 (MOZ) .....	38
3.4	Técnicas de Caracterización .....	41

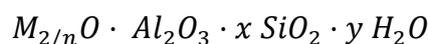
3.4.1	Difracción de Rayos X.....	- 41 -
3.4.2	Análisis Elemental.....	- 41 -
3.4.3	Análisis Térmico.....	- 42 -
3.4.4	Análisis Químico.....	- 42 -
3.4.5	Resonancia Magnética Nuclear.....	- 42 -
3.4.6	Adsorción de N <sub>2</sub> y Ar.....	- 44 -
3.4.7	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	- 44 -
<b>4</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>- 46 -</b>
4.1	Zeolita ZSM-57.....	- 46 -
4.2	Zeolita SSZ-82.....	- 52 -
4.3	Zeolita ZSM-10.....	- 56 -
<b>5</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>- 65 -</b>
<b>6</b>	<b>Anexo.....</b>	<b>- 66 -</b>
<b>7</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>- 68 -</b>

# 1 Introducción

## 1.1 Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos con canales y cavidades de dimensiones moleculares (McLachlan, 1983). Estos materiales, pertenecientes al grupo de los tectosilicatos, están formados por una red tridimensional de tetraedros  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4^-$  unidos entre sí compartiendo los vértices a través de átomos de oxígeno.

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

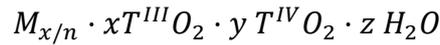


siendo M uno o varios cationes de compensación de carga con valencia n. En el caso de zeolitas naturales los cationes serán inorgánicos mientras que en el caso de las sintetizadas en el laboratorio podrán ser tanto orgánicos como inorgánicos. La relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  vendría dada por x, siendo un número siempre igual o mayor a 2, lo que significa que en una zeolita no se pueden encontrar dos tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  compartiendo el mismo vértice. Este inciso se conoce como la regla de Loewenstein (Loewenstein, 1954).

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

Además de las zeolitas naturales, existen análogos sintéticos a algunas de ellas, y también zeolitas sintéticas que no corresponden a ningún material natural. La síntesis de zeolitas en el laboratorio permite obtener nuevas estructuras con sistemas de canales y/o aperturas de poros diferentes, lo que ha permitido ampliar el rango de aplicabilidad de las zeolitas. La evolución histórica de las zeolitas empezó con la síntesis de la zeolita Leyvinita por St Claire Deville en 1962. (Deville, 1962), sin embargo, la síntesis de zeolitas tal y como la conocemos ahora tuvo sus orígenes en los trabajos de Richard Barrer y Robert Milton en los años 1940. Los nuevos métodos de síntesis han permitido introducir otros heteroátomos diferentes del Si y Al en posiciones tetraédricas, como pueden ser Zn, Ga, Be, Ge, Ti, Sn, P, B...

Existe, además, la posibilidad de preparar nuevos materiales de estructura zeolítica que no contienen silicio, llamados zeotipos, como AIPOs (S.T Wilson, B.M.Lok, C.A.Messina, T.R. Cannan, EM.M. Flanigen, 1982), MeAIPOs, germanatos, etc, por lo cual se ha aceptado una definición más amplia del término zeolita siendo cualquier material cristalino microporoso cuya estructura esté formada por unidades tetraédricas  $\text{TO}_{4/2}$  unidas por los vértices formando una red tridimensional, independientemente de su composición. En definitiva, la composición química de una zeolita puede representarse mediante la siguiente fórmula general:



siendo M cationes con estado de oxidación  $n^+$  que compensan la carga que introducen en la red los elementos T (III) y que se localizan en los canales y/o cavidades de la estructura. Los valores de x, y, n o z dependen de la estructura zeolítica.

## 1.2 Clasificación de las zeolitas

La IZA se encarga de asignar un código de tres letras a todas las estructuras zeolíticas que se van descubriendo. Para describir tales estructuras se recurre a las unidades de construcción secundarias (Secondary Building Units, SBU) (Ch.Baerlocher, L.G. Mc Cusker, D.H.Olson, 2007) que son las agrupaciones de tetraedros más pequeñas con las que se pueden construir todas y cada una de las diferentes estructuras. Dichas unidades se muestran en la Figura 1.

Estas unidades de construcción secundarias van formando poros y cavidades, y según el número de tetraedros que conforman los poros podemos clasificar las zeolitas según (Sheldon R.S., Arends I., Hanefeld, U., 2007):

- Zeolitas de poro pequeño: Canales delimitados por anillos de 8 tetraedros.
- Zeolitas de poro medio: Canales delimitados por anillos de 10 tetraedros.
- Zeolitas de poro grande: Canales delimitados por anillos de 12 tetraedros
- Zeolitas de poro extra grande: Canales delimitados por anillos de más de 12 tetraedros.

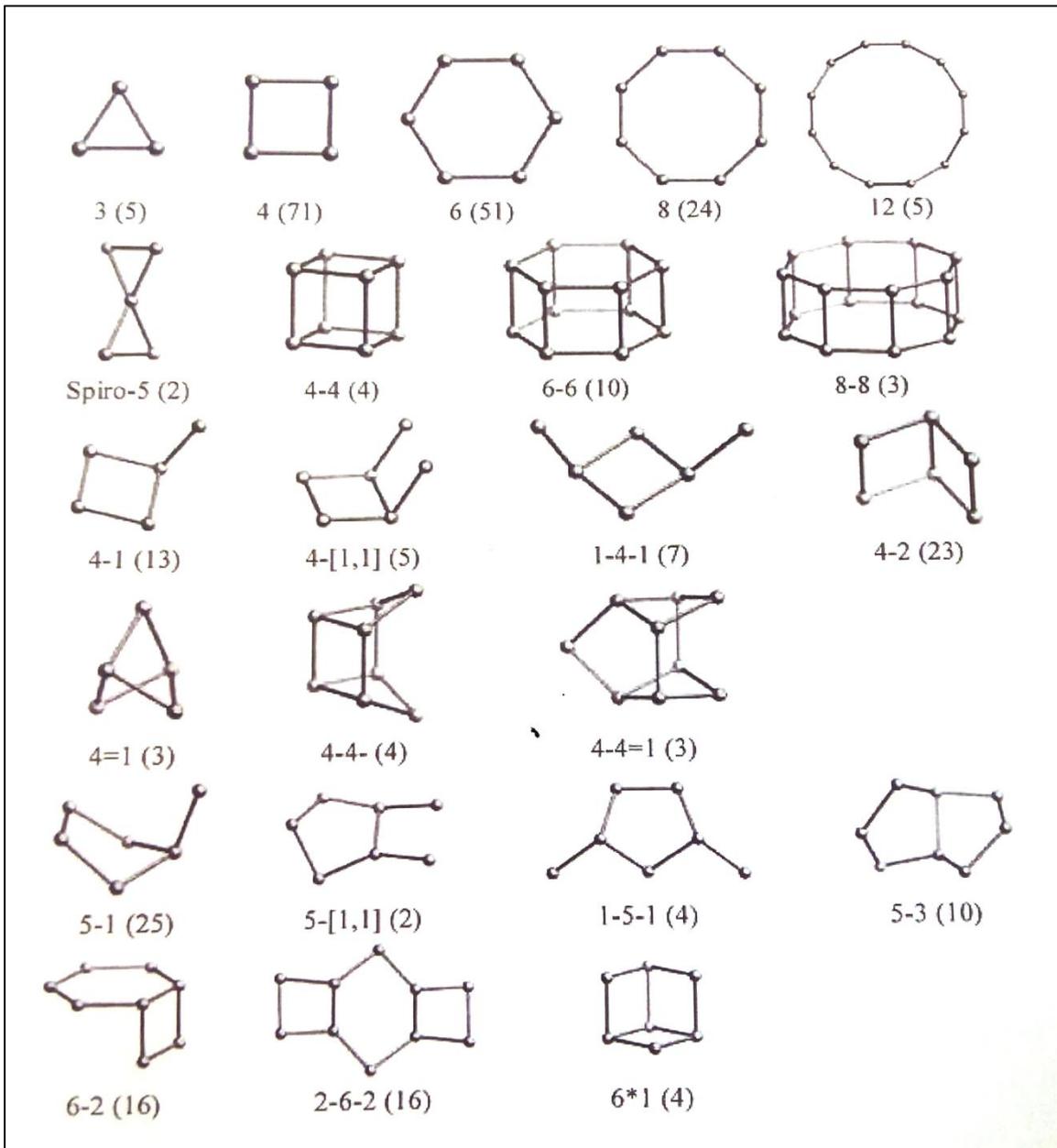
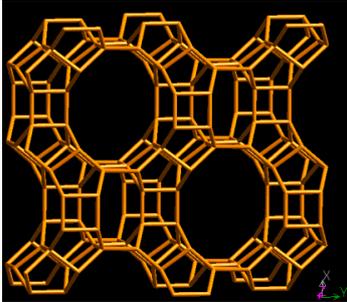


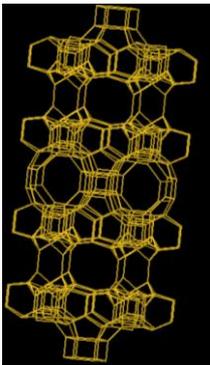
Figura 1. Unidades de construcción secundarias.

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

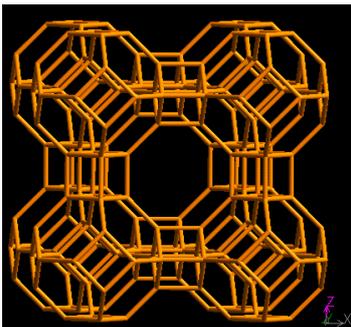
Zeolita Mordenita (MOR): Unidireccional



MCM-22 (MWW): Bidireccional



Zeolita A (LTA): Tridireccional



### 1.3 Propiedades y aplicaciones de las zeolitas.

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

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

Los centros ácido Lewis son generados por especies oxihidróxido de aluminio extra-red que suelen ubicarse en la superficie de la zeolita. Estos centros ácidos son más débiles que los Brønsted.

> Propiedades de Adsorción: debido a la elevada área superficial y volumen de poro de estos materiales, provocada por sus canales y cavidades, pueden ser utilizados como adsorbentes de sustancias con tamaños moleculares. Jugando con el tamaño de poro se puede llegar a distinguir entre diferentes sustancias pudiendo discriminar entre unas y otras, en función de su tamaño, lo que les confiere propiedades de tamices moleculares.

> Aplicación de las zeolitas como catalizadores: las zeolitas tienen un gran interés en catálisis porque ofrecen una alta selectividad al producto deseado y una conversión elevada de los reactivos.

Es posible decir que las zeolitas son los catalizadores más ampliamente utilizados en la industria. Son materiales cristalinos microporosos que se han vuelto exitosos como catalizadores para el refinado de petróleo, petroquímica, y la síntesis orgánica en la producción de compuestos químicos de alto valor añadido, en particular cuando se trata de moléculas con diámetros cinéticos por debajo de 10 Å. (A.Corma, 1997)

El desarrollo de nuevos catalizadores sólidos para producir productos de química fina es una de las líneas de investigación más prometedoras en la catálisis. Las zeolitas ácidas son ampliamente utilizadas para llevar a cabo hidrogenaciones selectivas, alquilaciones, isomerizaciones, esterificación, etc. El uso de zeolitas como catalizadores básicos ha sido mucho menos estudiado, posiblemente debido a muchas reacciones catalizadas por bases también son catalizadas por ácidos. (A. Corma, V. Fornes, R.M. Martín-Aranda, H. García and J. Primo, 1990).

La razón del éxito en la catálisis se relaciona con las siguientes características:

- Elevada área superficial y elevada capacidad de adsorción.
- Las propiedades de adsorción de las zeolitas pueden ser controladas, y pueden variar de materiales de tipo hidrófobo a hidrófilos.
- Los sitios activos, tales como sitios ácidos se pueden generar con una fuerza y una concentración que se puede adaptar para una reacción en particular.
- Los tamaños de sus canales y cavidades están en el rango típico para muchas moléculas de interés (5.12 Å)
- Su estructura porosa permite que las zeolitas presenten diferentes tipos de selectividad de forma, pudiendo ser utilizadas para dirigir una reacción catalítica hacia el producto deseado evitando reacciones secundarias no deseadas.
- Todas estas propiedades dependen de la estabilidad térmica e hidrotérmica de las zeolitas. (A.Corma, 1997).

> Aplicaciones de intercambio catiónico: los cationes de compensación de carga son fácilmente intercambiables por otros, por lo que las zeolitas tienen propiedades de intercambio catiónico y son muy utilizadas como aditivos en los detergentes. Las zeolitas atrapan los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  para hacer el agua más blanda y así permitir que los detergentes actúen de una manera más eficiente. Las zeolitas utilizadas como tal tienen la ventaja de que no son peligrosas para el medio ambiente.

> Aplicaciones en la agricultura: las zeolitas se utilizan como liberadores de fertilizantes en el ámbito de la agricultura. Gracias a su naturaleza inorgánica no suponen ningún problema medioambiental y, además, minimizan los problemas de contaminación de tierras por exceso de fertilizantes. Los costes para el agricultor se ven reducidos ya que libera su contenido en pequeñas dosis controladas por difusión a través de sus poros de una manera altamente eficaz. (V.J.Inglezakis, 2005).

> Aplicación como adsorbente: por la disposición y tamaño de sus poros y canales actúan como tamices moleculares con una adsorción selectiva que llega a diferenciar entre moléculas de diferente naturaleza y polaridad. Las zeolitas son útiles en procesos de separación y purificación de gases y líquidos como por ejemplo parafinas de olefinas. (C.Martínez, A.Corma).

> Otras aplicaciones: las zeolitas también se pueden utilizar en reacciones fotoquímicas (V.Ramamurthy, D.R. Corbin, D.F.Eaton, 1989), también, pueden usarse sus cavidades como matrices para la formación en su interior de nanopartículas de materiales semiconductores, generando propiedades magnéticas, ópticas o electrónicas (G.A.Ozin, A.Kuperman, A.Stein., 1989).

## 1.4 Síntesis de Zeolitas

Las zeolitas se sintetizan en el laboratorio a través de un procedimiento hidrotérmal, es decir, tenemos un medio acuoso donde se encuentran los precursores que serán sometidos a altas temperaturas durante un determinado tiempo. Para tener unas buenas condiciones de síntesis necesitamos trabajar a pH entre 8 y 12, aunque algunas veces supere este valor máximo llegando incluso a 13. Por debajo de 8 también se ha conseguido obtener zeolitas (pH neutro) pero el agente movilizador que se debe incorporar en el medio es el  $F^-$  en lugar de  $OH^-$ . Además de todo esto, la temperatura de síntesis suele rondar entre los  $60^{\circ}C$  y  $200^{\circ}C$  ya que en el caso de superar estas temperaturas se favorece la formación de especies densas como el cuarzo. Se debe insistir que la presión que se genera dentro de los sistemas herméticos es autógena. El proceso se lleva a cabo como se describe a continuación:

- Mezcla de una fuente de sílice y, generalmente otra de alúmina en un medio de cristalización, normalmente agua. Para la cristalización necesitamos un agente mineralizante de sílice que pueden ser: aniones hidroxilo, en cuyo caso la síntesis se lleva a cabo en medio básico; o aniones fluoruro en cuyo caso la síntesis se realiza a pH próximo a la neutralidad, como se ha descrito anteriormente. Además se adicionan los agentes directores de estructuras (ADEs) que compensan las cargas generadas por los aniones hidroxilo o fluoruro.
- Calentamiento la mezcla acuosa a temperaturas anteriormente citadas en autoclaves de acero cerrados.
- Transcurrido cierto tiempo que dependerá de las condiciones específicas de síntesis y del agente director de estructura se obtienen los cristales de zeolitas, se recuperan por filtrado o centrifugación, lavado y secado.



Figura 2. Esquema general de síntesis hidrotérmal de una zeolita

## Etapas de la cristalización en zeolitas

La cristalización de las zeolitas se da en una serie de etapas (Figura 3) no siempre bien diferenciadas en el tiempo. (Barrer, 1982). Principalmente son:

- **Período de inducción:** donde se dan una serie de equilibrios en el gel de síntesis que provocan el reordenamiento de los precursores de Si y Al y dan lugar a la formación en el medio de oligómeros de silicato y/o aluminosilicato más o menos complejos.
- **Período de nucleación:** durante esta etapa se produce la formación de cristales o precursores cristalinos nanométricos estables en el medio de reacción.
- **Crecimiento cristalino:** se produce un crecimiento muy rápido de los precursores cristalinos dando lugar a la formación de cristales de tamaño micrométrico.
- **Agotamiento de reactivos:** Se da cuando se agota alguno o todos los reactivos necesarios para la cristalización de la zeolita, observándose una gran disminución de la velocidad de cristalización.

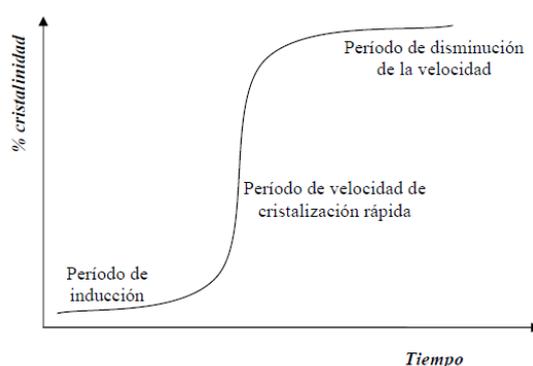


Figura 3. Curva de cristalización de una zeolita.

### 1.4.1 Nucleación de zeolitas

El período de nucleación comienza cuando se forman núcleos viables. Esto significa que el equilibrio de polimerización-despolimerización de las especies de silicato se desplaza hacia la formación de cristales, debido a que los núcleos cristalinos alcanzan un tamaño suficiente para que no se produzca la redisolución por parte del agente movilizador de los núcleos latentes que existen en el medio.

La nucleación puede dividirse en dos tipos:

- **Nucleación primaria:** Puede ser a su vez homogénea, es decir, la nucleación se da directamente a partir de la disolución sobresaturada por la formación de agregados de moléculas que conformarán los núcleos; o heterogénea, donde la nucleación está

inducida por la presencia de partículas en el medio, por ejemplo, las paredes del recipiente, y suele ser más común al ser necesaria menor energía para la agregación de las moléculas.

- **Nucleación secundaria:** se da cuando en el medio existen o se han añadido cristales de la misma fase (siembra). Este tipo de nucleación permite que los agregados moleculares más pequeños y menos estables se estabilicen, favoreciendo el proceso global de nucleación en condiciones de baja sobresaturación. Este tipo de nucleación puede ocurrir como etapa subsiguiente a una nucleación primaria.

#### 1.4.2 Crecimiento cristalino en zeolitas

La fase de crecimiento cristalino consiste en la rápida incorporación de las especies precursoras sobre los núcleos estables formados durante la etapa de nucleación.

Se han propuesto varios mecanismos para explicar el proceso de crecimiento cristalino. Entre ellos tenemos los siguientes:

En primer lugar, la propuesta de Kerr donde la formación de la zeolita se basa en un sólido amorfo que en el medio se disuelve en especies silicato solubles por la acción del agente mineralizante, y que conlleva a la deposición de cristales de zeolita. (Kerr, G.T., 1966).

En segundo lugar, la propuesta de Guth y Kessel, donde la formación de la zeolita se realiza por reordenamiento del gel debido a una transformación de tipo sólido-sólido, en la que el crecimiento cristalino se produce en geles sobresaturados que reordenan su estructura amorfa formando la estructura de la zeolita. (Guth, J.L., Kessel, H., 1999).

En tercer lugar, la propuesta de Burkett y Davis (Figura 4) que se basa en la existencia de estructuras compuestas orgánicas (ADEs) e inorgánicas (precursores de sílice y alúmina). En dichas estructuras compuestas las especies orgánicas adoptan conformaciones similares a las del producto zeolítico, encontrándose rodeadas por moléculas de agua que poco a poco van siendo intercambiadas por especies silicato, formándose estructuras aisladas que posteriormente se agregarán.

Por último, la consideración actual que se basa en un mecanismo mixto en el que se ven involucrados tanto la fase sólida como la fase líquida. Según este mecanismo un catión se ancla a la superficie de un sólido amorfo. Los monómeros de sílice pueden incorporarse a partir de la sílice en suspensión o por migración de la sílice constituyente del sólido amorfo, y estos monómeros se unen al punto de crecimiento y crecen ordenadamente alrededor del catión hasta rodearlo. Para continuar el crecimiento se requiere la unión sucesiva de cationes a la superficie del sólido hasta completar el proceso de transformación de un sólido amorfo en uno cristalino. (Cundy, C.S., Cox, P.A., 2005).

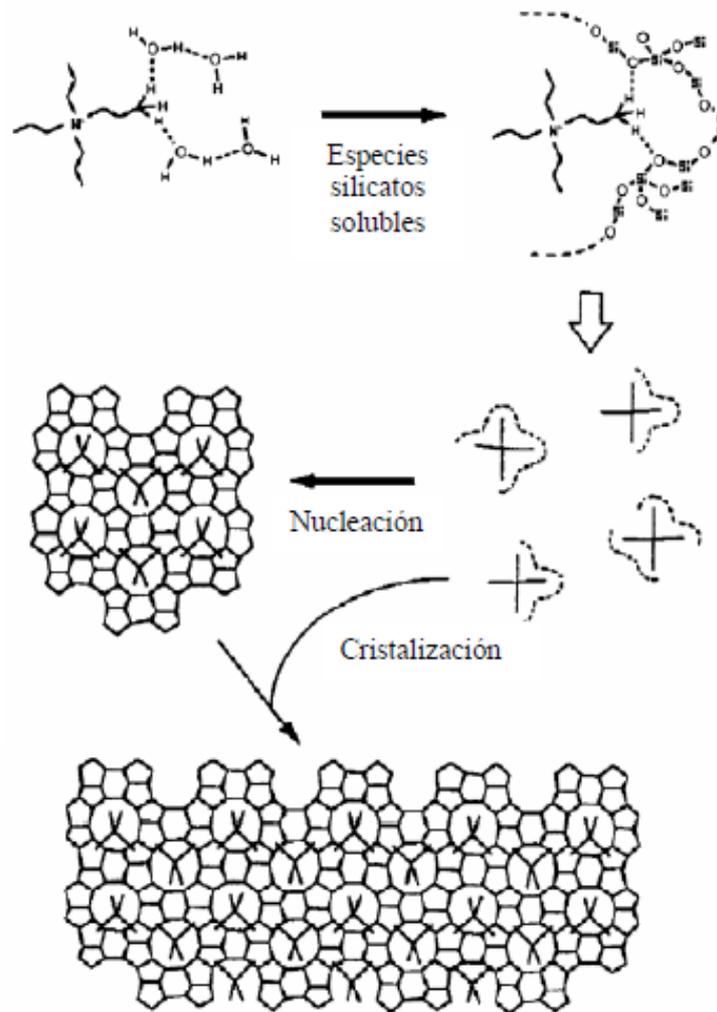


Figura 4. Representación esquemática del mecanismo propuesto por Burkett y Davis para la síntesis de la zeolita ZSM-5 (MFI).

### 1.4.3 Variables de síntesis de zeolitas

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

- 1) La naturaleza de los reactivos y la composición del gel
- 2) Introducción de heteroátomos en la red y su efecto director
- 3) Influencia del agente mineralizante, pH de síntesis
- 4) Temperatura de cristalización
- 5) Sembrado
- 6) Envejecimiento del gel de síntesis y agitación.

A continuación se abordará una pequeña explicación de cada uno de ellos:

La naturaleza de los reactivos y la composición del gel: para formar el gel de síntesis es necesaria una fuente de sílice, cuya reactividad dependerá del estado químico y del grado de polimerización. Se suele emplear sílice coloidal (LUDOX), sílice amorfa (Aerosil), fuente mineral (formas alotrópicas de sílice), haluros de sílice ( $\text{SiCl}_4$ ), o alcóxidos de silicio ( $\text{SiOR}_4$ , donde  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{etc.}$ ). Además, es necesaria la presencia de un disolvente adecuado, en el que se solubilicen las diferentes fuentes reactivas, por lo que se utilizarán disolventes de polaridad variable. También se emplean agentes directores de estructura (ADE), que pueden ser cationes inorgánicos u orgánicos, o moléculas neutras como aminas. Finalmente, es necesaria la presencia de un agente mineralizante o movilizador, el cual no sólo inicia la disolución de las especies reactantes a través de reacciones de solvólisis, sino que promueve y cataliza la ruptura y formación de enlaces, pueden ser los hidróxidos de los cationes orgánicos o inorgánicos, o fluoruro en forma de  $\text{HF}$  o  $\text{NH}_4\text{F}$ .

La introducción de heteroátomos y su efecto director: La inserción de estos elementos puede ser por síntesis directa, añadiendo una fuente reactiva soluble de ese elemento en el medio de reacción, o por tratamiento post-síntesis. Se ha descrito la incorporación de muchos elementos en redes zeolíticas, (A. Corma, M. E. Davis, 2004) tanto de elementos tetravalentes como Ti, Ge, Sn, Zr, trivalentes como Al, B, Ga, Fe, Cr, e incluso divalentes como el Zn, Be, Mg, Ba.

La influencia del agente mineralizante y del pH del gel de síntesis: Una de las funciones del agente mineralizante es aumentar la concentración de especies solubles, como las especies silicato. Normalmente en la síntesis de zeolitas, los agentes mineralizantes utilizados son los aniones  $\text{OH}^-$  ó  $\text{F}^-$ . En el caso de emplear  $\text{F}^-$ , la solubilización de la fase sólida del gel pasa por la formación de complejos fluorados y oxofluorados de los

elementos T (T = Si, Al, B ó Ge), que posteriormente iniciarán las reacciones de condensación.

La temperatura de cristalización: La temperatura tiene una gran influencia en la síntesis de zeolitas, pudiendo controlar la velocidad de cristalización, así como el tipo de zeolita formada. Generalmente, las temperaturas de síntesis elevadas conducen hacia fases más densas. De todas formas, existen zeolitas que necesitan de una elevada temperatura que les permita superar la barrera energética de formación de núcleos de las correspondientes zeolitas.

El sembrado: Los cristales de siembra se comportan como centros de nucleación preferenciales y generalmente, la adición de estos cristales conlleva el acortamiento del proceso de cristalización. El sembrado, a su vez, dirige el tipo de zeolita obtenida, de manera que en ausencia de siembra se obtiene una fase completamente distinta.

El envejecimiento del gel de síntesis y su agitación: El calentamiento previo del gel a una temperatura inferior a la de cristalización puede favorecer la nucleación. Además, la diferente agitación obtenida con un motor o con agitador magnético afectan en la obtención de la fase deseada. Asimismo, la cristalización puede llevarse a cabo en condiciones estáticas o dinámicas, lo que también influye a la hora de obtener la zeolita deseada.

#### **1.4.4 Agentes directores de estructura.**

Los primeros agentes estructurantes utilizados fueron los cationes alcalinos o alcalinotérreos, obteniendo zeolitas con relaciones molares Si/Al entre 1-5. Barrer fue el primero en utilizar ADEs orgánicos en la síntesis de zeolitas (Barrer, 1982), observando que la cantidad de ADE incorporada, determinaba la relación Si/Al. El motivo es que las cargas positivas que incorpora el ADE, deben ser compensadas por las cargas negativas aportadas por las especies  $\text{AlO}_2^-$ . Esto supuso un gran avance en la síntesis de zeolitas, ya que la posibilidad de seleccionar entre múltiples moléculas orgánicas podría estabilizar nuevas y diferentes estructuras. Así se obtuvieron nuevas zeolitas como la ZSM-5 (E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M., 1978) y ZSM-11 (G. T. Kokotailo, P. Chu, S. L. Lawton, W. M. Meier,, 1978) al utilizar los cationes tetrapropilamonio y tetrabutilamonio, respectivamente.

Generalmente, la molécula orgánica no sólo actúa llenando de los poros de la zeolita, sino que será clave a la hora de determinar qué cantidad de elementos trivalentes se incorporan en la red, qué dimensiones tendrán los poros, o el volumen y forma de las cavidades internas de la zeolita generada. Todo ello dependerá del tamaño de la molécula, su morfología, su carga, su grado de hidrofobicidad, etc (M. E. Davis, S. I. Zones., 1997). Además, el ADE incrementa la estabilidad termodinámica del sistema orgánico-inorgánico debido a las interacciones con la red zeolítica. También puede actuar como efecto plantilla, ya que puede existir una correlación estructural entre la

forma y el tamaño del ADE y la cavidad de la estructura zeolítica. El efecto plantilla, y por tanto, la especificidad de un ADE para dirigir hacia una estructura concreta, aumenta al pasar de moléculas orgánicas pequeñas y flexibles a otras más grandes y rígidas.

La interacción entre el ADE y el disolvente tiene que ser débil, ya que afectaría al grado de incorporación del agente director de estructura a la zeolita que se está sintetizando. Una adecuada relación C/N es uno de los parámetros más importantes y está relacionada con su hidrofobia/hidrofilia relativa. La forma y volumen son también parámetros importantes. La tendencia general en la síntesis de zeolitas promovía que ADEs pequeños y rígidos condujeran a estructuras con poro pequeño, ADEs lineales a zeolitas con canales monodireccionales, y ADEs ramificados a sistemas de canales tridireccionales. (R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis, 1995) (H. Gies, B. Marler, 1992).

## 1.5 Asociación Internacional de Zeolitas

La Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) se fundó en 1973 en la 3ª Conferencia Internacional del Tamiz Molecular para promover y fomentar el desarrollo de la ciencia y la tecnología de las zeolitas. Esta asociación se encarga de recoger todas las zeolitas ya sintetizadas y agruparlas según su topología, tamaño, forma... en el atlas de zeolitas, este es: "Atlas of Zeolite Structure Types" (W.M. Meier, D.H. Olson, Ch. Baerlocher, 1996). Dentro de la IZA hay diferentes comisiones, donde podemos diferenciar las siguientes: catálisis, materiales mesoporosos, zeolitas naturales, estructuras zeolíticas y síntesis de zeolitas.

Nos centraremos en la comisión de síntesis de zeolitas cuyos objetivos son los siguientes:

- Organizar la literatura de la síntesis de zeolitas de tal manera que sea más útil para la comunidad científica.
- Promover la investigación de las aplicaciones de las zeolitas facilitando la información básica.

Por tanto, la página web: <http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm> y el libro "Verified Syntheses of zeolitic Materials", H. Robson, Ed. Elsevier, se encargan de proporcionar recetas seleccionadas para la preparación de materiales zeolíticos.

Además, la página web sirve de foro para presentaciones y discusiones con respecto a la síntesis de zeolitas. Para la verificación de la síntesis, la comisión se encarga de recoger nuevas recetas, verificar las recetas presentadas y proporcionar información sobre errores que puedan tener recetas ya publicadas. (The Synthesis Commission, 2013)

### 1.5.1 Las recetas de la IZA

La Comisión de Síntesis de la IZA en la preparación del volumen “Verified Syntheses of zeolitic Materials” H.Robson, Ed. Elsevier, trata de mejorar la tasa de éxito para los experimentos de síntesis mediante el fomento de los contribuyentes para definir mejor sus experimentos y caracterizar adecuadamente sus productos.

El comité organizador, que precedió a la Comisión Síntesis, encuestó a expertos en el área de síntesis y publicó un esquema que abarca los puntos esenciales para informar de una síntesis de zeolita (H.Robinson, 1993). El formato de las recetas del volumen sigue este esquema. La forma de tabla tiene la intención de ayudar al lector mediante la situación de la información de la misma forma en todas las recetas. La forma de tabla supone que todos los experimentos de síntesis siguen la secuencia general: la preparación, la cristalización, la recuperación del producto, y la caracterización.

Los puntos de las recetas son los siguientes:

#### 1. Código de letras

En el encabezado de la receta tenemos las tres letras del código de la zeolita. Estas letras definen la tipología pero no la composición resultante de la fase. Para un solo código se proporcionan múltiples contenidos con diferentes relaciones Si/Al de los productos.

#### 2. Nombre del producto

En el centro del encabezado encontramos el nombre del producto que normalmente se encuentra en la literatura. Puede haber diferentes productos de una composición similar, pero con diferentes nombres.

#### 3. Composición atómica

Se encuentra a la derecha del encabezado, se refiere a los elementos que ocupan posiciones tetraédricas en la red y su abundancia relativa numérica (base: 100 T-átomos). Los valores se basan en el análisis elemental del producto de la receta como se indica en la caracterización del producto.

#### 4. Contribución de

Es el nombre de las personas que en realidad preparan la entrada y se encargan de las comunicaciones relativas a la receta.

#### 5. Verificado por

Los verificadores son aquellos investigadores independientes que han reproducido el experimento de síntesis y han obtenido un producto satisfactorio por su propia evaluación. Sólo se enumeran los investigadores que han respondido satisfactoriamente a la síntesis. Los que han obtenido un producto pero no es la fase deseada se reconocen en la sección de contribuyentes. Los informes, tanto positivos como negativos, son parte del registro de la receta y están disponibles bajo petición. En muchos casos, las respuestas de los verificadores han llevado a cambios en las recetas.

#### 6. Tipo de material

El tipo de material se refiere al contenido de la celda unidad, esto se indica mediante el análisis elemental. En muchos casos, el producto ha sido lavado y secado pero no calcinado.

#### 7. Método

En este apartado se indica el informe de la literatura en el que se basa la receta.

#### 8. Composición del gel

En la composición del gel se refiere al producto de preparación de la mezcla, se indica en proporciones de óxidos, moléculas de plantilla y productos de neutralización.

#### 9. Materiales base

Estos materiales son los reactivos que se han utilizado para realizar la síntesis, vienen con su pureza y su proveedor. Los autores tienen que ser específicos en cuanto a los proveedores, ya que muchos fracasos están relacionados con el cambio de proveedor para un material de origen, sobre todo en el caso de la sílice o alúmina.

#### 10. Preparación del gel

En este apartado se indica la cantidad real de material, así como los pasos de preparación utilizados para la preparación del material en la etapa de cristalización. Los materiales añadidos y el orden de adición se indican entre corchetes.

#### 11. Cristalización

La cristalización se refiere a las condiciones experimentales y la temperatura que convierte el gel en cristales de zeolita. El recipiente en el que hemos puesto el gel para la cristalización tiene que ser inerte excepto en casos especiales. Si se vuelven a utilizar autoclaves o sus revestimientos, deben ser limpiados cuidadosamente.

#### 12. Recuperación del producto

La recuperación del producto se refiere al procedimiento para separar el producto deseado de los subproductos del proceso de cristalización. La mayoría de los productos zeolíticos son cristales que se filtran fácilmente, mientras que los subproductos se encuentran en una solución de silicato de metal alcalino en exceso, el exceso de plantilla, etc. Los cristales de producto muy finos pueden requerir centrifugación para una buena recuperación del producto. Se debe tener cuidado en el lavado prolongado ya que puede producir cambios en su composición. La hidrólisis puede sustituir cationes  $H_3O^+$ . Algunos investigadores prefieren lavar con NaOH diluido en lugar de agua pura. En general, las condiciones de lavado deben ser consideradas como parte de la síntesis.

#### 13. Caracterización del producto

En este apartado se identifica el producto cristalino y se comparan sus propiedades a las de estándares conocidos. Las caracterizaciones básicas son el patrón de difracción de

rayos X, análisis elemental y tamaño de los cristales y la forma de SEM. Para aplicaciones particulares, otras caracterizaciones pueden ser deseables, tales como la capacidad de sorción, propiedades de intercambio iónico, análisis térmico, la resonancia magnética nuclear, etc. Muchos autores no informan de sus productos en detalle, y en algunos casos es difícil obtener datos reproducibles en otro laboratorio.

#### 14. DRX

En un difractograma de rayos X (DRX) encontramos la fase principal, identificada por comparación de su patrón de difracción de rayos x con los de la literatura. Muchas veces se dan parámetros de la celda unidad. En algunos casos se proporciona un segundo patrón del producto calcinado.

#### 15. Análisis elemental

El análisis elemental da proporciones de los cationes metálicos presentes, normalmente se expresan como proporciones de sus óxidos. La mayoría de los autores dan relaciones de los óxidos basado en un peso de la fórmula de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ .

#### 16. Tamaño y forma del cristal

En esta sección se estima el tamaño de los cristales y/o el tamaño del agregado de partícula. La forma del cristal es una descripción cualitativa de la muestra como se observa en SEM.

#### 17. Referencias

Las referencias indican el informe principal de la literatura en que se basa la receta, además se pueden seleccionar referencias generales recomendadas por el autor.

#### 18. Notas

Las notas dan instrucciones adicionales o información que el autor considera útil para el lector, pero que no encajan en el formato de la receta. Las instrucciones adicionales están destinadas a sustituir a una conversación privada con el autor antes de que el lector/usuario empiece el experimento de síntesis. Es la parte más valiosa de la receta. (H.Robinson, 1993) (The Synthesis Commission, 2013).

## 2 Objetivos

Este proyecto tiene por objeto la verificación de los procedimientos de síntesis de varias zeolitas a partir de recetas detalladas propuestas por otros grupos de investigación con el fin de ser incorporadas a la próxima edición de la base de datos “Verified Synthesis of Zeolitic Materials” de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA).

Actualmente existen 225 estructuras zeolíticas diferentes reconocidas por la IZA ([www.iza-structure.org/databases](http://www.iza-structure.org/databases)) y, además, para cada zeolita se puede modificar la composición y las condiciones de síntesis, de modo que existen multitud de parámetros a controlar para lograr sintetizar con éxito los materiales deseados. Por tanto, disponer de recetas detalladas es altamente deseable. Esto es lo que persigue la base de datos “Verified Synthesis of Zeolitic Materials” de la IZA, en la que unos grupos de investigación proporcionan las recetas detalladas para que otros grupos las reproduzcan y verifiquen y, posteriormente, sean publicadas y estén a disposición de toda la comunidad científica interesada.

En concreto, en este proyecto se va a abordar la verificación de la síntesis de las siguientes zeolitas:

- ZSM-57 (MFS)
- SSZ-82 (SEW)
- ZSM-10 (MOZ)

Para la síntesis de estas zeolitas necesitamos los agentes directores de estructura (ADEs), por tanto, otro objetivo a destacar es la síntesis orgánica de estas moléculas, en concreto:

- Dibromuro de 1,1,1,5,5,5-hexaetil-(1,5-pentanodiamonio)
- Dibromuro de 1,6-bis(N-ciclohexilpirrolidinio)
- Diioduro de 1,4-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano

### 3 Parte Experimental

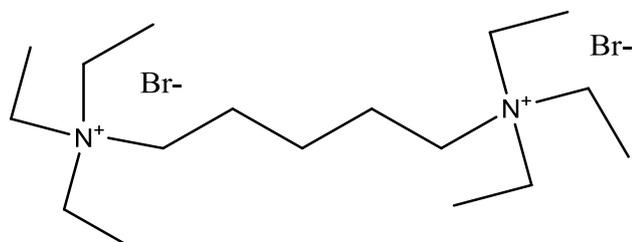
#### 3.1 Reactivos utilizados

- Hidróxido sódico (NaOH; Scharlau)
- Hidróxido potásico (KOH; Scharlau)
- Sílica (SiO<sub>2</sub> fumed sílica Aldrich)
- Hidruro de litio y aluminio (LiAlH<sub>4</sub>)
- n-ciclohexil-2-pirrolidina (Aldrich)
- 1,6-dibromohexano (Aldrich)
- DABCO (Aldrich)
- Yoduro de metilo (Aldrich)
- 1,5-dibromopentano (Aldrich)
- Trietilamina (Aldrich)
- Hidróxido de aluminio (Al(OH)<sub>3</sub>, Wako)
- Alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aldrich)
- Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O (Aldrich)
- Aluminio metálico (Al (met.) Merck)

### 3.2 Síntesis de los agentes directores de estructura (ADEs)

#### 3.2.1 Síntesis de la molécula dibromuro de 1,1,1,5,5,5-hexaetil-(1,5-pentanodiamonio).

Características de la molécula:

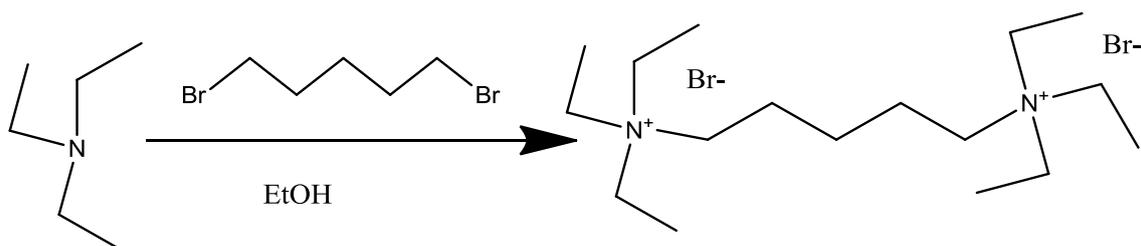


Fórmula Química:  $C_{18}Br_2H_{42}N_2$

Peso Molecular: 446.33

Análisis elemental: C, 75.45; H, 14.77; N, 9.78

La reacción llevada a cabo para sintetizar la molécula es la siguiente:



Para ello se montó el sistema con un matraz de fondo redondo con reflujo y purga de  $N_2$  ya que esta reacción se lleva a cabo en atmósfera de  $N_2$ . Se añadió 48.5 mL de trietilamina ( $3.47 \cdot 10^{-4}$  moles), 250 mL de etanol y 11.9 mL ( $8.6 \cdot 10^{-2}$  moles) de 1,5-dibromopentano, se calentó a reflujo durante 5 días. Pasado este tiempo, se llevó al rotavapor para concentrarlo y no se obtuvo el sólido. Por tanto, se disolvió el producto con la mínima cantidad de etanol y se añadió acetato de etilo para precipitarlo. De este modo se obtuvo 31.486 g de producto deseado. Para finalizar, se caracterizó el producto mediante RMN:

En la figura 5 se muestra el espectro de  $^1H$ -RMN. En ellos se observan las señales características asociadas a las diferentes posiciones de los protones en las moléculas.

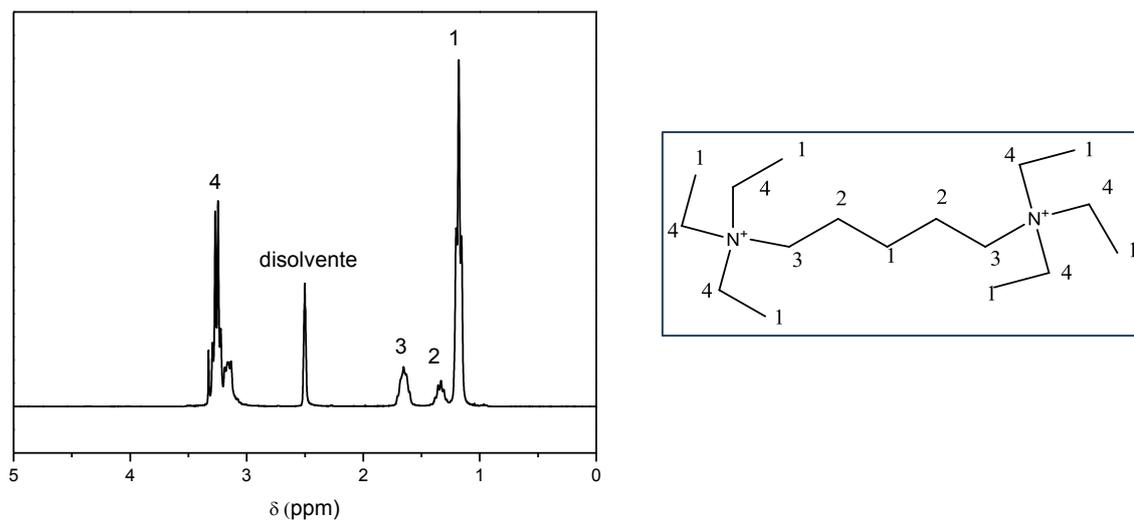


Figura 5.  $^1\text{H-RMN}$  de la molécula dibromuro de 1,1,1,5,5,5-hexaetil-(1,5-pentanediamonio)

Las señales numeradas con el 1 pertenecen a los hidrógenos más lejanos del N, no se puede apreciar la multiplicidad de spin en el RMN pero las señales salen como tripletes; el número 2 pertenece a los hidrógenos de la cadena central, están un poco más desapantallados porque se acercan más al heteroátomo; la señal número 3 pertenece a los hidrógenos más cercanos al N cargado de la cadena central y, por último, el número 4 son los hidrógenos cerca del N cargado. Este N cargado provoca una modificación en el desplazamiento químico en el sentido de aumento del valor  $\delta$  (menor campo).

A continuación, en la figura 6 se muestra el espectro de  $^{13}\text{C-RMN}$

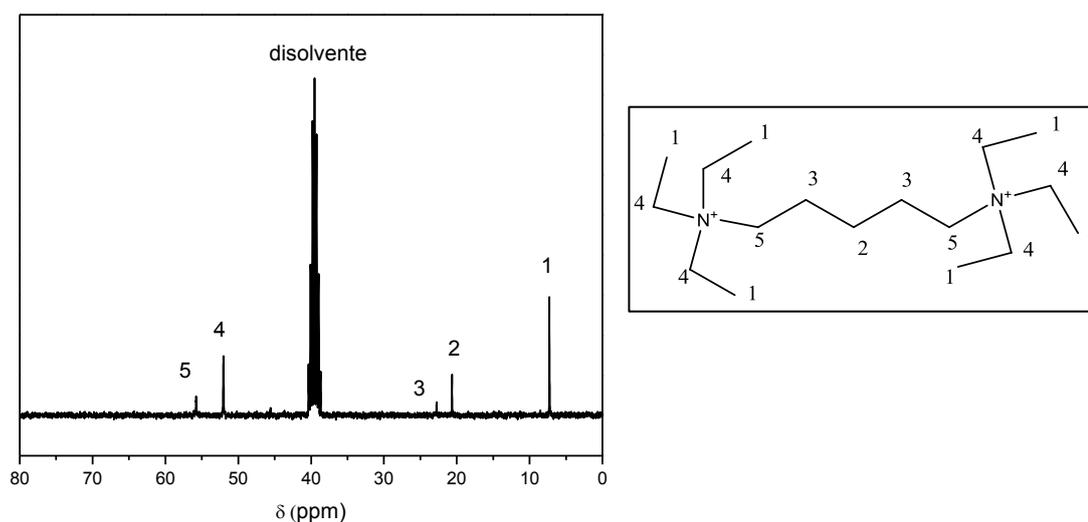


Figura 6.  $^{13}\text{C-RMN}$  de la molécula dibromuro de 1,1,1,5,5,5-hexaetil-(1,5-pentanediamonio)

A partir del espectro de RMN de C se ha asignado un número a cada señal que corresponde a un C de la molécula indicado a continuación. Los C más cercanos al N tienen una señal a mayores desplazamientos.

Seguidamente, tendremos el DEPT (“distortionless enhancement by polarization transfer”) donde las señales de los CH<sub>2</sub> salen negativas, las señales de los CH y CH<sub>3</sub> salen positivas y los carbonos cuaternarios no aparecen en el espectro.

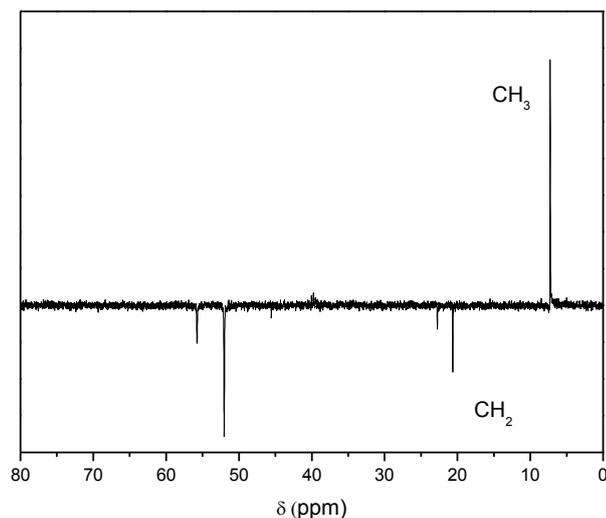
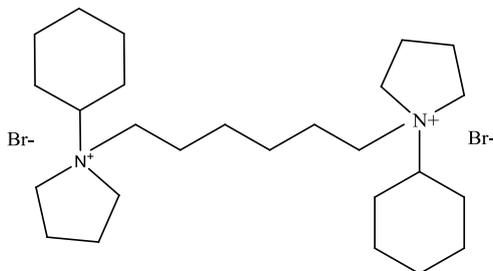


Figura 7. DEPT de la molécula dibromuro de 1,1,1,5,5,5-hexaetil-(1,5-pentanodiamonio)

### 3.2.2 Síntesis de la molécula dibromuro de 1,6-bis(N-ciclohexilpirrolidinio)

Características de la molécula:



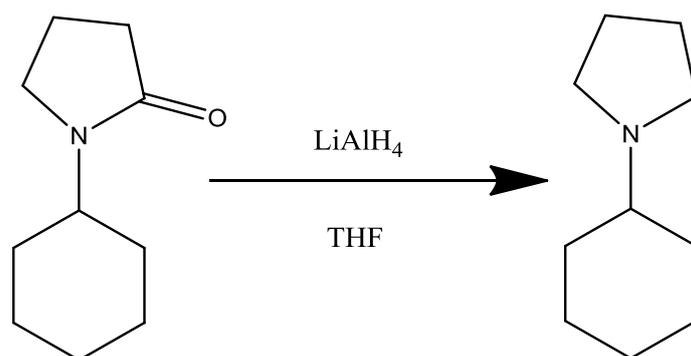
Fórmula química: C<sub>28</sub>H<sub>56</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

Peso molecular: 578.28

Análisis elemental: C, 57.93; H, 9.72; Br, 27.53, N, 4.82

Para sintetizar esta molécula se realizó una reacción en dos pasos:

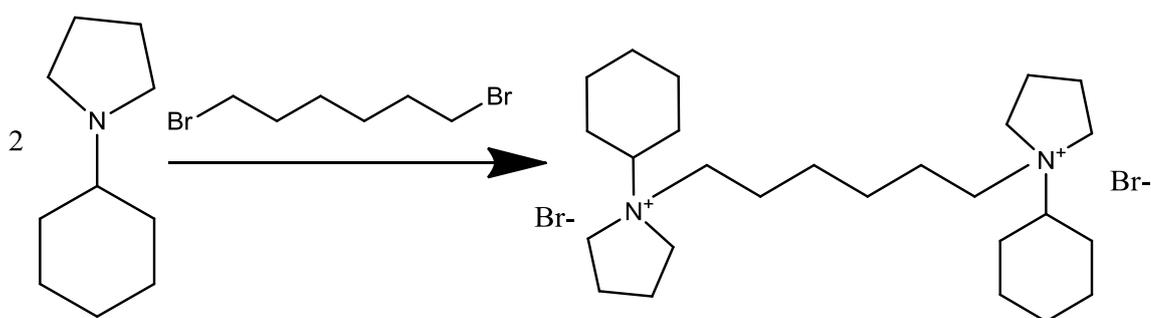
Primera reacción: La reducción del n-ciclohexil-2-pirrolidina con LiAlH<sub>4</sub>, se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno porque este producto reacciona fuertemente con el agua.



Se pesaron 5.66g ( $1.49 \cdot 10^{-3}$  moles) de  $\text{LiAlH}_4$ , se montó el sistema con purga de  $\text{N}_2$ , se deja 5 minutos para que el nitrógeno arrastre todo el aire y se añadió el  $\text{LiAlH}_4$  al matraz de fondo redondo con el reflujo y 300 mL de disolvente THF anhidro para que se disuelva el reductor. Después se adicionó la n-ciclohexil-2-pirrolidina, en concreto se añadieron 20g ( $1.195 \cdot 10^{-3}$  moles). Se dejó toda la noche a reflujo.

A continuación, se dejó el sistema abierto para que entre humedad y se adicionó una pequeña cantidad de agua, observándose que el agua reacciona con el  $\text{LiAlH}_4$  sobrante de la reacción. Por tanto, se dejó 30 min. al aire para que se consumiera el  $\text{LiAlH}_4$  y filtramos con un filtro de pliegues porque nos interesa el líquido, mientras en el sólido quedan las sales de Al y de Li. Se llevó al rotavapor para concentrar y tener el producto deseado. Se realiza un RMN para caracterizar la muestra. Se obtuvieron 18.02g, esto es un 99% de rendimiento de la reacción.

Segunda reacción:



Se monta el sistema con un matraz de fondo redondo y reflujo y purgamos con  $\text{N}_2$ . Introducimos el producto anterior en el matraz, en concreto 18.02g ( $1.179 \cdot 10^{-3}$  moles), se añadieron 750 mL de acetonitrilo (anhidro) y 9 mL ( $5.907 \cdot 10^{-2}$  moles) de 1,6-dibromohexano. Se dejó reaccionando durante 7 días a reflujo. Después de los 7 días, se llevó al rotavapor para obtener el sólido. El peso final del producto es de 29.058g. El rendimiento de la reacción es del 92%.

Para finalizar, se caracterizó el producto mediante RMN. Se intercambiaron los Br<sup>-</sup> por OH<sup>-</sup> tal como se describe en el apartado 3.2.4.

En la figura 8 se muestra el espectro de <sup>1</sup>H-RMN del ADE sintetizado. En ellos se observan las señales características asociadas a las diferentes posiciones de los protones en las moléculas.

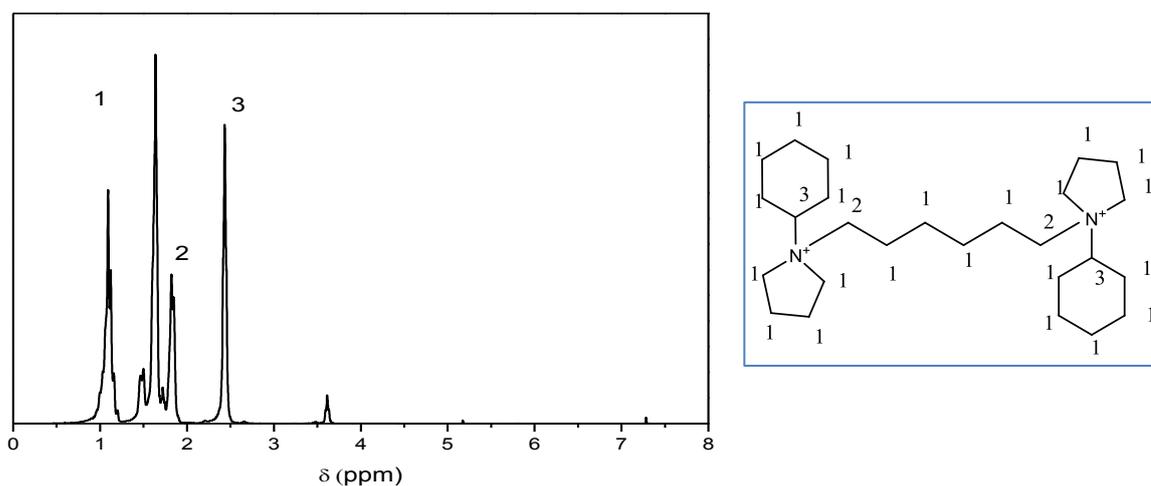


Figura 8. <sup>1</sup>H-RMN de la molécula dibromuro de 1,6-bis(N-ciclohexilpirrolidinio)

La molécula es simétrica por tanto solo se verán las señales de la mitad de la molécula. Se ha separado el RMN en tres partes, no se puede mencionar la multiplicidad debido al solapamiento de las señales, por lo que en la siguiente figura tenemos los números que corresponderían a cada señal, incluyendo en el n<sup>o</sup> 1 todas las señales entre 1 y 1.75 ppm. Se debe resaltar que a presencia de N cargado en la molécula influye en el desplazamiento, ya que la presencia de grupos electroatrayentes provoca una modificación en el desplazamiento químico en el sentido de aumento del valor  $\delta$  (menor campo). Por tanto, se ha indicado en el número 2 y el número 3 las señales más desplazadas en la molécula.

A continuación, en la figura 9 se muestra el espectro de <sup>13</sup>C-RMN

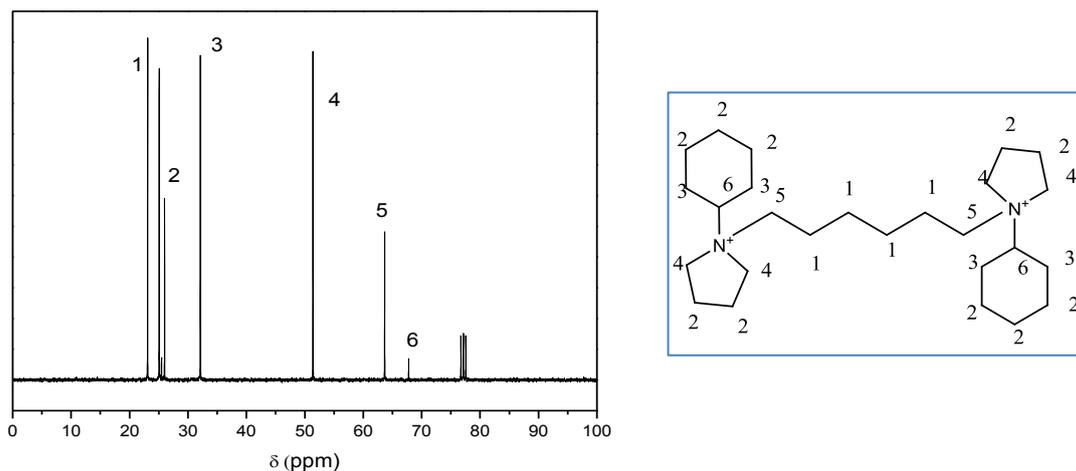


Figura 9.  $^{13}\text{C}$ -RMN de la molécula dibromuro de 1,6-bis(N-ciclohexilpirrolidinio)

En la figura se ha señalado cada C con el número de señal que le corresponde. Como se ha mencionado antes la presencia de un N cargado afecta al desplazamiento de la señal a mayores ppm.

También se ha hecho un RMN-DEPT (“distortionless enhancement by polarization transfer”) como se ha indicado en el apartado anterior, las señales de los  $\text{CH}_2$  salen negativas, las señales de los CH y  $\text{CH}_3$  salen positivas y los carbonos cuaternarios no aparecen en el espectro. Por esto, todas las señales que se observan salen hacia abajo. La señal positiva es la perteneciente al disolvente utilizado.

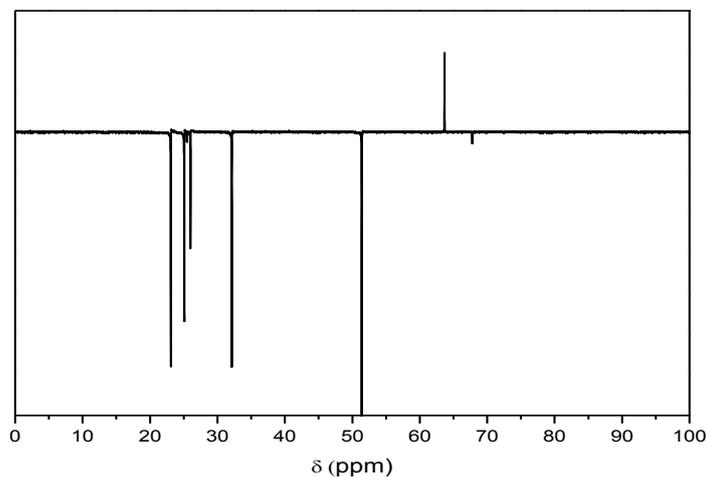
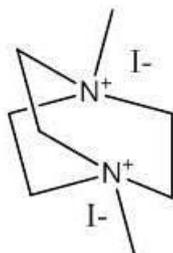


Figura 10. DEPT molécula dibromuro de 1,6-bis(N-ciclohexilpirrolidinio)

### 3.2.3 Síntesis de la molécula diioduro de 1,4-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano

Características de la molécula:

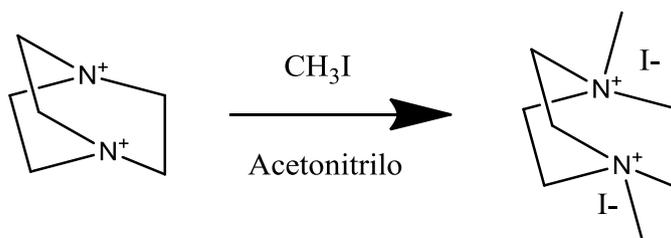


Fórmula química:  $C_8H_{12}I_2N_2$

Peso molecular: 396.05

Análisis elemental: C, 24.26; H, 4.58; I, 64.08; N, 7.07

La reacción para la síntesis de este producto es la siguiente:



Se partió de 20 g de 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octano DABCO ( $1.78 \cdot 10^{-3}$  mol), 300 mL de acetona y 49.94 mL de  $CH_3I$  ( $8.02 \cdot 10^{-4}$  moles). Se introdujo el DABCO y el acetonitrilo en un matraz con agitación mediante un imán y placa magnética. A continuación, se añadió el  $CH_3I$  y se dejó toda la noche reaccionando a temperatura ambiente.

Después, se filtró y se lavó con acetonitrilo para eliminar el exceso de orgánico que hay.

Para finalizar, se caracterizó el producto mediante RMN y se dejó en el desecador 7 días para obtener el producto seco. Se obtuvo 75.13 g de 1,4-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano. El rendimiento de esta reacción es superior al 100% debido a que el producto estaba húmedo, todavía contiene disolvente, por lo que se dejó más tiempo en el desecador.

A continuación, se realizó el intercambio de los  $I^-$  por  $OH^-$  tal como se describe en el siguiente apartado (3.2.4.)

En la figura 11 se muestra el espectro de  $^1H$ -RMN. En él se observan las señales características asociadas a las diferentes posiciones de los protones en las moléculas.

Las señales que aparecen en el RMN el número 1 tiene que ser un singlete y el número 2 triplete debido a la multiplicidad de spín, pero no se observa bien en el espectro. Se ha asignado a cada señal un número que corresponde al número de la figura de la molécula. Esta molécula tiene también N cargado en su estructura y es simétrica por lo que sólo aparecen dos señales, por lo que las señales no asignadas pertenecen a la señal del disolvente.

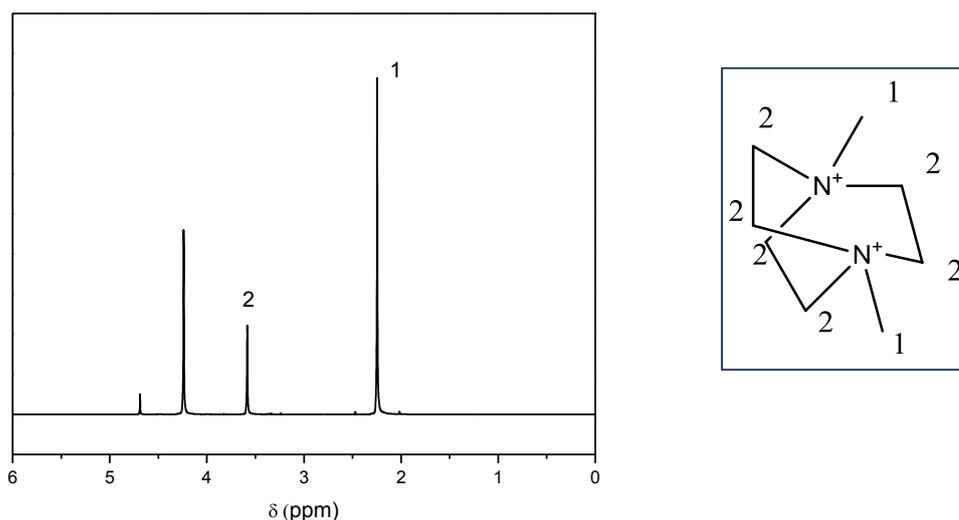


Figura 11.  $^1\text{H}$ -RMN de la molécula diioduro de 1,4-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano

Seguidamente, en la figura 12 se muestra el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN

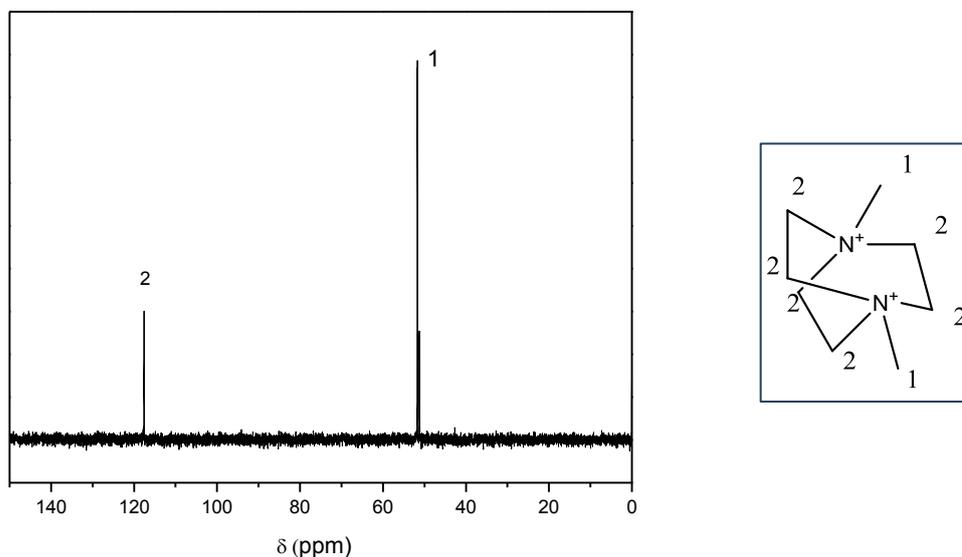


Figura 12.  $^{13}\text{C}$ -RMN de la molécula diioduro de 1,4-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano

Se ha asignado cada señal a un C, como se ha mencionado anteriormente, solo aparecen dos señales debido a la simetría de la molécula, las señales salen desplazadas a mayores valores de ppm debido a la presencia del N.

Por último, se ha realizado el espectro DEPT, explicado anteriormente, por tanto sólo veremos dos señales: una señal positiva de los CH<sub>3</sub> y una señal negativa de los CH<sub>2</sub> del ciclo de nuestra molécula

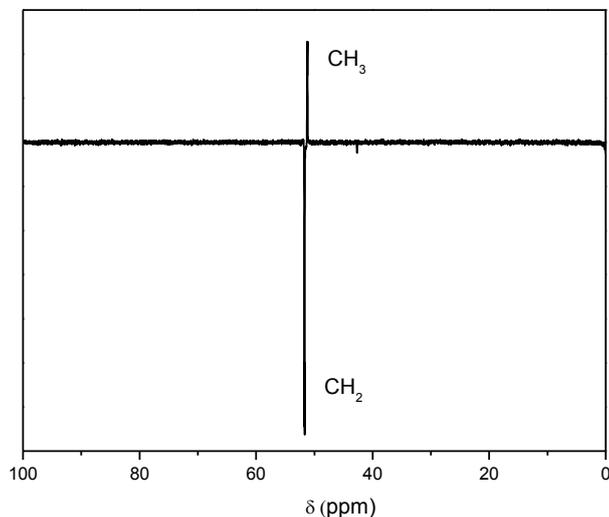


Figura 13. DEPT de la molécula diioduro de 1,4-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano

### 3.2.4 Intercambio de los agentes directores de estructura (ADEs) a su forma OH<sup>-</sup>.

Para intercambiar los aniones de compensación de los agentes directores de estructura descritos, se utilizó resina de intercambio aniónico (Amberlite IRN-78, Supelco) con una capacidad de intercambio de OH<sup>-</sup> de 4 meq/g. Para ello se disolvieron las moléculas orgánicas con un disolvente, en este caso con agua, en un 20% en peso y se añadieron tantos gramos de resina como miliequivalentes de bromuro o ioduro que hemos disuelto, con ello se introduce un exceso de OH<sup>-</sup> con respecto a los halogenuros de 4 a 1 para favorecer el intercambio. La resina tiene un alto contenido en amoniaco por tanto, se tiene que lavarla muy bien con agua desionizada antes de adicionarla a la disolución. La mezcla se tapó con Parafilm para evitar evaporaciones de disolvente y se dejó agitando 24 horas con un sistema de palas de teflón. Una vez transcurrido el tiempo marcado la disolución se filtró y se lavó con una mínima cantidad de agua para después ser valorado con ácido clorhídrico 0.1 N y fenolftaleína como indicador.

### 3.3 Síntesis de las zeolitas

#### 3.3.1 Zeolita ZSM-57 (MFS)

Esta zeolita está reconocida por la IZA con el código MFS y su estructura está constituida por un sistema bidimensional de canales delimitados por anillos de 10 y 8 tetraedros, lo que constituye aperturas de poro de 5.4 x 5.1 Å y 4.8 x 3.3 Å, respectivamente. Esta zeolita requiere del uso de dibromuro de 1,1,1,5,5,5-hexaetil-(1,5-pentanodiamonio) como agente orgánico director de estructura para llevar a cabo su síntesis.

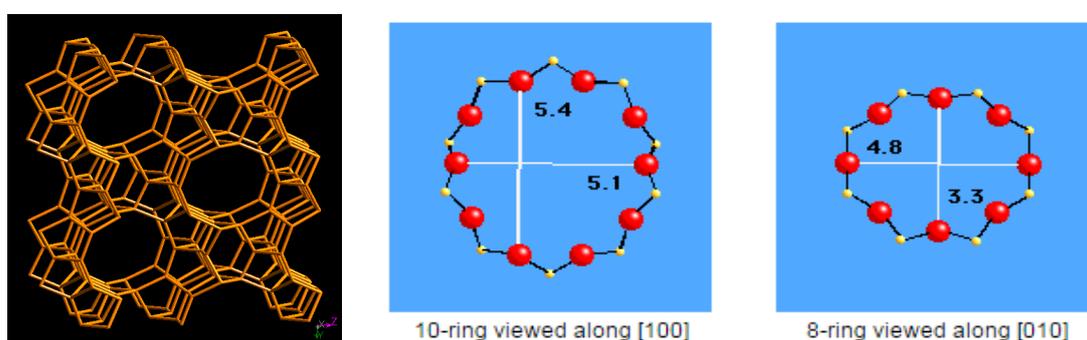


Figura 14. Estructura y diámetro de poro de la zeolita ZSM-57 (MFS).

##### 3.3.1.1 Receta proporcionada por la IZA

MFS	ZSM-57	Si(98), Al(2)
Contribuido por: T. M. Davis y C. M. Lew		
Verificado por:		
Material: $H_{1.5}(AlO_2)_{1.5}(SiO_2)_{34.5}[1]$ (ADE = 1,1,1,5,5,5-hexaetil-(1,5-pentanodiamonio))		
Método: Similar a las referencias 2 y 5		
Composición del gel: 1 $SiO_2$ : 0.017 $Al_2O_3$ : 40 $H_2O$ : 0.1 $(ADE^{2+})O$ : 0.5 NaO		
<u>Reactivos utilizados:</u>		
-Agua desionizada		
-Sílica fumante (Cabosil M-5)		

- Hidróxido de aluminio (Reheis F2000, 5.20 mmol  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{g}$ )
- Hidróxido sódico (Fisher, 1N)
- Dibromuro de 1,1,1,5,5,5-hexaetil-(1,5-pentanediamonio) (sintetizado en el laboratorio; caracterizado por RMN)

#### Preparación del Gel (para 0.61 g de product seco)

- (1) Combinamos 2.37 g agua desionizada, 0.43 g ADE y 5.1 g hidróxido sódico en un teflón de 23 mL y agitamos.
- (2) Añadimos 0.619 g sílice fumante y 0.032 g de hidróxido de aluminio; mezclamos con una espátula para homogeneizar.
- (3) tapar y agitar durante 12 horas a temperatura ambiente.<sup>a</sup>

#### Cristalización

Recipiente: Teflón en un autoclave de acero inoxidable

Temperatura: 160° C

Tiempo: 7 días

Agitación: 43 rpm (en el horno)

#### Recuperación del sólido

- (1) Retirar del horno y sacar el teflón del autoclave.
- (2) Filtrar (con embudo de vidrio) para recuperar el sólido
- (3) Lavar el producto con ~300 mL de agua desionizada
- (4) Deje secar al aire durante la noche con la bomba de vacío
- (5) Secar a temperatura ambiente o a 80°C
- (6) Rendimiento: 0.47 g

#### Caracterización del producto

DRX: MFS

Análisis Elemental: 42.7  $\text{SiO}_2$  : 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>c</sup>

Tamaño y forma de los cristales: discos agregados de cristalitas de tamaño nanométrico

#### Referencias:

[1] J.L. Schlenker, J. B. Higgins, E.W. Valyocsik, Zeolites 10 (1990) 293.

[2] S. Ernst, J. Weitkamp, in: G. Ohlmann (Ed.), Catalysis and Adsorption by

Zeolites, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991, p. 645.

[3] S.-H. Lee, D.-K. Lee, C.-H. Shin, W.C. Paik, W.M. Lee, S.B. Hong, J. Catal. 196 (2000) 158.

[4] S.-H. Lee, C.-H. Shin, G.J. Choi, T.-J. Park, I.-S. Nam, B. Han, S.B. Hong, Microporous Mesoporous Mater. 60 (2003) 237.

[5] E.W. Valyocsik, N.M. Page, C. T.-W. Chu, US Patent 4 873 067, to Mobil Oil Corporation.

#### Notas

a. pH del gel antes de la cristalización 12.35

b. El volumen de microporo es de 0,15 cc /g medido por adsorción de nitrógeno

c. tal como se sintetiza; contenido orgánico no especificado.

### **3.3.1.2 Síntesis de la zeolita ZSM-57 (Si/Al=20)**

Para realizar la síntesis de la zeolita ZSM-57 de relación Si/Al=20 se procedió de la siguiente manera:

Se mezclaron bajo agitación continua 21.6 g de H<sub>2</sub>O, 12 g (0.03 moles) de NaOH (10%) y 0.197 g (1.02·10<sup>-3</sup> moles) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (57% pureza, reactivo de la casa comercial “Sigma-Aldrich”) se dejó agitando hasta homogeneización de la mezcla. Después se añadieron 2.604 g (6·10<sup>-3</sup> moles) de ADE (agente director de estructura) en este caso dibromuro de 1,1,1,5,5,5-hexaetil-(1,5-pentanodiamonio) y se agitó durante 5 minutos. Seguidamente, se adicionó 3.605 g de SiO<sub>2</sub> (0.06 moles, sílice fumante de la casa comercial “Aldrich”) y se dejó agitando 12 horas. La composición resultante del gel es la siguiente:

0.5 NaO : 1 SiO<sub>2</sub> : 0.017 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0.1 ADE : 40 H<sub>2</sub>O

El pH del gel obtenido después de las 12 horas agitando es de 11.6. Éste se introdujo en tres autoclaves de 35mL a 160°C durante 7 días y con agitación continua (62 rpm) sometido a presión autógena del sistema. Una vez pasado este tiempo, se filtra el sólido en unos filtros especiales de poro pequeño y se secó en una estufa a 100°C obteniéndose del primer autoclave 0.640g de muestra, del segundo 0.850g y del tercero 0.790 g. La muestra se caracterizó mediante DRX y observamos que tenemos la fase deseada, en nuestro caso zeolita ZSM-57 (MFS) (DRX en el apartado de Resultados y Discusión).

La muestra se calcinó en una mufla en atmósfera de aire con una rampa de calentamiento de 3°C·min<sup>-1</sup> hasta los 550°C donde se mantuvo la temperatura durante 8

horas. El peso de la muestra antes de la calcinación era de 0.804g y después de la calcinación se obtuvo era de 0.764 g.

La zeolita se sometió a intercambio iónico, para ello se introdujo en un matraz de fondo redondo de 50 mL de capacidad, 8mL  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2.5 M) y 0.8 g de zeolita calcinada. Se dejó calentando a  $80^\circ\text{C}$  con reflujo durante dos horas. Pasadas las dos horas se filtró el sólido y se lavó con agua desionizada, hasta que no se detectaran cloruros en las aguas de lavado mediante la prueba con  $\text{AgNO}_3$ . Finalmente, se secó en estufa a  $100^\circ\text{C}$ . La muestra se volvió a calcinar como hemos descrito anteriormente para poder hacer la caracterización mediante diferentes técnicas.

Esquema de la rampa de calcinación:

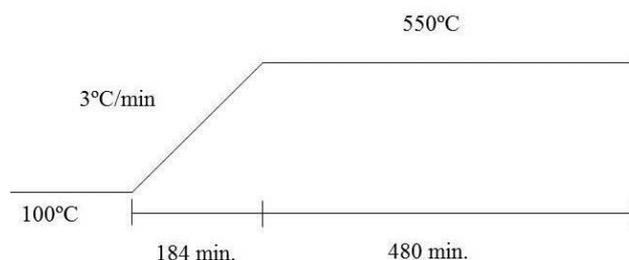


Figura 15. Rampa de calcinación ZSM-57

### 3.3.2 Zeolita SSZ-82 (SEW)

Esta zeolita se reconoce con el código SEW y su estructura está constituida por un sistema bidimensional de canales delimitados por anillos de 12 y 10 tetraedros, lo que da lugar a aperturas de poro de  $5.1 \times 8.0 \text{ \AA}$  y  $4.9 \times 5.1 \text{ \AA}$ , respectivamente. Su preparación requiere del uso de hidróxido de 1,6-bis(N-ciclohexilpirrolidinio) hexano como agente orgánico director de estructura.

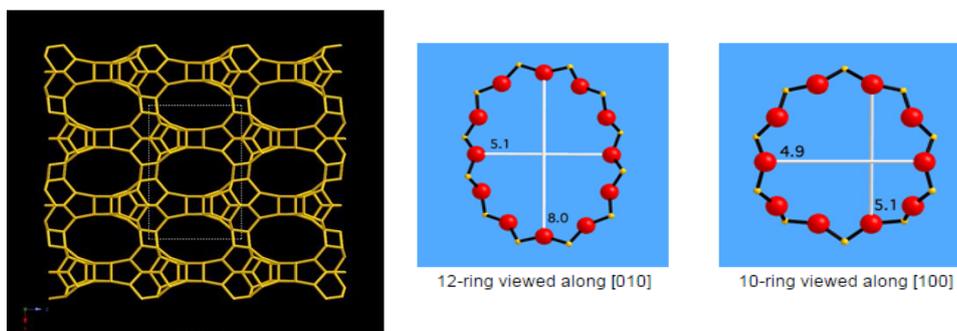


Figura 16. Estructura y diámetro de poro de la zeolita SSZ-82 (SEW)

### 3.3.2.1 Receta proporcionada por la IZA

<b>SEW</b>	<b>SSZ-82</b>	Si(98), B(2)
Contribuido por: C. M. Lew and T. M. Davis		
Verificado por:		
<u>Tipo de material:</u> $(\text{H}_2\text{O})_{15.7}[\text{Si}_{61.3}\text{B}_{4.7}\text{O}_{132}]^{\text{a}}$		
(ADE = hidróxido de 1,6-bis(N-cylohexilpirrolidinio) hexano)		
<u>Método:</u> A. W. Burton, Jr. [1]		
<u>Composición del gel:</u> 1 SiO <sub>2</sub> : 0.02 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 51 H <sub>2</sub> O : 0.1 (ADE <sup>2+</sup> )O : 0.05 Na <sub>2</sub> O		
<u>Reactivos utilizados:</u>		
-Agua desionizada		
-Sílice fumante (Cabosil M-5)		
-Tetraborato sódico (Sigma-Aldrich)		
-Hidróxido sódico (Fisher, 1N)		
- hidróxido de 1,6-bis(N-ciclohexilpirrolidinio) hexano (sintetizado en el laboratorio; 13.46 wt%; caracterizado por RMN y análisis C, H, N)		
<u>Preparación del gel:</u> (para 0.8 g de producto seco)		
(1) Combinamos 7.28 g de agua desionizada, 4.07 g ADE y 1.06 g de hidróxido sódico en un teflón de 35 mL y agitamos durante 10 minutos		
(2) Añadimos 0.05 g tetraborato sódico; agitamos durante 10 minutos.		
(3) Añadimos 0.80 g sílice fumante; mezclamos con una espátula durante 10 minutos para homogeneizar la muestra <sup>b</sup>		
<u>Cristalización:</u>		
Recipiente: Teflón en un autoclave de acero inoxidable		
Temperatura: 160° C		
Tiempo: 21 días <sup>c</sup>		
Agitación: 43 rpm (en el horno).		

#### Recuperación del sólido:

- (1) Retirar del horno y sacar el teflón del autoclave.
- (2) Filtrar (con embudo de vidrio) para recuperar el sólido
- (3) Lavar el producto con ~300 mL de agua desionizada
- (4) Deje secar al aire durante la noche con la bomba de vacío
- (5) Secar a temperatura ambiente o a 80°C
- (6) Rendimiento: 0.51 g

#### Caracterización del producto:

DRX: SEW

Análisis Elemental: 59.8 SiO<sub>2</sub> : 1 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>d</sup>

Tamaño y forma de los cristales: clusters de cristales en forma de plaquetas delgadas.<sup>e</sup>

#### Referencias

- [1] A. W. Burton Jr., U.S. Patent 7,820,141 B2 (2010).
- [2] D. Xie, L. B. McCusker, and C. Baerlocher, J. Amer. Chem. Soc. 133 (2011) 20604.

#### Notas:

- (a) calcinado igual que ref. 2
- (b) pH del gel final es 13.16
- (c) Si añadimos 5 % de siembra de SEW (respecto a SiO<sub>2</sub>), aumentamos la temperatura de síntesis a 170°C y se reduce el tiempo a 6 días.
- (d) tal como se sintetiza, contenido orgánico no especificado
- (e) El volumen de microporo de la forma sódica es 0.16 cc/g medido por adsorción de nitrógeno.

### **3.3.2.2 Síntesis de la zeolita SSZ-82**

Para realizar la síntesis de la zeolita SSZ-82 de relación Si/B ≈ 30 se procedió de la siguiente manera:

Se mezclaron bajo agitación continua 20.84 g de H<sub>2</sub>O, 2.12 g (5.3·10<sup>-3</sup> moles) de NaOH (10%) y 0.2 g (5.24·10<sup>-4</sup> moles) de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O (casa comercial Sigma Aldrich) se dejó agitando hasta homogeneización de la muestra. Después se añadieron

24.56 g ( $4.2 \cdot 10^{-5}$  moles) de ADE (agente director de estructura) en nuestro caso hidróxido de 1,6-bis(N-cylohexilpirrolidinio) hexano y se agitó durante 5 minutos. Seguidamente, se adicionó 3.2 g de  $\text{SiO}_2$  (0.053 moles, sílice fumante de la casa comercial “Sigma-Aldrich”), se dejó agitando. La composición resultante del gel es la siguiente:



El pH del gel obtenido después de las 2 horas agitando es de 13.83. El gel se introdujo en tres autoclaves de 35mL con agitación continua (62 rpm) sometido a presión autógena del sistema a  $160^\circ\text{C}$  durante 21 días el primer autoclave y 24 días los otros dos. Una vez pasado este tiempo, se filtra el sólido en unos filtros especiales de poro pequeño y se seca en estufa de  $100^\circ\text{C}$  obteniéndose del primer autoclave 0.789g de muestra, del segundo 0.782g y del tercero 1.095 g. Las muestras se caracterizaron mediante DRX y observamos que tenemos la fase deseada, en nuestro caso zeolita SSZ-82 (SEW) (DRX en el apartado de Resultados y Discusión).

La muestra se calcinó en una mufla en atmósfera de aire con una rampa de calentamiento de  $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  hasta los  $595^\circ\text{C}$  donde se mantuvo la temperatura durante 5 horas. El peso de la muestra antes de la calcinación era de 0.801g de zeolita y después de la calcinación el peso era de 0.672 g.

El esquema de la rampa de calcinación es el siguiente:

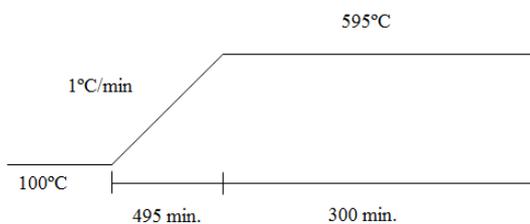


Figura 17. Rampa de calcinación zeolita SSZ-82

### 3.3.3 Zeolita ZSM-10 (MOZ)

Esta zeolita posee el código MOZ y su estructura está formada por un sistema tridimensional de canales delimitados por anillos de 12, 8 y 12 tetraedros, lo que constituye aperturas de poro de 6.8 x 7.0 Å, 3.8 x 4.8 Å y 6.8 x 6.8 Å, respectivamente. Esta zeolita requiere del uso de dihidróxido de 1,4-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano como agente orgánico director de estructura.

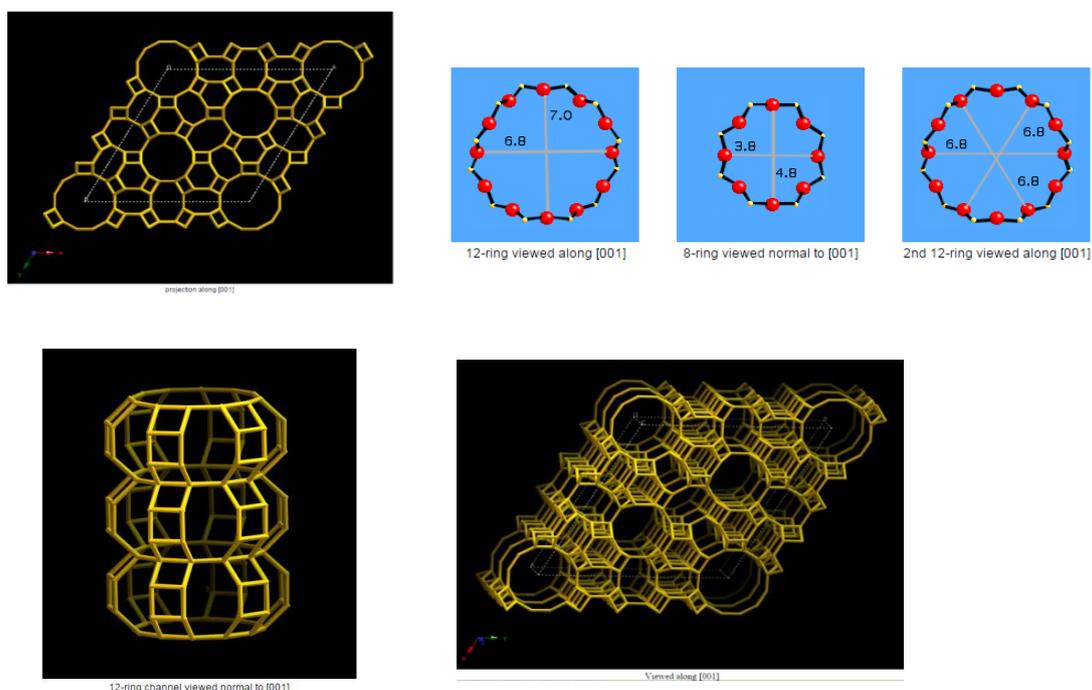


Figura 18. Estructura y diámetro de poro de la zeolita ZSM-10 (MOZ)

#### 3.3.3.1 Receta proporcionada por la IZA

MOZ	ZSM-10	Si(88), Al(12)
Contribuida por: T. M. Davis and C. M. Lew		
Verificada por:		
Tipo de material: $K_{24}Al_{24}Si_{84}O_{216} \cdot xH_2O \cdot yR$ [1]		
(ADE = hidróxido de 1,4-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano )		
Método: J.B. Higgins and K.D. Schmitt [1]		
Composición del gel : 1 SiO <sub>2</sub> : 0.068 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29 H <sub>2</sub> O : 0.6 (ADE <sup>2+</sup> )O : 0.73 KO		
<u>Reactivos utilizados:</u>		

- agua desionizada
- Sílice fumante (Cabosil M-5)
- Hidróxido de aluminio (Reheis F2000, mmol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g)
- Hidróxido potásico (Fisher, 45wt%)
- Dihidróxido de 1,4-dimetil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (Sachem, 2.2N)

Preparación del gel (para 0.42 g de producto seco):

- (1) Combinamos 4.20 g de agua desionizada, 0.91 g hidróxido de potasio, y 0.13 g hidróxido de aluminio en un teflón de 23 mL; mezclamos bien para disolver el hidróxido de aluminio.
- (2) Añadimos 0.619 g sílice fumante; mezclamos con una espátula hasta homogeneizar.
- (3) Añadimos 0.55 g ADE (en disolución); mezclamos bien con una espátula.
- (4) Tapar y dejar agitando durante 3 días a temperatura ambiente.<sup>a</sup>

Cristalización:

Recipiente: Teflón en un autoclave de acero inoxidable

Temperatura: 100° C

Tiempo: 14 días

Agitación: 43 rpm (en el horno).

Recuperación del producto:

- (1) Retirar del horno y sacar el teflón del autoclave.
- (2) Filtrar (con embudo de vidrio) para recuperar el sólido
- (3) Lavar el producto con ~300 mL de agua desionizada
- (4) Deje secar al aire durante la noche con la bomba de vacío
- (5) Secar a temperatura ambiente o a 80°C
- (6) Rendimiento: 0.42 g

Cristalización del producto:

DRX: MOZ

Análisis elemental: 7.5 SiO<sub>2</sub> : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>c</sup>

Tamaño y forma de los cristales: Agregados de cristalitas de tamaño nanométrico.

Referencia:

[1] J.B. Higgins, K.D. Schmitt, Zeolites 16 (1996) 236-244.

Notas:

(a) pH del gel antes de la cristalización es 12.7

(b) El volumen de microporo de la zeolita calcinada en forma de potasio es 0.12 cc/g medido por adsorción de nitrógeno.

(c) tal como se sintetiza, contenido orgánico no especificado

### 3.3.3.2 Síntesis de la zeolita ZSM-10

Para realizar la síntesis de la zeolita ZSM-10 de relación Si/Al=7 se procedió de la siguiente manera:

Se mezclaron en un vaso de polietileno de tapa roja agitado por un imán 10.535 g de H<sub>2</sub>O g, 8.176 (0.029 moles) de KOH (10%) y 0.4867 g ( $2.73 \cdot 10^{-3}$  moles) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (57% pureza, reactivo de la casa comercial “Sigma-Aldrich”). Se dejó agitando hasta homogeneización de la mezcla. Después, se añadieron 4.227 g ( $2.4 \cdot 10^{-3}$  moles) de ADE (agente director de estructura) en este caso dihidróxido de 1,4-dimetil-1,4-diazabicyclo [2.2.2]octano al 10% y se agitó durante 15 minutos. Seguidamente, se adicionó 2.401 g de SiO<sub>2</sub> (0.04 moles, sílice fumante de la casa comercial “Sigma-Aldrich”) y dejamos agitar con placa magnética 3 días. La composición resultante del gel es la siguiente:

0.73 KOH : 1 SiO<sub>2</sub> : 0.068 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0.06 ADE : 29 H<sub>2</sub>O

El pH del gel obtenido después de 3 días agitando es de 13.12. El gel se introdujo en dos autoclaves de 35mL a 100°C con agitación continua, en concreto 62 rpm sometido a presión autógena del sistema durante 15 días el primer autoclave y 21 días el segundo. Una vez pasado este tiempo, se filtra el sólido en unos filtros especiales de poro pequeño y se secó en estufa de 100°C obteniéndose del primer autoclave 0.531g de muestra y del segundo 0.820g. Las muestras se caracterizaron mediante DRX y observamos que tenemos la fase deseada, en nuestro caso zeolita ZSM-10 (MOZ) (DRX en el apartado de Resultados y Discusión).

La muestra se calcinó en una mufla en atmósfera de aire con una rampa de calentamiento de 3°C·min<sup>-1</sup> hasta los 550°C donde se mantuvo la temperatura durante 8 horas bajo flujo continuo de aire. El peso de la muestra antes de la calcinación era de 0.810g de zeolita y se obtuvo 0.738 g después de la calcinación.

La zeolita se sometió a intercambio iónico, para ello se introdujo en un matraz de fondo redondo de 50 mL de capacidad, 8mL NH<sub>4</sub>Cl (2.5 M) y 0.732 g de zeolita calcinada. Se dejó calentando a 80°C con reflujo 2 horas. Pasadas las dos horas se filtró

el sólido y se lavó con agua desionizada hasta ausencia de cloruros en las aguas de lavado y se secó en estufa a 100°C. La muestra se volvió a calcinar como hemos descrito anteriormente para poder hacer la caracterización mediante diferentes técnicas.

La gráfica del esquema de calcinación es la siguiente:

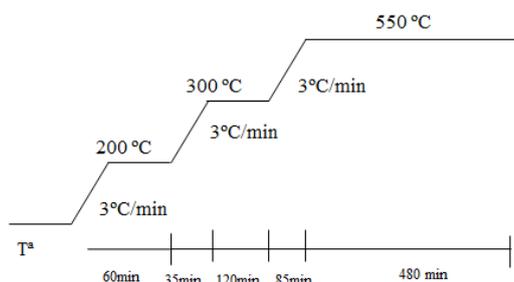


Figura 19. Rampa de calcinación zeolita ZSM-10

### 3.4 Técnicas de Caracterización

#### 3.4.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es la técnica utilizada para identificar fases cristalinas ya que cada sólido presenta un difractograma de RX característico. Siendo una de las técnicas más importantes para la caracterización de la zeolita. Ésta se basa en la difracción de rayos X por los átomos situados en los planos reticulares del cristal de tal forma que dichos planos cumplan la ley de Bragg: (Skoog, 2001)

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

siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente,  $d$  la distancia entre planos de reflexión con índices de Miller  $hkl$  y  $\theta$  el ángulo de incidencia de la radiación.

Las medidas de las muestras en polvo se realizaron en un difractómetro CUBIX PRO PANalytical y los difractogramas se analizaron con el programa “X’Pert HighScore Plus” correspondiente a la misma casa comercial que el difractómetro.

#### 3.4.2 Análisis Elemental.

La técnica de análisis elemental se utilizó para determinar el contenido de material orgánico en las muestras así como, también, la proporción C/N de los agentes directores de estructura utilizados en la síntesis. Si analizamos estos compuestos orgánicos tanto antes como después de la síntesis hidrotérmal podremos saber si ha sufrido algún tipo de degradación y, por tanto, poder explicar cualquier anomalía que se nos presente. La

técnica de análisis elemental se basa en la completa oxidación de la muestra por combustión con oxígeno a 1000 °C. (Pasto, 1981)

El equipo empleado fue un analizador EA 1108 CHNSO de Fisons Instruments usando sulfanilamida como patrón de calibrado.

### **3.4.3 Análisis Térmico**

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

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

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

### **3.4.4 Análisis Químico**

La composición química de los sólidos obtenidos se determinó mediante la técnica de espectroscopía de emisión atómica ICP (“Inductively Coupled Plasma”). Esta técnica se basa en la emisión de radiación de un elemento al producirse la relajación desde un estado excitado al estado fundamental inducido por la fuente de plasma. La radiación emitida es característica de cada elemento y proporcional a su concentración en la muestra, por lo que es posible realizar una determinación cuantitativa mediante la ley de Lambert-Beer. (Fifield. F.W., Haines P.J., 2000)

La determinación de la composición química de las muestras se realizó disgregándola cada una de ellas en 50 mL de disolución, la cual contenía 1 mL de 1 HF : 1 HNO<sub>3</sub> : 3 HCl concentrados. Una vez disgregadas las partículas se determinó la composición mediante espectroscopía ICP con un espectrofotómetro de emisión de plasma acoplado Varian 715-ES. En concreto, los elementos analizados han sido Si, Al, Na, K y B.

### **3.4.5 Resonancia Magnética Nuclear**

La técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) proporciona información sobre la naturaleza química de las especies. Se basa en la interacción entre el campo magnético nuclear y el campo magnético aplicado. La técnica permite estudiar las distintas formas químicas que presenta un tipo de átomo específico. La sensibilidad y la información obtenida del espectro dependerán tanto del equipo como de las propiedades

del núcleo que se estudie. Las propiedades del núcleo que pueden afectar a la técnica son muy variadas.

La información de un espectro de RMN consta de desplazamientos químicos (desplazamiento relativo frente a una referencia, que es independiente del campo) y de constantes de acoplamiento. Para el análisis de zeolitas los núcleos más estudiados son los siguientes:  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{69,71}\text{Ga}$ ,  $^{11}\text{B}$  y  $^{129}\text{Xe}$ . En nuestro caso, se han analizado  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{11}\text{B}$ .

- >  $^{13}\text{C}$ -RMN,  $^1\text{H}$ -RMN: Esta técnica se utilizó para caracterizar los agentes directores de estructuras orgánicas sintetizados, se analiza la presencia de H y C y sus entornos y poder establecer la configuración más probable de las moléculas. Las medidas se realizaron en un equipo Bruker 300Ultrashield, disolviendo previamente los agentes directores de estructura en un disolvente como agua deuterada o cloroformo deuterado.
- >  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ : Para analizar este átomo necesitamos la técnica de RMN de ángulo mágico que se utiliza para medir elementos en sólidos colocando la muestra en un rotor con un ángulo especial con respecto a la vertical, el ángulo es de  $54^\circ 44'$  y se conoce como ángulo mágico. De este modo, se eliminan algunas interacciones que hacen que las señales se ensanchen. Las medidas se realizaron en un equipo Bruker AV400.

A partir del espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$  se determina la existencia de Al coordinado octaédricamente en la zeolita por la presencia de una línea cercana a 0 ppm, que se asigna a un Al extra-red. El Al en coordinación tetraédrica aparece alrededor de 50-60 ppm de desplazamiento químico. En el espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  también podemos determinar los distintos entornos del Si ya que existe una correlación entre el desplazamiento químico de  $^{29}\text{Si}$  y el número y tipo de átomos que estén coordinados tetraédricamente a un átomo de Si a través de átomos de O puente. Mediante esta correlación, es posible distinguir especies de Si (nAl), siendo n el número de átomos de Al en la segunda esfera de coordinación del átomo de Si considerado y puede variar entre 0 y 4. Además, se puede obtener información sobre los ángulos Si-O-T y sobre las longitudes de enlace Si-O a partir de la posición de las bandas del espectro de  $^{29}\text{Si}$ .

- >  $^{11}\text{B}$ : El boro tiene dos isótopos:  $^{11}\text{B}$  tiene un spin  $I = 3/2$  con una abundancia natural de 80,42 %, mientras  $^{10}\text{B}$  tiene un spin  $I = 3$  con una abundancia natural de 19,58 %. El uso de la técnica de alta resolución  $^{11}\text{B}$ -RMN de estado sólido es eficiente en la investigación de los cambios de estructurales alrededor de los sitios de boro mediante el aprovechamiento de cuadrupolo eléctrico del elemento. Actualmente ( $I = 2/3$ ). (Engelhardt, G.; Michel, D., 1987). El  $\text{B}(\text{OSi}^-)_3$  es el tipo de geometría trigonal que hace que la constante de acoplamiento cuadrupolar ( $C_{\text{qcc}}$ ) sea tan alto como 2.6 MHz, que es lo suficientemente grande como para producir segundo cuadrupolo ampliando bajo la condición de un

ángulo mágico (MAS). La forma de la línea anisotrópica es fácilmente distinguible entre los sitios de boro tetraédricamente coordinados. (Son-Jong Hwang, Cong-Yan Chen, and Stacey I. Zones, 2004)

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

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

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

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

El área y volumen de microporo se pueden calcular a partir de los datos de adsorción de nitrógeno, utilizando el procedimiento desarrollado por de Boer conocido como “t-plot”. El estudio de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> se realiza sobre las muestras calcinadas. Antes de adsorber el N<sub>2</sub> la muestra, previamente pastillada y tamizada para obtener un tamaño de partícula comprendido entre 0.2-0.4 mm, se pretrata a 400°C y vacío durante toda una noche, dejándose enfriar posteriormente a temperatura ambiente para determinar exactamente el peso de muestra sobre el que se ha llevado a cabo la adsorción de N<sub>2</sub>. Por tanto, el cálculo de volumen de microporo se realiza por el método “t-plot” y las medidas se realizaron en un equipo ASAP 2000 de Micromeritics.

Por otro lado, a partir de la isoterma de adsorción de Ar, realizada a la temperatura del argón líquido (87K), se obtuvo el volumen, distribución y tamaño de poro en el rango del microporo. Las medidas se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2000.

#### **3.4.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se emplea para determinar la forma y tamaño de los cristales. Se puede utilizar para determinar impurezas o distintas fases (Fierro, 1990). Las fotografías se realizaron en un microscopio JEOL6300 provisto de un sistema de microanálisis por energía dispersiva OXFORD INSTRUMENTS LINK-ISIS. El método de preparación consiste en dispersar la muestra sobre cinta adhesiva de doble cara adherida al portamuestras, para asegurar un fino recubrimiento, y

posteriormente metalizar la superficie con una fina capa de oro para el examen morfológico.

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (SEM) se basa en un haz de electrones focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas (J. I. Golstein, D. E. Nenbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin, 1981) que, al interactuar con la muestra, dan lugar a una serie de fenómenos como son la producción de electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, etc. La señal de los electrones secundarios y retrodispersados permite visualizar una imagen directa de la zona enfocada, con una resolución de unos 5-15 nm.

## 4 Resultados y discusión

### 4.1 Zeolita ZSM-57

Se han preparado diferentes geles para la obtención de la zeolita ZSM-57 utilizando dibromuro de 1,1,1,5,5,5-hexaetil-(1,5-pentanodiamonio) como ADE y variando la casa comercial de la fuente de aluminio. En la primera síntesis se utilizó  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Wako), siguiendo el proceso descrito en la parte experimental cambiando únicamente el  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . El resultado obtenido no fue exitoso ya que el producto obtenido fue analcima (ANA). Hay que resaltar que el pH resultante del gel era de 13.42 este valor de pH es muy elevado, pudiendo ser éste y el reactivo  $\text{Al}(\text{OH})_3$  los motivos por los que no se obtuvo la fase deseada.

- **Difracción de rayos X:** la difracción de rayos X para esta zeolita se muestra en la siguiente figura:

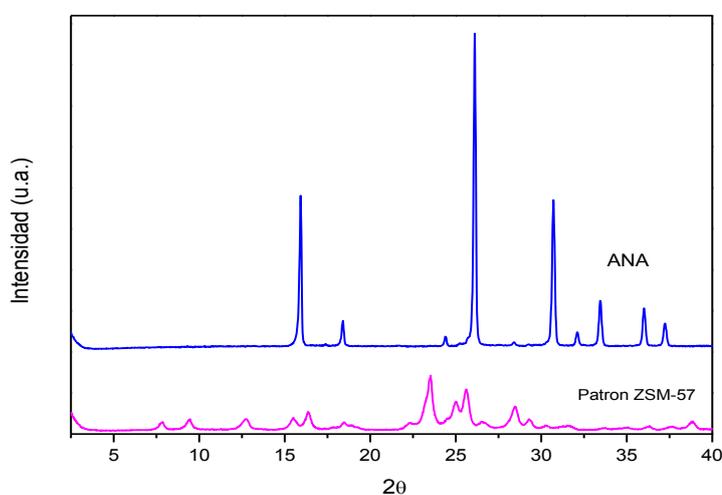


Figura 20. DRX de la estructura ANA

En la parte baja de la figura se observa que el patrón característico de la zeolita ZSM-57 no coincide con el DRX de la muestra obtenida que, como se ha mencionado anteriormente, es analcima (ANA).

Por lo que la síntesis exitosa es la que se ha explicado en la parte experimental en la que se ha empleado  $\text{Al}(\text{OH})_3$  de Aldrich como fuente de Al. A continuación, se va a explicar toda la caracterización que se ha realizado en esta zeolita (ZSM-57).

- **Difracción de Rayos X:** Se puede comparar en la figura 21 el patrón característico de la zeolita ZSM-57 con la zeolita obtenida mediante nuestra síntesis, se observa que nuestro sólido sí que corresponde a la fase MFS, esto es, la zeolita ZSM-57.

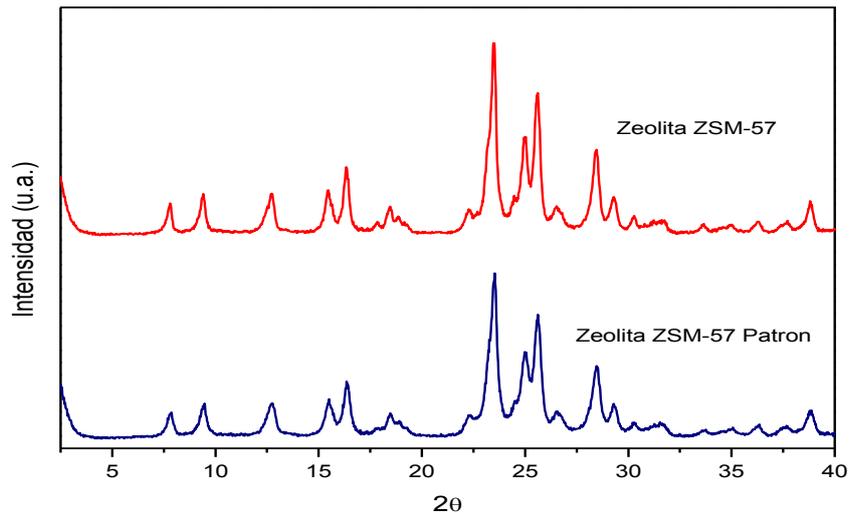


Figura 21. DRX de la estructura ZSM-57 (MFS) sintetizada comparándola con su patrón.

- **Estabilidad Térmica:** Para eliminar el compuesto orgánico del material se procedió a su calcinación (ver sección 3.3.1.). Con este proceso se pudo eliminar todo el agente director de estructura, tal como se puede comprobar mediante los diagramas de análisis térmico (TG y DTG) de la figura 22. Los dos espectros corresponden a la muestra ZSM-57 sin calcinar. La información que obtenemos del DTG es que el proceso de calcinación es exotérmico, pudiéndose asignar la primera señal sobre 400-550°C y otra sobre 600°C a la combustión del material orgánico. La pérdida de agua no se aprecia en el gráfico. En el TG podemos observar que la pérdida de peso total es aproximadamente un 14%.

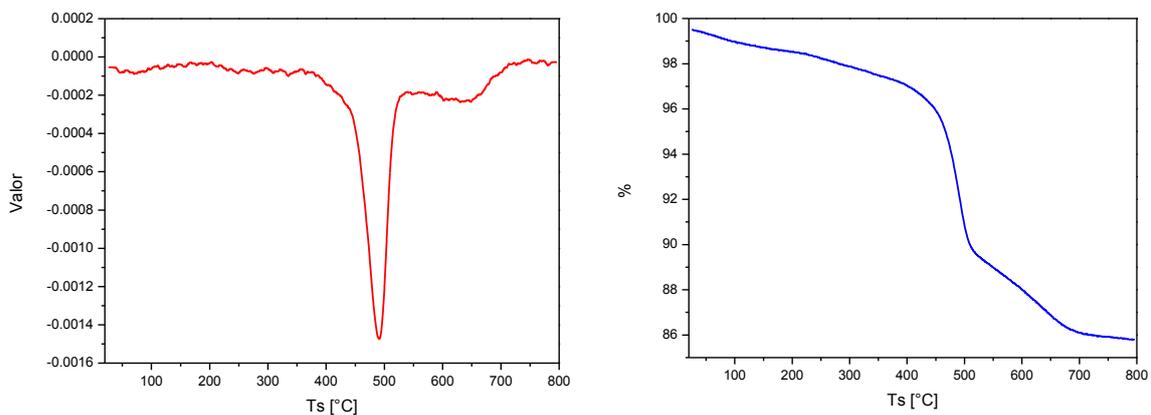


Figura 22. DTG y TG de la zeolita ZSM-57

En la figura que sigue se muestran los DRX de la zeolita ZSM-57 y el DRX después de la calcinación, donde se observa que algunos picos de la zeolita calcinada muestran mayor intensidad. Los dos materiales presentan un patrón de difracción de RX igual al patrón de difracción de RX que se adjuntó en la receta de la IZA (Figura 24)

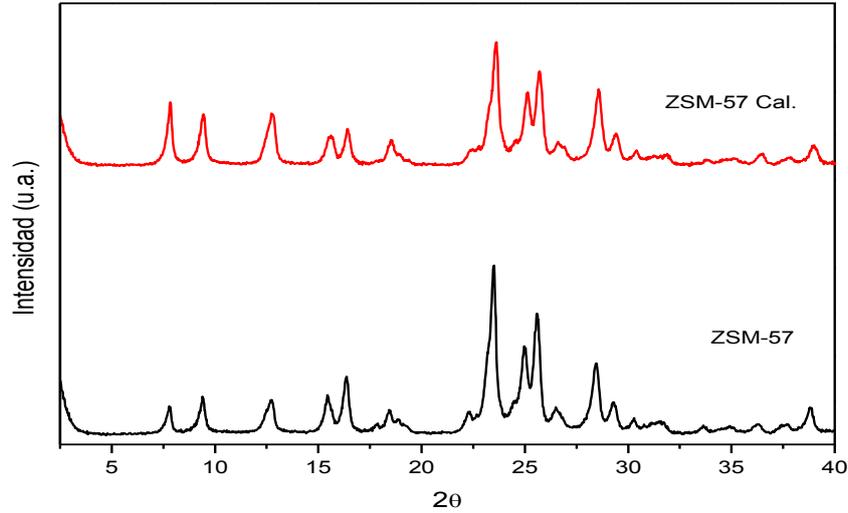


Figura 23. DRX de la zeolita ZSM-57 sin calcinar y ZSM-57 calcinada.

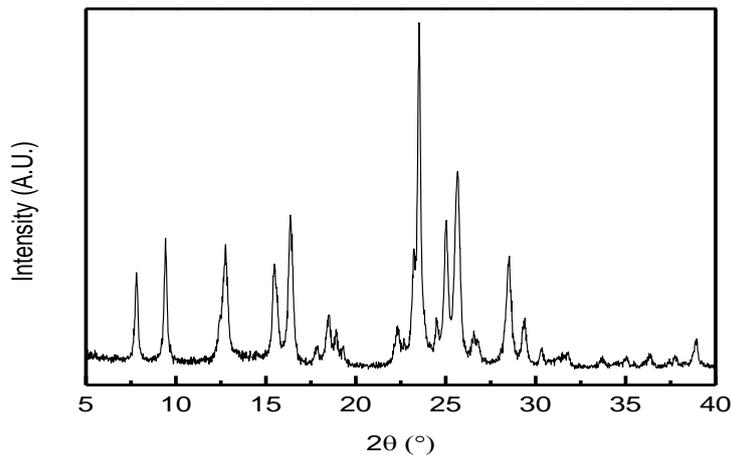


Figura 24. DRX de la zeolita ZSM-57 (MFS) de la receta de la IZA

- **Análisis químico:** En la tabla 1 se presentan las relaciones del Si y Na con el Al para el sólido obtenido sin calcinar.

	Si/Al (gel)	Na/Al (gel)	Si/Al (sólido)	Na/Al (sólido)	Si /Al (interc.)	Na/Al (interc.)
ZSM-57	30	2	16	0.001	16	0

Tabla 1. Relaciones Si/Al y Na/Al de la zeolita ZSM-57

Se puede observar que la relación Si/Al disminuye en el sólido con respecto al gel lo que es indicativo que el grado de incorporación del aluminio es mayor que el del silicio. Se ha indicado el análisis químico después del intercambio, se puede observar que se ha realizado completamente ya que la relación Na/Al= 0.

- **Análisis elemental.** El análisis elemental de la zeolita sin calcinar da información acerca de si la molécula orgánica se encuentra intacta en la porosidad zeolítica. La relación C/N obtenida se muestra en la siguiente tabla y el valor obtenido (9.64) confirma que la molécula orgánica es estable durante el proceso de síntesis. También se ha indicado en la tabla, el porcentaje de peso que se pierde durante el análisis TG.

	C/N	C/N teórico	TG
ZSM-57	9.64	9.3	-14%

Tabla 2. Relación C/N y TG de la zeolita ZSM-57

- **Propiedades Texturales:** En la tabla 3 se muestra el valor de área de la zeolita ZSM-57 de la bibliografía (Song-Ho Lee, Dong-Koo Lee, Chae-Ho Shin, Woon Chang Paik, y Won Mook Lee, 2000) comparándolo con el valor obtenido para la zeolita sintetizada en este trabajo, a partir de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub>. Tal como se puede observar se obtiene un valor similar al de la bibliografía.

	ZSM-57 bibliografía	ZSM-57 sintetizada
Àrea BET (m <sup>2</sup> /g)	343	364

Tabla 3. Comparación del valor del área entre el valor bibliográfico y la sintetizada en el laboratorio.

En la siguiente tabla se comparan los valores de las propiedades texturales de la zeolita calcinada (ZSM-57C) y la zeolita sometida a calcinación, intercambio iónico y calcinación para obtener su forma ácida (ZSM-57 CiC):

	ZSM-57 C	ZSM-57 CiC
Àrea BET (m <sup>2</sup> /g)	364	366
t-plot área microporo (m <sup>2</sup> /g)	303	305
t-plot área superficial externa (m <sup>2</sup> /g)	60	60
t-plot volumen microporo (cm <sup>3</sup> /g)	0.148	0.149

Tabla 4. Valores de caracterización textural de la zeolita ZSM-57 calcinada y la ZSM-57 calcinada, intercambiada y calcinada.

Se puede observar que los valores no varían mucho entre ambos materiales, lo que indica que el intercambio y la calcinación no han afectado a la estructura de la zeolita.

En la figura 25 se presenta la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> de la muestra de zeolita ZSM-57 calcinada. I en la figura 26 se presenta la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> de la misma zeolita calcinada, intercambiada y calcinada por segunda vez. Se puede observar que las dos isotermas son iguales lo que indica que el intercambio y la segunda

calcinación no afectan a la estabilidad del material final como se ha mencionada anteriormente. Las dos isothermas son de tipo I, este tipo de isoterma se caracteriza por el hecho de que toda la adsorción ocurre a presiones relativas bajas entre 0 y 0.2 mostrando un gran aumento en la cantidad de gas adsorbido ( $100 \text{ cm}^3/\text{g STP}$ ) al principio de la isoterma y posteriormente un gran rango de presiones relativas, en concreto de 0.2 a 0.8 en el que no se produce adsorción. A partir de presiones elevadas, 0.8, se produce un aumento del gas adsorbido hasta  $400 \text{ cm}^3/\text{g STP}$ .

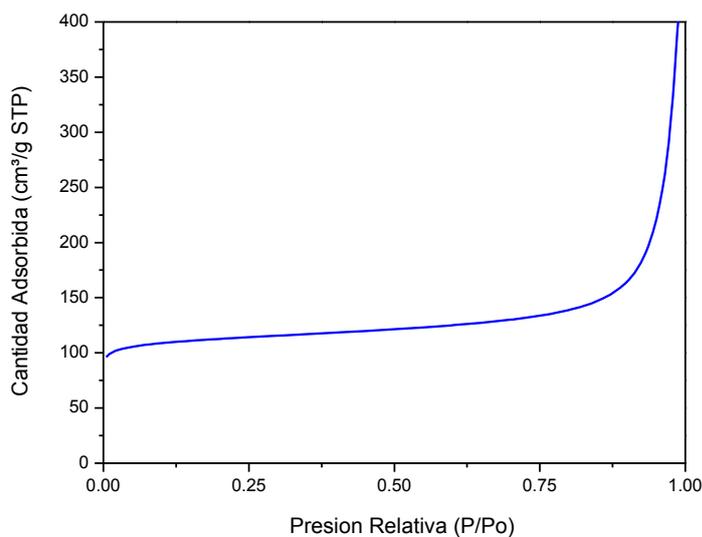


Figura 25. Isotherma de adsorción de  $N_2$  de la zeolita ZSM-57 calcinada

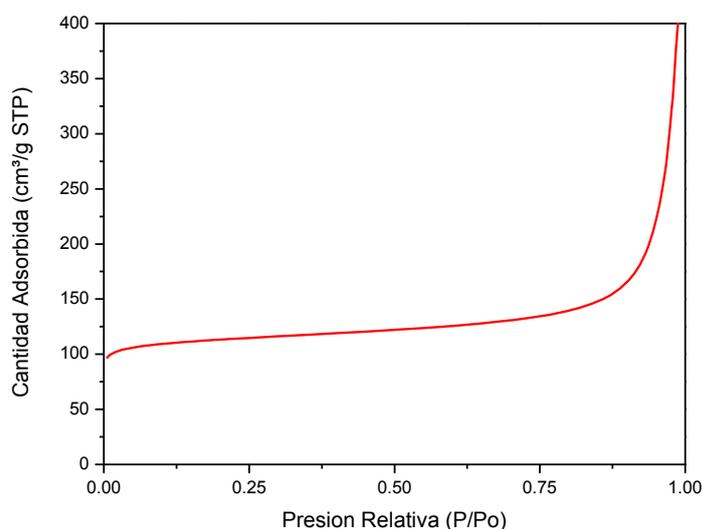


Figura 26. Isotherma de adsorción de  $N_2$  de la zeolita ZSM-57 Calcificada, intercambiada y calcificada.

- **Estabilidad del aluminio:** Utilizando la técnica de RMN de aluminio se ha determinado el estado de coordinación del Al en la zeolita ZSM-57 antes y después de la calcinación. Los resultados mostrados en la figura indican que todo el aluminio se incorpora en la red silícea de forma tetraédrica, pues se observa la aparición de una banda muy intensa a 50 ppm aproximadamente. Pero, tras la calcinación, aproximadamente un 10% del aluminio está en posiciones octaédricas, esto es, fuera de la red de la zeolita.

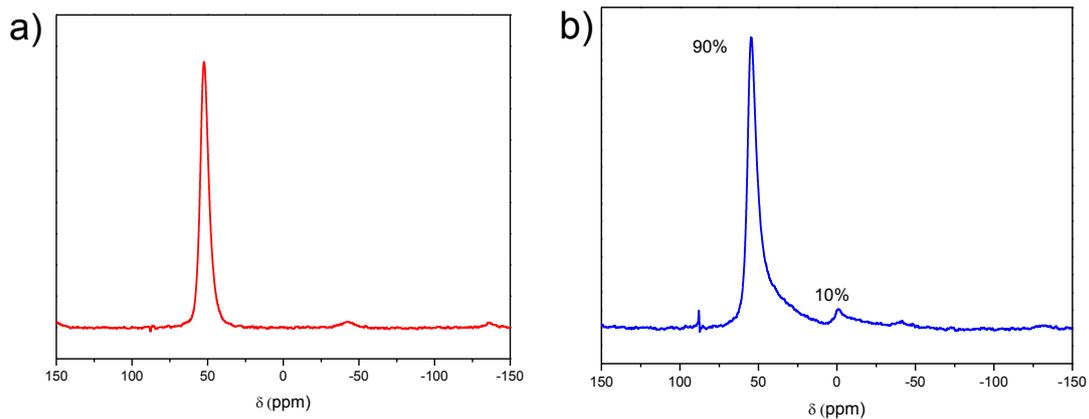


Figura 27. Espectros Al-MAS-RMN.

- **Caracterización morfológica:** Para ello se recurrió a la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). En las imágenes se muestran las fotografías realizadas a la zeolita ZSM-57. Se puede observar que los cristales tienen apariencia laminar situándose unos encima de otros de manera desordenada.

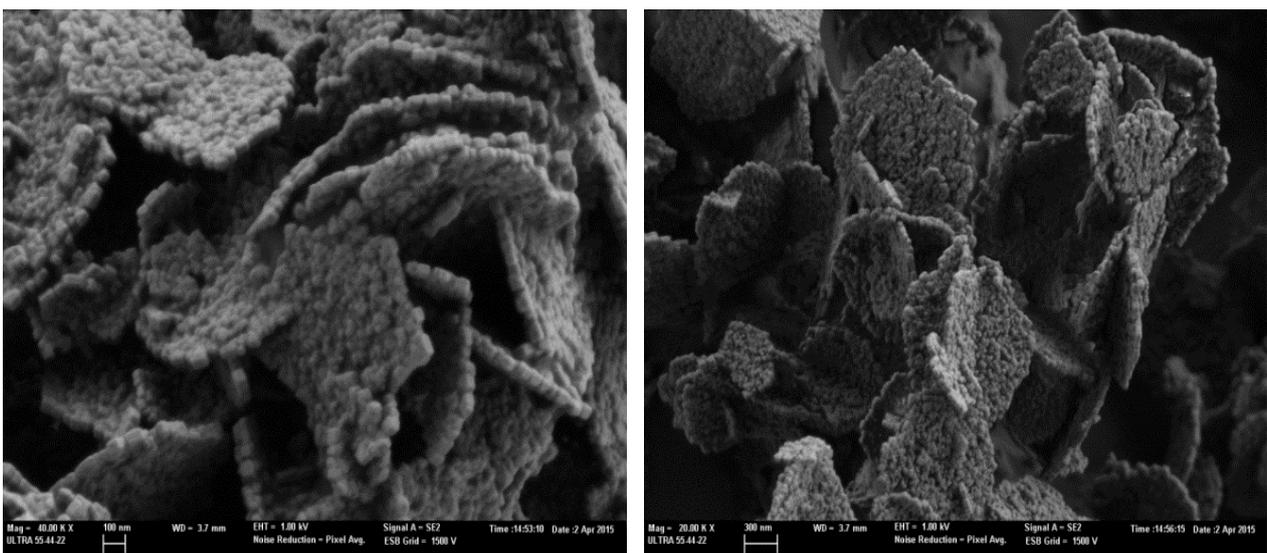


Figura 28. Fotografía SEM de la zeolita ZSM-57 (MFS)

## 4.2 Zeolita SSZ-82

La zeolita SSZ-82 (SEW) se sintetizó utilizando hidróxido de 1,6-bis(N-cylohexilpirrolidinio) hexano como agente director de estructura (ADE) tal como se indicó en el apartado 5.3.2. Esta zeolita necesita boro en su estructura para formarse. El pH del gel de síntesis fue de 13.83 y aunque este valor de pH es muy elevado, después de 21 días de cristalización a 160°C y agitación se obtiene la fase deseada, en este caso SEW.

- **Difracción de rayos X:** En la figura 29 se representan los difractogramas de la zeolita SSZ-82 comparándola con su patrón:

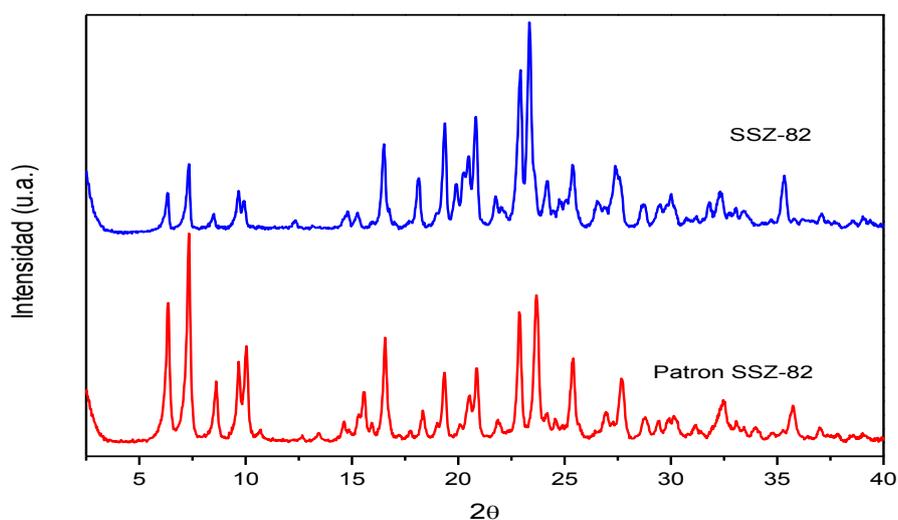


Figura 29. DRX del patrón de la fase SEW (SSZ-82) y de la muestra sintetizada

Comparando este difractograma con el de la receta proporcionada por la IZA (Figura 30), podemos ver que los picos característicos de esta zeolita aparecen y se puede concluir que la síntesis de la zeolita ha sido exitosa.

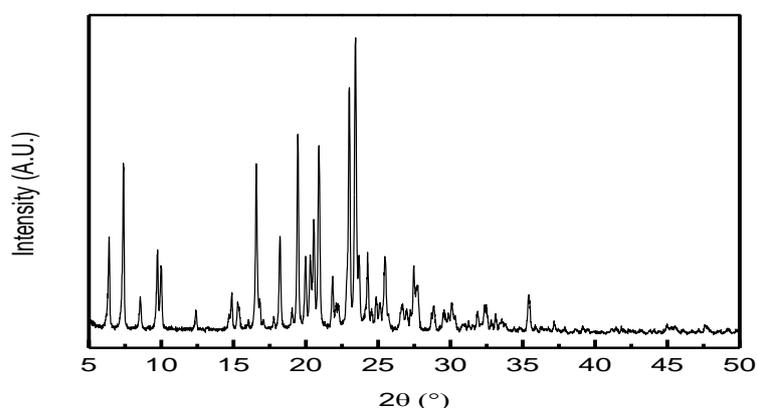


Figura 30. Difractograma de rayos X de la zeolita SSZ-82 proporcionado en la receta de la IZA.

- **Estabilidad térmica:** Para conocer la temperatura a la que se descompone y poder eliminar todo el material orgánico de la zeolita se realizó un TG y DTA. En el diagrama DTA solo se observa una banda grande sobre los 350 – 450 °C y una más pequeña sobre 550-650°C estas bandas corresponden a la eliminación de todo el material orgánico de la estructura. Es una reacción exotérmica y no tiene una pérdida de agua sobre los 100°C. En el diagrama TG se puede decir que la pérdida de materia es del 20%.

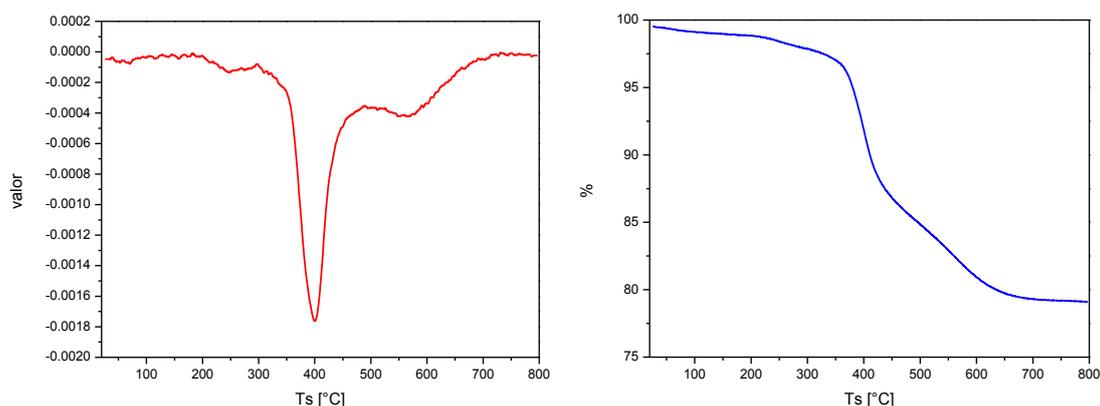


Figura 31. DTG y TG de la zeolita SSZ-82

Después de la calcinación, tal como se indicó en el apartado 3.3.2.2, se obtuvo el siguiente difractograma de rayos X. Tal como se puede observar, tras la calcinación en una mufla en atmósfera de aire con una rampa de calentamiento de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta una temperatura de  $595^{\circ}\text{C}$  que se mantuvo durante 5 horas, se conserva la estructura cristalina de la zeolita. Además, se aprecian unos picos más definidos y más intensos.

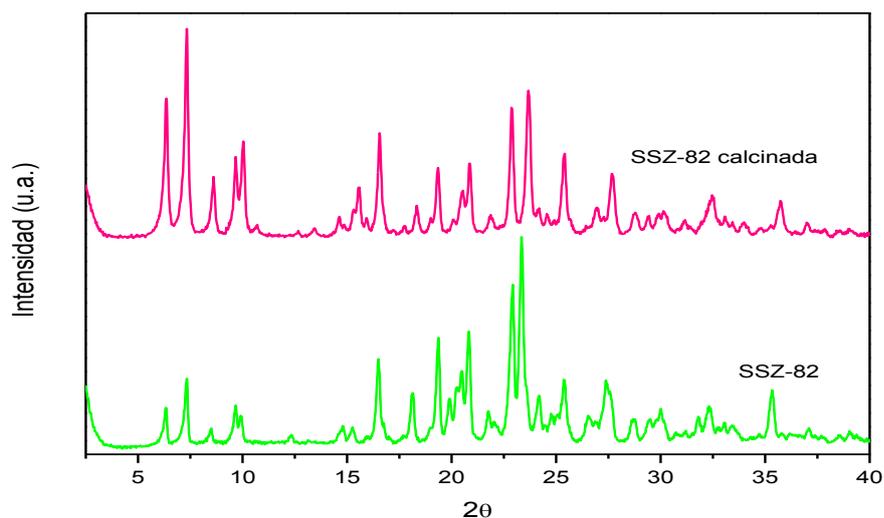


Figura 32. Comparación de la zeolita SSZ-82 calcinada y sin calcinar.

- **Análisis Químico:** En la tabla 5 se muestran las composiciones químicas del gel de síntesis de la zeolita y del sólido obtenido después de la cristalización.

	Si/B (gel)	Na/B (gel)	Si/B (sólido)	Na/B (sólido)
SSZ-82	30	0.2	30	0.181

Tabla 5. Relaciones Si/B y Na/B de la zeolita SSZ-82

Se puede observar que la relación Si/B coincide entre el gel de síntesis y el sólido, en cambio, se aprecia un ligero descenso entre la relación Na/B del gel y Na/B del sólido.

-**Análisis elemental:** por lo que respecta a la estabilidad del agente director de estructura se ha observado que éste es estable en las condiciones de síntesis estudiadas. Esto se puede comprobar en la siguiente tabla, donde se muestra que la relación C/N de la zeolita coincide con la del ADE puro. La pérdida de peso que sufre la zeolita en el análisis TG también se presenta en la tabla.

	C/N	C/N teórico	TG
SSZ-82	14.217	14	-20

Tabla 6. Relación C/N y valor de TG de la zeolita SSZ-82

- **Propiedades texturales:** En la tabla 7 se ha expuesto los valores de área y volumen de microporo de la zeolita SSZ-82 sintetizada, obtenidas a partir de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub>. En este caso no se ha podido comparar con el valor bibliográfico porque no se ha encontrado en la bibliografía.

	SSZ-82 calcinada
Àrea BET (m <sup>2</sup> /g)	438
t-plot área microporo (m <sup>2</sup> /g)	420
t-plot área superficial externa (m <sup>2</sup> /g)	17
t-plot volumen microporo (cm <sup>3</sup> /g)	0.206

Tabla 7. Característica texturales de la zeolita SSZ-82 calcinada

En la figura 33 se presenta la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> de la muestra de zeolita SSZ-82 calcinada. Se puede observar que la gráfica presenta una isoterma de tipo I, este tipo de isoterma se caracteriza por el hecho de que toda la adsorción ocurre a presiones relativas bajas, mostrando un gran aumento en la cantidad de gas adsorbido al principio de la isoterma, y posteriormente un gran rango de presiones relativas en el que no se produce adsorción, en concreto de 0 a 0.1 de presión relativa se produce la adsorción hasta 125 cm<sup>3</sup>/g STP. De 0.2 a 0.8 la cantidad adsorbida es muy pequeña, elevándose a presiones elevadas hasta 200 cm<sup>3</sup>/g STP. En la gráfica se observa que el

volumen de microporo de esta zeolita es mayor que el de la zeolita ZSM-57 del apartado anterior ya que la cantidad adsorbida a presiones baja es más elevada, lo que también se puede ver en la tabla de valores de las características texturales.

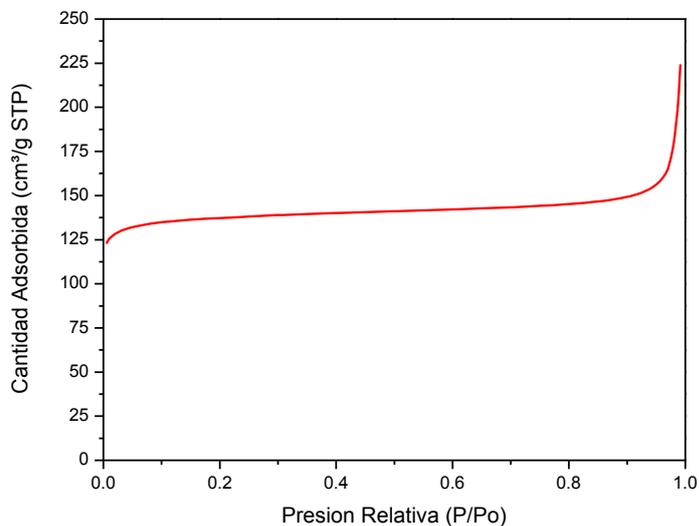


Figura 33. Isotherma de adsorción de  $N_2$  de la zeolita SSZ-82

- **Estabilidad del boro:** Seguidamente se muestra el RMN de B de esta zeolita, cabe destacar que esta zeolita se sintetiza sin presencia de Al. Se observa una señal ancha característica del B en coordinación trigonal ( $\delta = 10, -5$ ). No se observa ninguna señal de B extra-red sobre 20 ppm, indicativo que todo el B está en la estructura zeolítica.

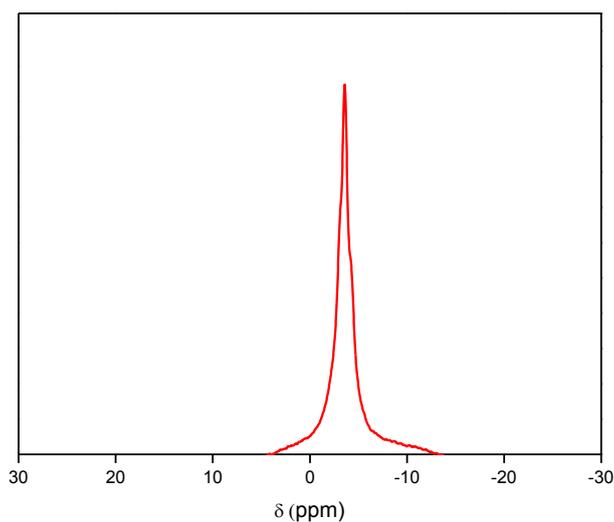


Figura 34. RMN de B de la zeolita SSZ-82

- **Caracterización morfológica:** Gracias al empleo de SEM se pudo ver la morfología de las partículas del material. Se observa que la zeolita cristaliza como agregados laminares desordenados.

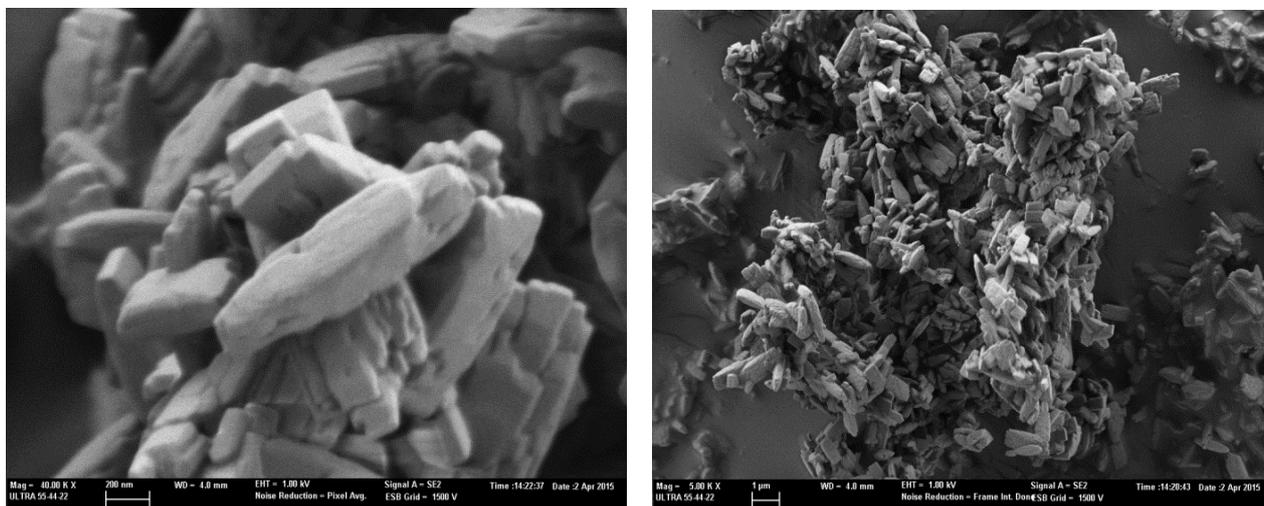


Figura 35. Fotografía SEM de la zeolita SSZ-82 (SEW)

### 4.3 Zeolita ZSM-10

Para la síntesis de esta zeolita se prepararon varios geles variando la fuente de alúmina y las condiciones de agitación. A continuación se explicará cada síntesis realizada hasta obtener la zeolita deseada.

1ª Síntesis de la zeolita ZSM-10: Esta zeolita se sintetizó de la siguiente forma:

Se mezcló una disolución acuosa de KOH (10%),  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (reactivo de la casa comercial “Wako”). Se dejó agitando hasta homogeneización de la mezcla. Después, se añadió el dihidróxido de 1,4-dimetil-1,4-diazabicyclo [2.2.2]octano. Se adicionó el  $\text{SiO}_2$  (sílice fumante de la casa comercial “Sigma-Aldrich”) y se dejó agitando con un motor durante 3 días a temperatura ambiente tapando el vaso con parafilm para evitar la evaporación del gel. La composición resultante es la siguiente:



El pH del gel obtenido después de 3 días agitando es de 13.73. El gel se introdujo en tres autoclaves de 35mL a 100°C con agitación continua, en concreto 62 rpm sometido a presión autógena del sistema durante 14 días el primer y el tercer autoclave y 25 días el segundo. Una vez pasado este tiempo, se filtra el sólido, se lava y se seca a 100°C y la muestra se caracterizaron mediante DRX y observando que no se obtiene la fase deseada.

-Los difractogramas de rayos X de las muestras de los tres autoclaves en comparación a la fase MOZ (ZSM-10), se muestran en la siguiente figura. Tal como se puede observar, en los tres autoclaves se obtiene la misma fase, en concreto, es la fase MER (merlinoíta) que no coincide con la fase deseada.

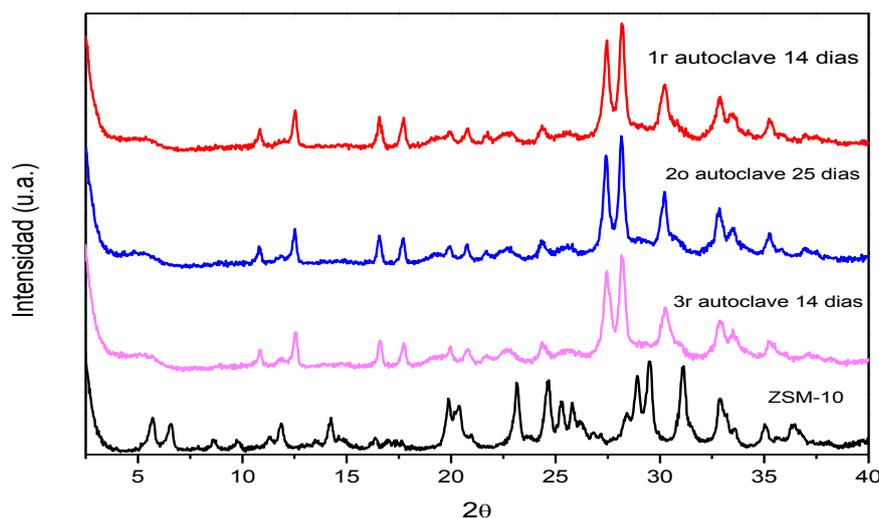


Figura 36. DRX de las muestras para compararlo con el DRX del patrón

**2ª Síntesis:** En vista de que no se obtuvo la fase buscada, se procedió a cambiar el reactivo fuente de Al por otro de otra casa comercial, ya que existía experiencia previa en el grupo que indicaba que esto puede afectar en gran medida a la zeolita obtenida. Así, se llevó a cabo la misma síntesis empleando en este caso  $\text{Al}(\text{OH})_3$  de la casa comercial Sigma-Aldrich cambiando en dos de los autoclaves la temperatura de cristalización tal como no indica la bibliografía (John B. Higgins, Kirk D. Schmitt, 1996).

El pH del gel obtenido después de 3 días agitando es de 12.52 y se separó en dos tratamientos que son los siguientes:

- Dos autoclaves se dejaron a  $100^\circ\text{C}$  en agitación continua durante 24 días. El difractograma de RX de la muestra obtenida que llamaremos muestra 1 indica la presencia de un material amorfo, pero parece que se aprecie la aparición de picos anchos y poco intensos que pertenecen a la zeolita ZSM-10.

- Dos autoclaves se dejaron a  $140^\circ\text{C}$  en agitación continua durante 4 días el primer autoclave y 7 días el segundo autoclave, la misma temperatura y días de la síntesis descrita en la bibliografía (John B. Higgins, Kirk D. Schmitt, 1996). Se obtuvo en el primer autoclave la fase ERI que se llamará muestra 2, y en el segundo autoclave una mezcla de fases que se nombrará muestra 3.

A continuación se muestran los DRX de las muestras:

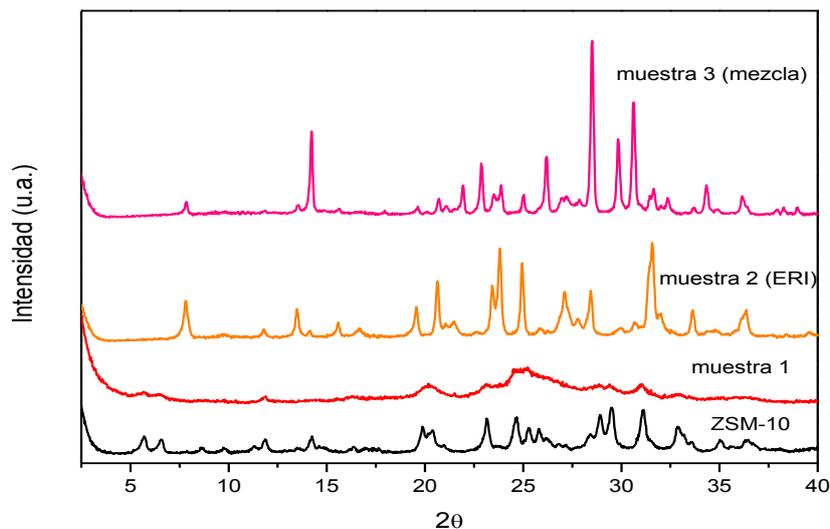


Figura 37. DRX de las muestras de la síntesis 2 y DRX del patrón de ZSM-10.

3ª Síntesis de la zeolita ZSM-10: debido a los malos resultados obtenidos anteriormente se buscó en bibliografía alguna receta alternativa (John B. Higgins, Kirk D. Schmitt, 1996) y se siguió la síntesis de la siguiente forma:

Primero se disolvió aluminio metálico en una disolución acuosa de KOH (1 día) y después se adicionó el dihidróxido de 1,4-dimetil-1,4-diazabicyclo [2.2.2]octano. Seguidamente, se adicionó SiO<sub>2</sub> (sílice fumante de la casa comercial “Sigma-Aldrich”) y dejamos agitar con varilla de palas 3 días tapando el vaso con parafilm para evitar evaporaciones del gel. La composición resultante del gel es la siguiente:



El pH del gel obtenido después de 3 días agitando es de 12.20. El gel se introdujo en dos autoclaves de 35mL a 140°C con agitación continua, en concreto 62 rpm sometido a presión autógena del sistema durante 4 días el primer autoclave y 7 días el segundo. Una vez pasado este tiempo, se filtra el sólido, se lava y se seca a 100°C. Debemos destacar que en esta síntesis se ha cambiado la fuente de Al empleándose aluminio metálico, además de la temperatura de cristalización y del tiempo. Las muestras se caracterizaron mediante DRX y observamos que no tenemos la fase deseada, obteniéndose de nuevo MER.

- Difractograma de rayos X de las muestras obtenidas en esta síntesis:

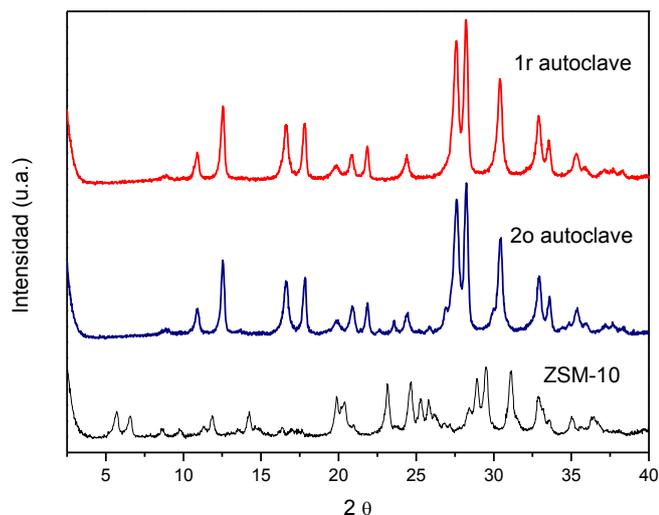


Figura 38. DRX de los sólidos de los autoclaves en comparación con el DRX de la ZSM-10

4ª Síntesis de la zeolita ZSM-10: En las síntesis anteriores se ha cambiado la fuente de aluminio y el tiempo y temperatura del gel de síntesis pero en ningún caso se obtuvo la zeolita deseada por lo que se pensó que podría ser que el envejecimiento y la agitación del gel de síntesis afecte a la formación de la zeolita ZSM-10. Por ello se volvió a realizar la primera síntesis correspondiente a la receta proporcionada y se prestó especial atención al periodo de envejecimiento de 3 días con agitación que tiene lugar antes de la cristalización. Así, se llevaron a cabo los siguientes tratamientos previos a la cristalización a 100°C durante 14 días

- Vaso de polietileno de tapa roja con agitación con un imán en placa magnética durante 3 días. (síntesis a)
- Gel mezclado directo en el teflón agitado con un imán pequeño en placa magnética durante 3 días. (síntesis b)
- Gel mezclado directo en el teflón sin agitación durante 3 días. (síntesis c)
- Gel en vaso de precipitados de polietileno agitado por una varilla de palas durante 3 horas. (síntesis d)

La composición del gel fue la siguiente:



De las síntesis realizadas salieron exitosas todas menos la síntesis b, lo que puede ser debido a que la agitación magnética dentro del teflón no era lo suficientemente fuerte para obtener una mezcla buena del gel. En la siguiente figura se muestran los difractogramas de las cuatro síntesis comparándolas en la zeolita ZSM-10 patrón. Se observa que para la síntesis a, c y d los picos coinciden todos con el DRX de la zeolita patrón, confirmando que se ha sintetizado con éxito la zeolita ZSM-10.

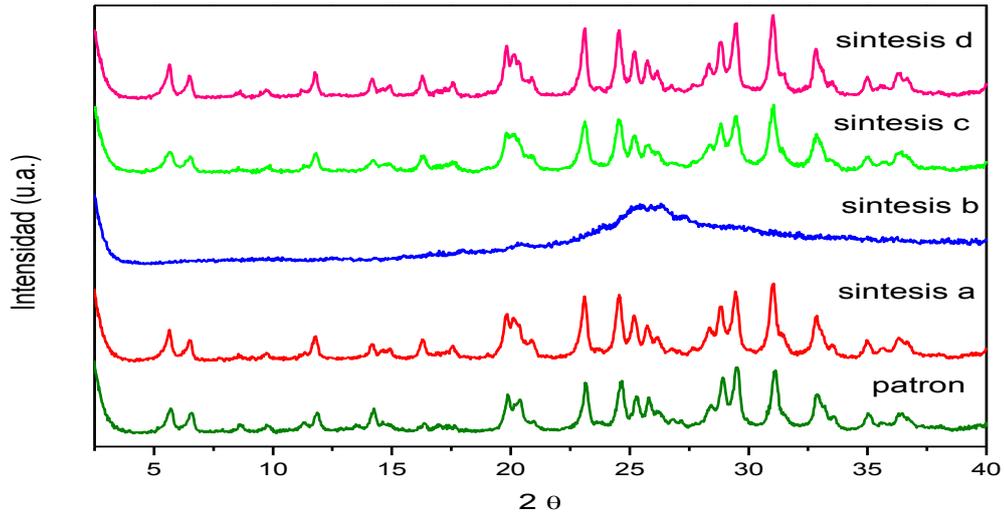


Figura 39. DRX de las diferentes síntesis y DRX de ZSM-10 patrón

Por tanto, se puede deducir que las condiciones de agitación en el periodo de envejecimiento del gel previo a la cristalización de la ZSM-10 es un parámetro crítico y por ello, en la receta definitiva que publique la IZA se incorporarán todos estos detalles.

El DRX proporcionado por la receta de la IZA es el siguiente:

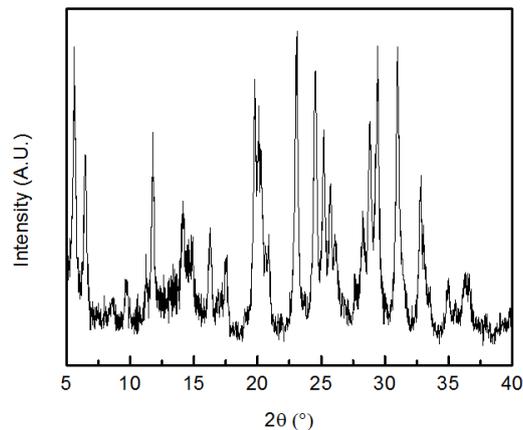


Figura 40. Difractograma de rayos X de la zeolita ZSM-10 proporcionado en la receta de la IZA.

- **Estabilidad Térmica:** se caracterizaron todas las síntesis exitosas mediante análisis termogravimétrico y los diagramas de TG y DTA obtenidos se muestran a continuación (Figura 42), se puede apreciar que todos son muy similares, observándose un primer pico sobre 100°C bastante intenso que se asocia a la pérdida de agua de la zeolita. Y, dos picos entre 400-650 °C un poco menos intensos que corresponden a la pérdida de la materia orgánica presente en la zeolita. Del TG podemos ver que la pérdida de peso está sobre 15%.

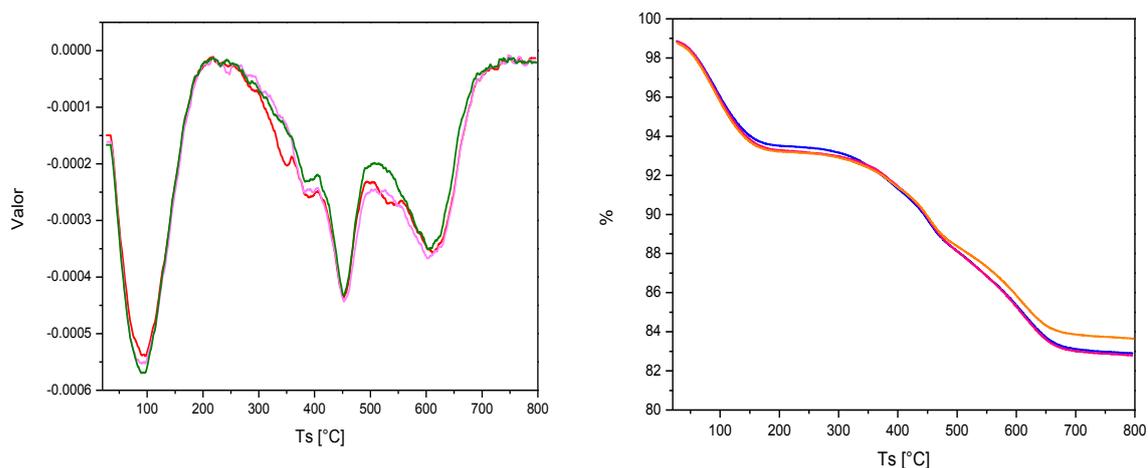


Figura 42. DTG y TG de las muestras sintetizadas de zeolita ZSM-10

Se calcinó la muestra de la síntesis a 550°C según se especifica en la sección 3.3.3.2. y se confirmó mediante difracción de rayos X que la estructura era estable tal como se puede ver en la siguiente figura.

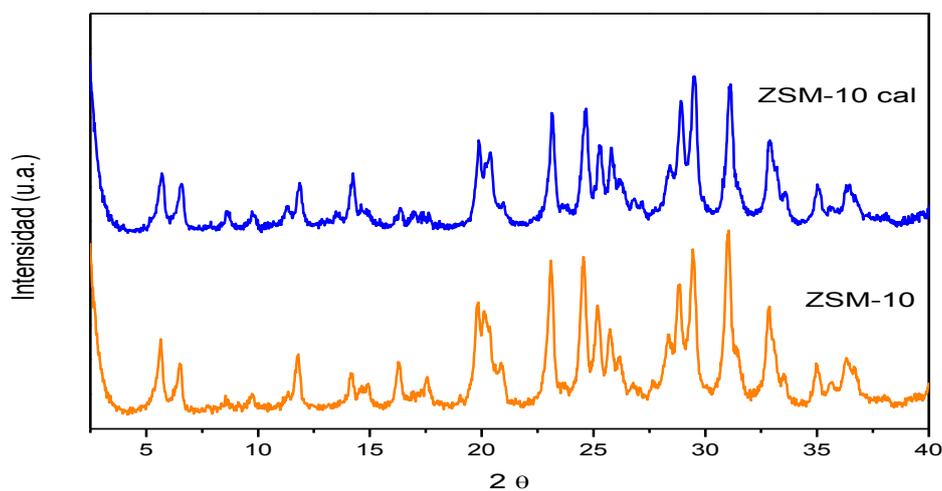


Figura 41. DRX de la muestra calcinada y sin calcinar

Se ha representado en la figura 43 la isoterma de adsorción de  $N_2$  de la zeolita ZSM-10 calcinada. La isoterma es de tipo I y tal como se ha descrito anteriormente, se caracteriza por el hecho de que toda la adsorción ocurre a presiones relativas bajas entre 0 y 0.2 mostrando un gran aumento en la cantidad de gas adsorbido ( $100 \text{ cm}^3/\text{g STP}$ ) al principio de la isoterma y, a continuación, un rango de presiones relativas, en concreto de 0.2 a 0.8 en el que no se produce casi adsorción. A partir de presiones elevadas (0.8) se produce un aumento del gas adsorbido hasta  $475 \text{ cm}^3/\text{g STP}$ .

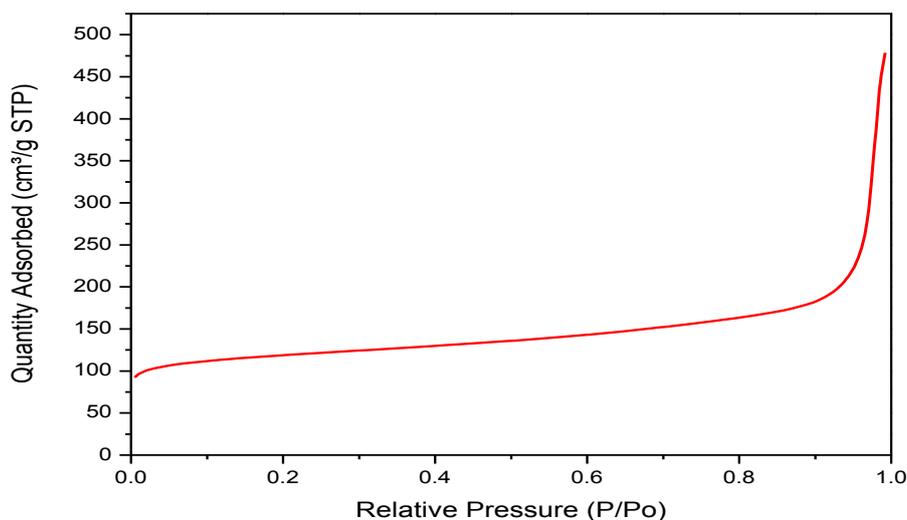


Figura 43. Isotherma de adsorción de  $N_2$  de la zeolita ZSM-10

- **Análisis químico:** Las muestras fueron analizadas por ICP para obtener su composición exacta. Los datos de las tres síntesis se muestran en la siguiente tabla:

	Si/Al (gel)	K/Al (gel)	Si/Al (sólido)	K/Al (sólido)	Si/Al (Interc.)	K/Al (Interc.)
Síntesis a	7	5.36	3.01	0.692	3.22	0.261
Síntesis c	7	5.36	3.06	0.673		
Síntesis d	7	5.36	3.15	0.692		

Tabla 8. Relaciones Si/Al y K/Al de la zeolita ZSM-10

Se puede observar que la relación Si/Al en el gel de síntesis es mucho mayor que la relación Si/Al en el sólido, esto es indicativo de que el grado de incorporación del aluminio es mayor que el del silicio. También se puede observar las relaciones Si/Al y K/Al del intercambio, se puede decir que el intercambio se ha realizado ya que el valor de K/Al ha disminuido.

- **Análisis elemental:** en la siguiente tabla se presenta la relación C/N determinada por análisis elemental junto con el porcentaje de peso que se pierde durante el análisis TG. Las relaciones son indicativas de que la molécula orgánica es estable durante el proceso de síntesis.

	Síntesis a	Síntesis c	Síntesis d	ADE teórico
C/N	4.39	4.23	4.09	4.29
TG	-15.805	-15.938	-14.984	

Tabla 9. Relaciones C/N de la zeolita y su % de pérdida de peso del TG.

- **Propiedades texturales:** En la tabla se ha expuesto el área BET y el volumen de poro de la zeolita calcinada de la síntesis a obtenidas a partir de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub>.

	ZSM-10 sintetizada
Àrea BET (m <sup>2</sup> /g)	391
t-plot área microporo (m <sup>2</sup> /g)	271
t-plot área superficial externa (m <sup>2</sup> /g)	120
t-plot volumen microporo (cm <sup>3</sup> /g)	0.133

Tabla 10. Características texturales de la zeolita SSZ-82 calcinada

- **Estabilidad del aluminio:** Utilizando la técnica de Al-RMNse ha determinado la coordinación del Al en la zeolita ZSM-10 antes y después de la calcinación. A partir de la figura a) se puede afirmar que todo el aluminio se incorpora en la red sílicea de forma tetraédrica puesto que aparece una única banda muy intensa alrededor de 50 ppm. Pero, tras la calcinación, aproximadamente un 15% del aluminio se encuentra en posiciones octaédricas, esto es, fuera de la red de la zeolita como lo evidencia la presencia de una banda a 0ppm, mientras que el 85% restante está en forma tetraédrica, esto es dentro de la red zeolítica.

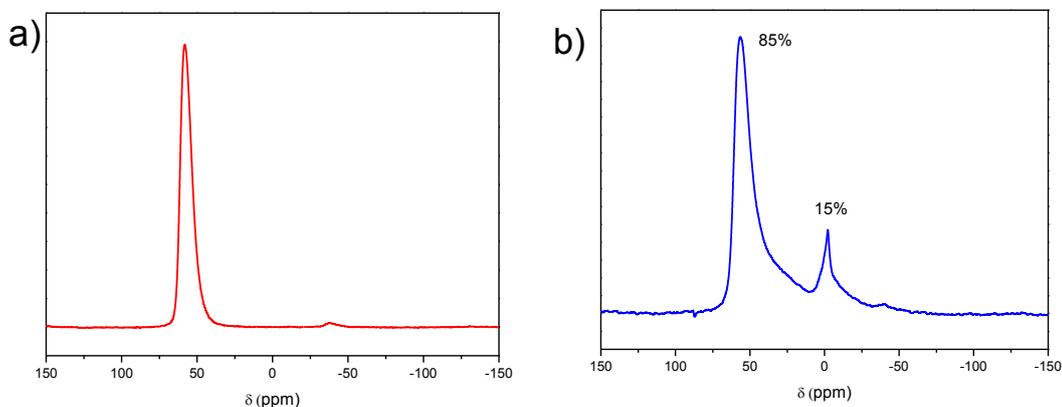
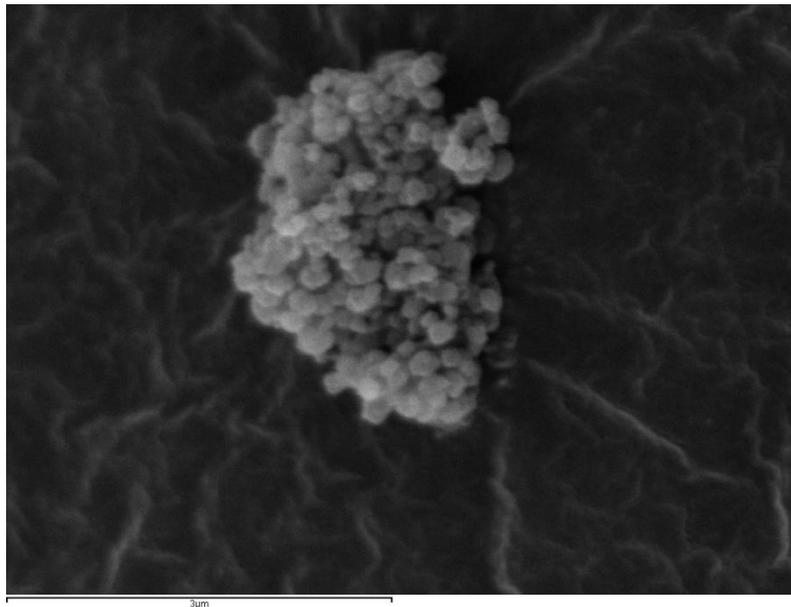


Figura 44. RMN de Al de la zeolita ZSM-10 antes (a) y después de la calcinación (b)

- **Caracterización morfológica:** Para ello se recurrió al uso de un microscopio eléctrico de barrido (SEM) donde se tomó la fotografía. La imagen no se ve claramente esto es debido al tamaño de cristal tan pequeño de esta zeolita, por lo que sería necesario recurrir a un microscopio que permita alcanzar mayor resolución. En cualquier caso, se aprecia que esta zeolita tiene morfología de partículas esféricas que forman agregados.



*Figura 35. Fotografía SEM de la zeolita SSZ-82 (SEW)*

## 5 Conclusiones

En el presente trabajo se han sintetizado tres zeolitas: ZSM-57, ZSM-10 y SSZ-82 a partir de las recetas que nos ha proporcionado la IZA. Se ha realizado la síntesis exitosa de las zeolitas ZSM-57 y SSZ-82 con los datos tal y como estaban en la receta.

En cuanto a la zeolita ZSM-10 hemos modificado los siguientes parámetros de síntesis: temperatura de cristalización, tiempo y condiciones de agitación del periodo de envejecimiento del gel y la fuente de aluminio. Pudiendo concluir que las condiciones de agitación del envejecimiento del gel previo a la cristalización de la ZSM-10 es un parámetro crítico y por ello, en la receta definitiva que publique la IZA se incorporarán todos estos detalles.

Se ha realizado la caracterización completa de las zeolitas sintetizadas lo que ha permitido confirmar las propiedades de los materiales descritos en la bibliografía.

Es importante anotar los cambios que se han realizado para que cualquier investigador pueda reproducir las zeolitas sin ningún problema. Actualmente, es de destacar el interés por reproducir las síntesis, debido a que las zeolitas son unos materiales que tienen un gran interés en catálisis porque ofrecen una alta selectividad al producto deseado y una conversión elevada de los reactivos, son estudiadas en muchos laboratorios para utilizarlas como catalizadores en procesos más limpios y más sostenibles.

## 6 Anexo

En este apartado se ha escrito la receta con las modificaciones realizadas para la zeolita ZSM-10 que se publicará en la IZA, esta zeolita es en la que se ha variado las condiciones de síntesis:

**MOZ**

**ZSM-10**

**Si(88), Al(12)**

**Contributed by** T. M. Davis and C. M. Lew

**Verified by** **Nuria Benavent**

**Type Material:**  $K_{24}Al_{24}Si_{84}O_{216} \cdot xH_2O \cdot yR^{[1]}$

(SDA = 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane dihydroxide)

**Method:** J.B. Higgins and K.D. Schmitt [1]

**Batch Composition:** 1 SiO<sub>2</sub> : 0.068 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 29 H<sub>2</sub>O : 0.06 (SDA<sup>2+</sup>)O : 0.73 KO

**1 SiO<sub>2</sub> : 0.068 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 29.5 H<sub>2</sub>O : 0.06 (SDA<sup>2+</sup>)O : 0.365 K<sub>2</sub>O**

### Source Materials

deionized water (**MilliQ quality from Millipore**)

fumed silica (Cabosil M-5); (**Fumed silica from Aldrich**)

aluminum hydroxide (Reheis F2000, 5.20 mmol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g); (**Aldrich, 57% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ICP data**)

potassium hydroxide (Fisher, 45 wt%); (**Aldrich KOH, 85% and diluted to obtain 20wt% KOH**)

1,4-dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane dihydroxide (Sachem, 2.2N); **synthesized in our lab and checked by <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-CP-NMR and elemental analysis. The alkaline solution was adjusted to obtain 10 wt% (i.e. 1.135 N)**

### Batch Preparation (for 0.42 g dry product) (**for 1.351 g dry product**)

- (1) Combine 4.20 g DI water, 0.91 g potassium hydroxide, and 0.13 g aluminum hydroxide in a 23 mL Teflon liner; mix to dissolve the aluminum hydroxide. **Combine 10.535 g MQ water, 8.176 g potassium hydroxide (20wt%), and 0.487 g aluminum hydroxide in a 50 ml polypropylene close vial. The mixture was stirred using a magnetic bar for 15 min.**
- (2) Add 0.619 g fumed silica; mix with a spatula to homogenize. **Add 2.402 g fumed silica; magnetically mixed to homogenize.**
- (3) Add 0.55 g SDA solution; mix well with a spatula. **Add 4.227 g SDA solution; magnetically mixed to homogenize.**
- (4) Cover and stir for 3 days at room temperature.<sup>a</sup> **Cover and magnetically stir for 3 days at room temperature. (pH = 13.1)**

## Crystallization

Vessel: Teflon-lined stainless steel autoclave

**Vessel: Two 35 ml Teflon-lined stainless steel autoclaves (syntheses NB30a and NB30b)**

Temperature: 100° C

Time: 14 days; **(Time: 15 days)**

Agitation: 43 rpm (tumbling oven); **60 rpm (tumbling oven)**

## Product Recovery

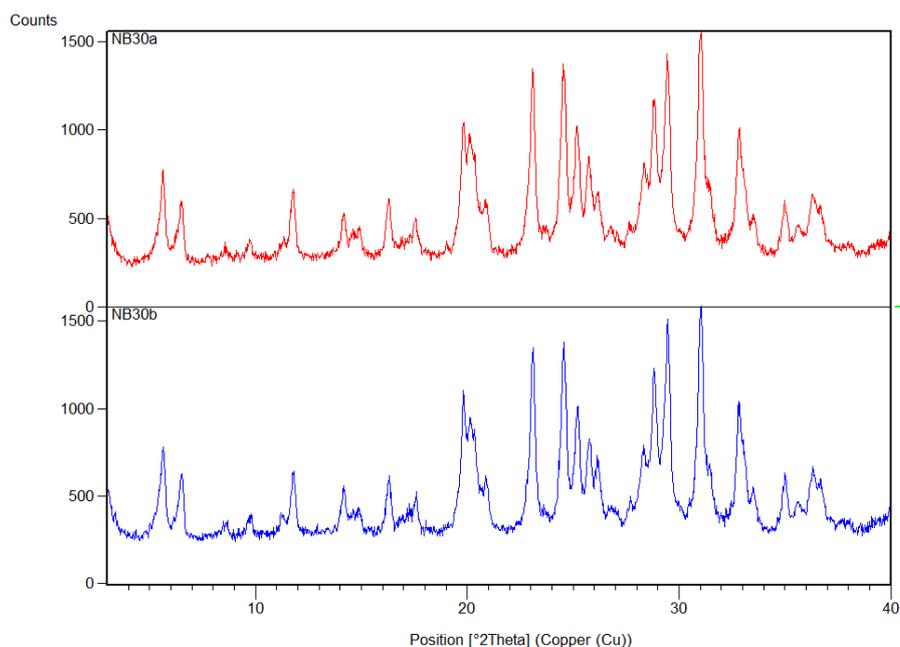
- (1) Remove reactor from oven and quench
- (2) Filter (with glass-frit funnel) to recover solids  
**Filter (with Whatman paper filter) to recover solids**
- (3) Wash product with ~300 mL DI water  
**Wash product with at least 1 L DI water**
- (4) Air dry overnight while pulling vacuum on frit  
**Air dry overnight while pulling vacuum on frit**
- (5) Dry at ambient temperature or at 80°C  
**Dry at 100°C**
- (6) Yield: 0.42 g  
**Yield: 1.351 g**

## Product Characterization

XRD: MOZ

Elemental analysis: 7.5 SiO<sub>2</sub> : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>c</sup>

Crystal size and habit: Aggregates of poorly faceted nano-sized crystallites



## 7 Bibliografía

- A. Corma, M. E. Davis. (2004). *ChemPhysChem* (Vol. 5).
- A. Corma, V. Fornes, R.M. Martín-Aranda, H. García and J. Primo. (1990). Zeolites as Base Catalysts: Condensation of Aldehydes with Derivatives of Malonic Esters. *Applied Catalysis*, 237-248.
- A.Corma. (1997). From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their. *Chem. Rev.*, 2373-2419.
- Barrer, R. (1982). *Hidrotermal Chemistry of Zeolites*. Academia Press.
- C.Martínez, A.Corma. *Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes*. Coordination Chemistry Reviews. 1558.
- Ch.Baerlocher, L.G. Mc Cusker, D.H.Olson. (2007). *Atlas of Zeolite Ramewor Types* (Sexta ed.). Elsevier.
- Cundy, C.S., Cox, P.A. (2005). *Microporous and Mesoporous Materials* (Vol. 82).
- Deville, H. d. (1962). *Compt. Rend. Séances. Acad. Sci*, 54, 324.
- E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. (1978). Smith, Nature. *Smith, Nature*, 271, 512.
- Engelhardt, G.; Michel, D. (1987). *High-Resolution Solid-State NMR of silicates and zeolites*. England: Wiley: Chichester.
- Fierro, J. L. (1990). *Support effects on hydrotreating catalysts*. *Stud. Sci. Catal.* 57, 1.
- Fifield. F.W., Haines P.J. (2000). *Environmental Analytical Chemistry*. Blacwell Science Ltd.
- G. T. Kokotailo, P. Chu, S. L. Lawton, W. M. Meier,. (1978). Synthesis and structure of zeolite ZSM-10. *Nature*, 119.
- G.A.Ozin, A.Kuperman, A.Stein,. (1989). *Angewandte Chemie International Edition in English* (Vol. 28). 359.
- Guth,J.L., Kessel, H. (1999). *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications* (Vol. 1). Springer-Verlag.
- H. Gies, B. Marler,. (1992). *The structure-controlling role of organic templates for the synthesis of porosils in the system SiO<sub>2</sub>/template/H<sub>2</sub>O*. *Zeolites*. 42.
- H.Robinson. (1993). *Zolites*. En *Zeolites* (pág. 399).
- J. I. Golstein, D. E. Nenbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin. (1981). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York: Plenum Press.

- John B. Higgins, Kirk D. Schmitt. (1996). *ZSM-10: Synthesis and tetrahedral framework structure. zeolites*, 236-244.
- Kerr, G.T. (1966). *Journal Phys. Chem. Journal Phys. Chem.*, 70, 1047.
- Lowenstein, W. (1954). The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral*, 92-96.
- M. E. Davis, S. I. Zones. (1997). *Synthesis of Porous Materials*. Dekker.
- McLachlan, A. (1983). *Journal of Molecular Structure*. 318.
- Pasto, D. J. (1981). *Determinación de estructuras Orgánicas*. Reverte.
- R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis. (1995). *J. Inclus. Phenom*, 21, 47.
- S.T Wilson, B.M.Lok, C.A.Messina, T.R. Cannan, EM.M. Flanigen. (1982). *Journal of the American Chemical Society. Journal of the American Chemical Society*, 104, 1146.
- Sheldon R.S., Arends I., Hanefeld, U. (2007). *Green Chemistry and Catalysis*. Wiley-VCH.
- Skoog, D. H. (2001). *Principios de análisis instrumental*. McGraw-Hill.
- Song-Ho Lee, Dong-Koo Lee, Chae-Ho Shin, Woon Chang Paik, y Won Mook Lee. (2000). Synthesis of Zeolite ZSM-57 and Its Catalytic Evaluation for the 1-Butene. *Journal of Catalysis*, 158–166.
- Son-Jong Hwang, Cong-Yan Chen, and Stacey I. Zones. (2004). Boron Sites in Borosilicate Zeolites at Various Stages of Hydration Studied by Solid State. *J. Phys. Chem*, 108, 18535-18546.
- The Synthesis Commission*. (25 de Agosto de 2013). Recuperado el 3 de Julio de 2015, de <http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm>
- V.J.Inglezakis. (2005). "The concept of "capacity" in zeolite ion-exchange systems" *Journal of Colloid and Interface Science*. vol.68.
- V.Ramamurthy, D.R. Corbin, D.F.Eaton. (1989). " Modification of Photochemical Reactivity by Zeolites: Consequences of Rotational Restriction on Norrish Type II Reaction of Alkanophenones" *Journal of the Chemical Society . Chemical Communications*.