

# UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

**CSIC**



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

## **Síntesis de zeolitas de estructura LTA con distinta relación Si/Al y su aplicación como catalizadores en la reacción de metanol a olefinas (MTO)**

Trabajo Fin de Máster en Química Sostenible

**AUTOR:**

Sichen Liu

**DIRECTORES:**

Susana Valencia Valencia

Joaquín Martínez Triguero

*Valencia, 28 de Julio de 2017*

# Índice

<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Zeolitas.....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Características generales de las zeolitas.....	1
1.1.2 Clasificación de las zeolitas.....	2
1.1.3 Procedimiento general de síntesis de zeolitas.....	4
<b>1.2 Propiedades y aplicaciones de las zeolitas.....</b>	<b>10</b>
1.2.1 Propiedades de las zeolitas.....	10
1.2.1.1 Propiedades ácido-base.....	11
1.2.1.2 Capacidad de intercambio catiónico.....	11
1.2.1.3 Capacidad de adsorción.....	11
1.2.2 Aplicaciones de las zeolitas.....	12
1.2.2.1 Catalizadores.....	12
1.2.2.2 Intercambiadores catiónicos.....	13
1.2.2.3 Adsorbentes.....	13
1.2.3.4 Otras Aplicaciones.....	13
<b>1.3 Zeolita LTA.....</b>	<b>13</b>
<b>1.4 Reacción de metanol a olefinas (MTO).....</b>	<b>16</b>
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>19</b>
<b>3. Procedimiento experimental.....</b>	<b>20</b>
3.1 Reactivos.....	20
3.2 Condiciones de síntesis.....	21
3.2.1 Síntesis de zeolita LTA con relación Si/Al = 50.....	21
3.2.2 Síntesis de zeolita LTA con relación Si/Al = 5.....	23
3.3 Ensayos catalíticos.....	24
3.4 Técnicas de caracterización.....	28
3.4.1 Análisis elemental.....	28
3.4.2 Resonancia Magnética Nuclear de líquidos (RMN).....	28

3.4.3 Difracción de rayos X.....	28
3.4.4 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	29
3.4.5 Análisis térmico.....	29
3.4.6 Análisis químico.....	29
3.4.7 Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K.....	29
3.4.8 Análisis por cromatografía de gases – espectrometría de masas (GC-MS).....	31
<b>4. Discusión de Resultados.....</b>	<b>32</b>
4.1 Síntesis y caracterización de zeolitas LTA.....	32
4.1.1 Síntesis y caracterización de los ADEs empleados para zeolitas LTA de Si/Al = 50.....	32
4.1.1.1 Resultados de análisis por RMN de los ADEs.....	32
4.1.1.2 Resultados de análisis elemental de los ADEs.....	33
4.1.2 Síntesis y caracterización de zeolitas LTA de Si/Al = 50.....	34
4.1.2.1 Resultados de difracción de rayos X para las zeolitas sintetizadas.....	36
4.1.2.2 Resultados de análisis térmico (TG).....	38
4.1.2.3 Resultados de difracción de rayos X para las zeolitas calcinadas.....	40
4.1.2.4 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	41
4.1.2.5 Resultados de análisis químico (ICP).....	43
4.1.2.6 Resultados de adsorción de nitrógeno a 77 K.....	43
4.1.3 Síntesis y caracterización de zeolita UZM-9 de Si/Al = 5.....	44
4.1.3.1 Resultados de difracción de rayos X para la zeolita UZM-9 sintetizada.....	45
4.1.3.2 Resultados de análisis térmico (TG).....	45
4.1.3.3 Resultados de difracción de rayos X para la zeolita UZM-9 calcinada.....	47
4.1.3.4 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	47
4.1.3.5 Resultados de análisis químico (ICP) para la zeolita UZM-9.....	48
4.1.3.6 Resultados de adsorción de nitrógeno a 77 K para la zeolita UZM-9 calcinada.....	49
4.2 Zeolitas LTA como catalizadores en la reacción de metanol a olefinas (MTO).....	50
4.2.1 Resultados de la zeolita sintetizada por el método 1 en la reacción de MTO.....	50

<b>4.2.2 Resultados de las zeolitas sintetizadas por el método 2 en la reacción de MTO.....</b>	<b>53</b>
<b>4.2.2.1 Resultados para la zeolita 2d.....</b>	<b>53</b>
<b>4.2.2.2 Resultados para la zeolita 2e.....</b>	<b>54</b>
<b>4.2.3 Resultados de la zeolita UZM-9 en la reacción de MTO.....</b>	<b>56</b>
<b>4.2.4 Resultados de análisis por cromatografía de gases – espectrometría de masas (GC-MS) de las zeolitas utilizadas.....</b>	<b>58</b>
<b>5. Conclusiones.....</b>	<b>61</b>
<b>6. Bibliografía.....</b>	<b>62</b>
<b>Anexo 1.....</b>	<b>68</b>
<b>Anexo 2.....</b>	<b>69</b>

# 1. Introducción

## 1.1 Zeolitas

### 1.1.1 Características generales de las zeolitas

Las zeolitas son sólidos cristalinos generalmente en forma de aluminosilicatos con microporos uniformes [1], que presentan una distribución regular de cavidades y canales de dimensiones moleculares.

Estos materiales consisten en redes tridimensionales de tetraedros de silicio y aluminio u otros elementos que comparten los vértices a través de átomos de oxígeno. En la Figura 1.1, se muestra un ejemplo de la estructura de una zeolita.

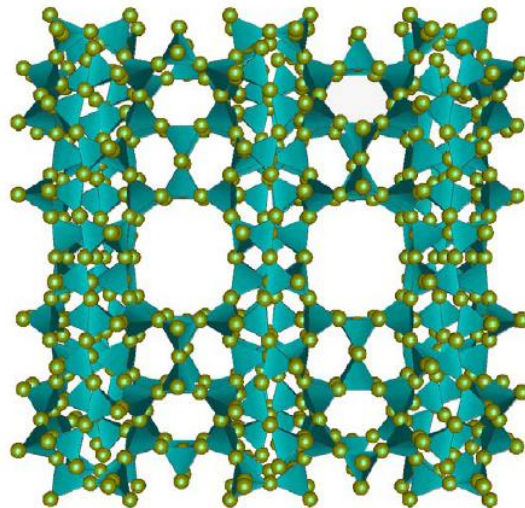


Figura 1.1 Ejemplo de estructura de una zeolita.

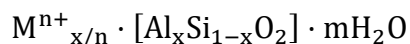
En la Figura 1.1 se observa que, en la red tridimensional de una zeolita, se forman los canales que se conectan entre ellos generando cavidades mayores, por lo que las zeolitas tienen una baja densidad de red.

Típicamente, los enlaces de Al-O y de Si-O tienen distancias de 1,73 Å y 1,61 Å. Los ángulos OTO (T es el elemento tetraédrico) formados están cerca de 109,4° [2].

Como el silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) tiene carga 4+ y el aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) tiene carga 3+, los defectos de carga generados por la presencia de Al en la red se compensan con cationes, que pueden ser inorgánicos u orgánicos. En las zeolitas preparadas habitualmente, los cationes típicos suelen ser metales alcalinos (sodio ( $\text{Na}^+$ ), potasio ( $\text{K}^+$ ), etc.) [3] que, mediante modificaciones post-síntesis, pueden intercambiarse por otros cationes inorgánicos, como titanio ( $\text{Ti}^{4+}$ ), zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ), calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), etc., o protones ( $\text{H}^+$ ). Las zeolitas sintetizadas

que contienen protones son aplicables como catalizadores ácidos en distintos procesos de la industria petroquímica [4] ya que, en la mayoría de reacciones, la acidez de los catalizadores es necesaria [5].

La composición química de la celda unitaria de una zeolita se suele representar de forma general con la siguiente fórmula:



Dónde, M es el catión que sirve para compensar los defectos de carga generados por el Al y el número x puede variar desde 0 a 0,5. Estos cationes, aunque tiene una función de estabilización en la zeolita, no forman parte de la red, sino que están localizados dentro de los espacios de los poros [3].

### 1.1.2 Clasificación de las zeolitas

Según la International Zeolite Association (IZA <http://www.iza-structure.org/databases/>), todas las zeolitas conocidas pueden identificarse por códigos de 3 letras, por ejemplo, Linde Type A: LTA; Faujasite: FAU; Chabacita: CHA, etc.

Las diferentes estructuras de zeolitas se definen por las unidades de construcción secundarias (Secondary Building Units, SBU, las estructuras primarias son tetraedros  $TO_4$ ) que son unidades de componentes finitos. Las SBUs contienen hasta 16 átomos tetraédricos derivados. Se considera que cada estructura de zeolitas se construye por un único tipo de SBU [6]. Los ejemplos de SBUs se muestran en la Figura 1.2 [7].

Según los tamaños de los poros, las zeolitas pueden clasificarse de la siguiente manera [8]:

a) Poro pequeño: delimitados por anillos de 8 tetraedros: 8 MR (Member Rings), por ejemplo: CHA ( $3,8 \times 3,8 \text{ \AA}$ );

b) Poro medio: delimitados por anillos de 10 tetraedros: 10 MR, por ejemplo: MFI ( $5,5 \times 5,1 \text{ \AA}$ );

c) Poro grande: delimitados por anillos de 12 tetraedros: 12 MR, por ejemplo: FAU ( $7,4 \times 7,4 \text{ \AA}$ );

d) Poro ultragrande: delimitados por anillos de más de 12 tetraedros: >12 MR, por ejemplo: CFI ( $7,5 \times 7,2 \text{ \AA}$ ).

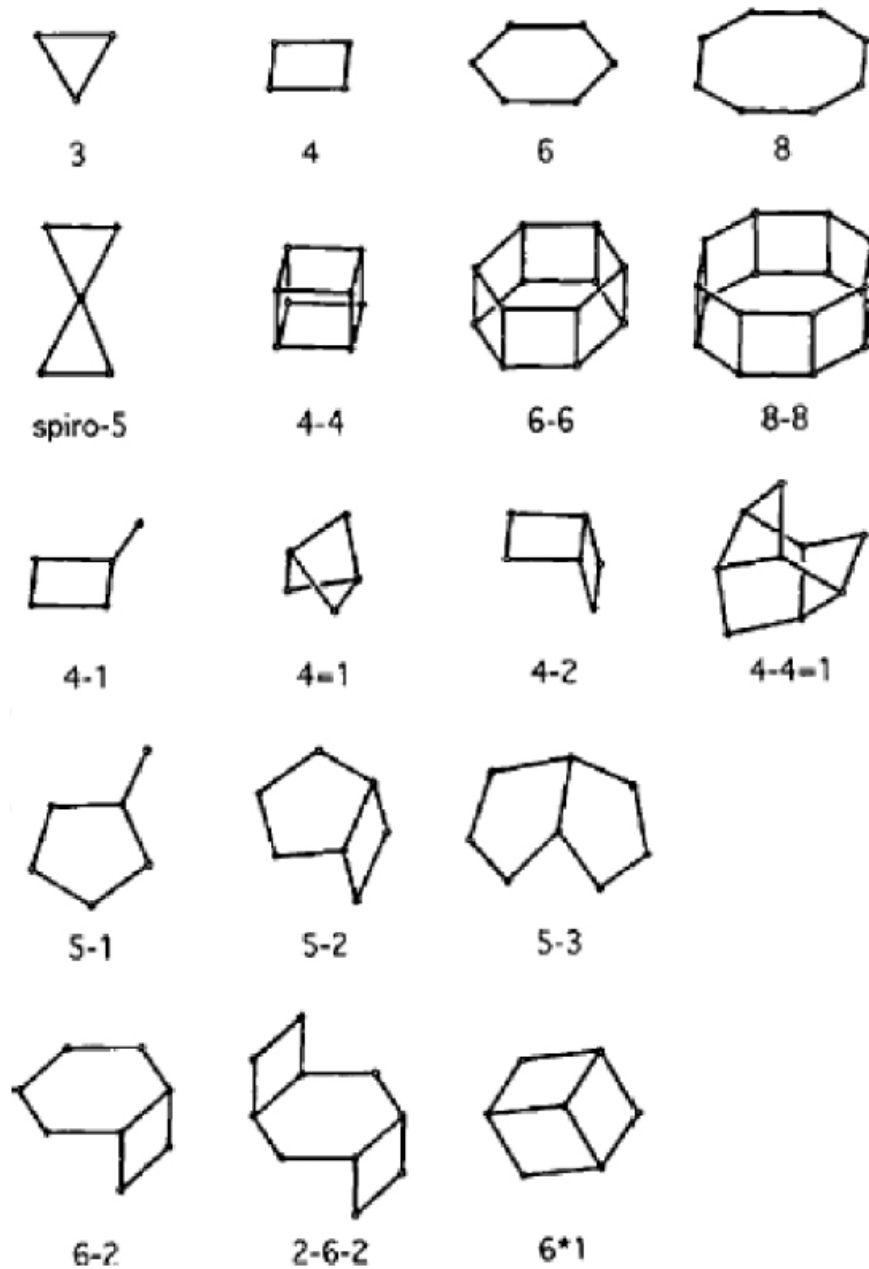


Figura 1.2 Unidades de Construcción Secundarias (SBU).

También existen otras maneras de clasificar las zeolitas por la dimensionalidad y la disposición de sus canales.

Por la dimensionalidad de los canales, las zeolitas pueden clasificarse como zeolitas uni-, bi-, y tri-direccionales. Los ejemplos de cada tipo de zeolitas se muestran en la Figura 1.3.

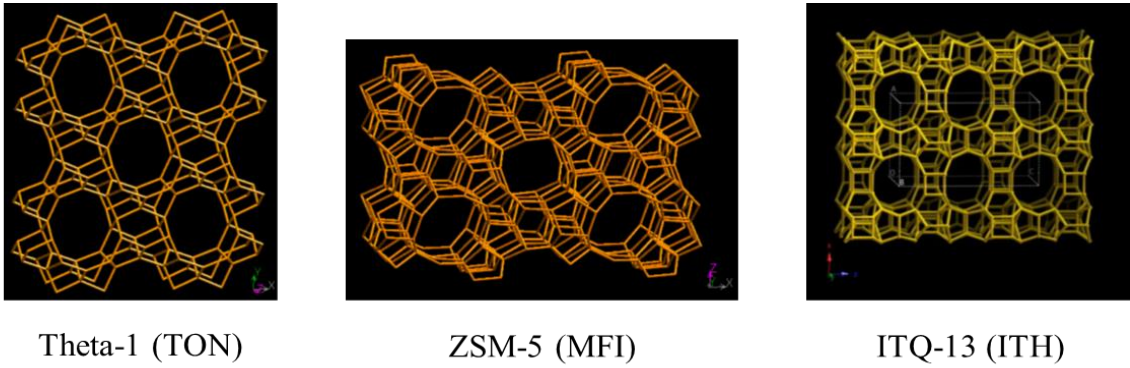


Figura 1.3 Ejemplos de zeolitas uni- (Theta-1), bi- (ZSM-5), y tri- (ITQ-13) direccionales.

Por la disposición de los canales, las zeolitas pueden clasificarse según sean canales independientes, canales conectados, o formando cajas. Los típicos ejemplos de zeolitas según esta clasificación se muestran en la Figura 1.4.

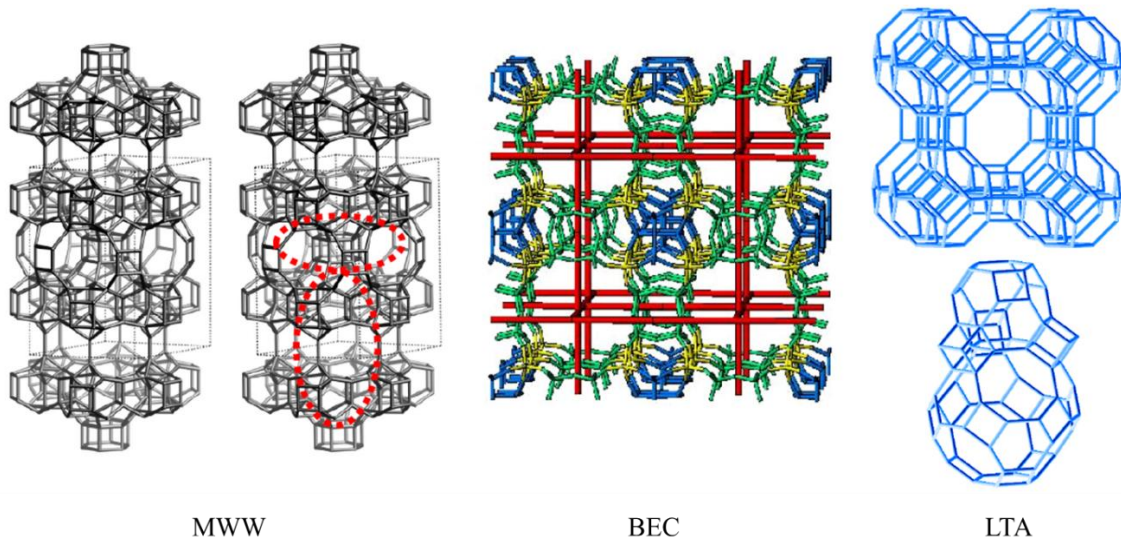


Figura 1.4 Ejemplos de zeolitas con canales independientes (MWW); con canales conectados (BEC); con cajas (LTA).

### 1.1.3 Procedimiento general de síntesis de zeolitas

Generalmente, el método más empleado a nivel laboratorio es el método de síntesis hidrotermal.

Las zeolitas se sintetizan en medio acuoso en las condiciones hidrotermales, generalmente a temperaturas mayores de 60 °C a presión autógena del sistema, en presencia de cationes orgánicos y/o inorgánicos y agentes movilizantes. Para obtener mayor solubilidad de las especies de silicio y de aluminio, el sistema de síntesis tiene que trabajar a pH entre 8 y 13. Hay varios factores que influyen en la cristalización



hidrotermal de los aluminosilicatos. Aunque la modificación de las variables en la preparación de síntesis de zeolitas tiene un efecto razonable sobre la formación de estructuras, la variación de las zeolitas obtenidas es difícil de interpretar porque el mecanismo de síntesis es complejo y poco conocido y la naturaleza de las zeolitas es metaestable [9].

El procedimiento general de síntesis de zeolitas consiste en los siguientes pasos:

**a. Mezclar una fuente de sílice con una de alúmina**

Las fuentes de sílice más empleadas son alcóxidos de silicio como el tetraetilortosilicato (TEOS), sílice amorfa, silicato sódico, sílice coloidal, etc. Las de alúmina suelen ser aluminato sódico, alcóxidos de Al como isopropóxido de aluminio (IPA), alúmina, etc.

**b. Adición de un agente movilizante (mineralizante)**

El agente mineralizante es un compuesto químico que permite aumentar la solubilidad de las especies de silicato o aluminosilicato en el gel de síntesis. Los agentes mineralizantes pueden ser aniones hidróxido o aniones fluoruro [10].

Generalmente se emplean los  $\text{OH}^-$  como agente mineralizante, en forma de hidróxidos de metales alcalinos (NaOH, KOH...) o de cationes orgánicos del tipo amonio cuaternario. Los  $\text{OH}^-$  aumentan la solubilidad de las especies de Si y Al y aportan basicidad al medio de síntesis.

Cuando se emplean aniones fluoruro como agente mineralizante, se suelen obtener valores de pH cercanos a neutro (ligeramente básico) en el medio de síntesis, lo que favorece la estabilidad de las moléculas orgánicas empleadas como agentes directores de estructura. Los  $\text{F}^-$  suelen formar complejos con las especies de Si y Al [10]. Los reactivos típicos que se suelen emplear como fuente de  $\text{F}^-$  es el ácido fluorhídrico (HF) y fluoruro amónico ( $\text{NH}_4\text{F}$ ).

**c. Adición de agentes directores de estructura (ADEs)**

Los primeros agentes directores de estructuras (ADEs) fueron los cationes alcalinos o alcalinotérreos [11, 12]. Sin embargo, mediante su uso sólo se pueden obtener zeolitas de baja relación Si/Al. Como los cationes orgánicos tienen mayor tamaño que los inorgánicos, éstos llenan las cavidades vacías de las zeolitas introduciendo menor número de cargas positivas que los inorgánicos, por lo que se requieren menores cargas negativas

en la red de las zeolitas para compensarse [10]. Dado que la carga negativa es aportada por la incorporación de Al, ello hace que se obtengan zeolitas de relación Si/Al alta cuando se emplean cationes orgánicos. Por lo tanto, los ADEs orgánicos pueden determinar la cantidad de los elementos trivalentes en la estructura de zeolitas, y también pueden tener efecto plantilla o “*template*” determinando las características estructurales de las zeolitas formadas, tales como la dimensión de los poros y cavidades, dependiendo del tamaño, forma, hidrofobicidad y número de cargas de las moléculas empleadas. Los típicos ADEs más aplicables son las sales de amonio cuaternario.

Sin embargo, en algunos casos, el uso de ADEs orgánicos en presencia de OH<sup>-</sup> no es muy adecuado porque en medio básico (pH > 10), estos cationes amonio cuaternario pueden sufrir la degradación de Hoffman [13]. Mediante el empleo de aniones F<sup>-</sup> el pH se acerca a neutro, y la degradación de Hoffman se minimiza.

Por otro lado, generalmente, las zeolitas de alta relación Si/Al sintetizadas a pH elevado, presentan numerosos defectos de conectividad, ya que se necesitan muchas cargas negativas para compensar las cargas positivas de los ADEs orgánicos presentes en los poros y cavidades. Sin embargo, las zeolitas de alta relación Si/Al sintetizadas empleando F<sup>-</sup> como agente mineralizante presentan menor cantidad de defectos que las preparadas en medio OH<sup>-</sup>, puesto que los aniones fluoruro quedan incorporados en el interior de pequeñas cavidades de la estructura, tales como dobles anillos de 4 [14], que compensan las cargas de los cationes orgánicos.

#### **d. Adición de sembrado**

El sembrado consiste en adicionar cristales de la zeolita que se quiere sintetizar y su función es dirigir la síntesis al tipo de zeolita buscada. Además, la adición de siembra conlleva aumentar la velocidad de cristalización por la disminución de la etapa de inducción, y especialmente, la siembra con cristales pequeños permite controlar el tamaño de cristal de la zeolita cristalizada.

#### **e. Introducción de heteroátomos distintos de Si y Al (átomos T)**

Los heteroátomos distintos de Si y Al introducidos en la estructura de zeolitas deben tener estados de oxidación compatibles con estructuras formadas por tetraedros TO<sub>4</sub> [10]. Entre ellos, se pueden mencionar:

Los elementos tetravalentes (Ti, Sn, Ge, etc.), entre ellos, Ti, Sn hacen a las zeolitas tener propiedades redox [15, 16], el Ge tiene función de estabilizar dobles anillos de 4

elementos (D4R) y tiene tendencia a ocupar estas cajas, contribuyendo a la estabilización de las estructuras [17].

Los elementos trivalentes (B, Ga, Fe, etc.) modifican la acidez de zeolitas [18, 19], y, en el caso del B, éste sale fácilmente de la red, lo que se puede aprovechar para incorporar otros elementos por tratamientos post-síntesis [20].

Los elementos divalentes (Be, Zn, Mg, etc.) tienen tendencia a ocupar posiciones con ángulos T-O-T pequeños, y presentan un efecto director inorgánico para formar anillos pequeños, como 3 elementos [21, 22, 23].

Los métodos para la inserción de heteroátomos en la red consisten en añadir fuentes que contienen dichos átomos T, tales como sales, óxidos, alcóxidos, etc., solubles en el gel de síntesis evitando que precipiten los óxidos correspondientes durante la preparación.

#### **f. Cristalización de las zeolitas**

La cristalización de zeolitas se realiza en autoclaves de acero inoxidable cerrados, a una temperatura y durante un tiempo determinados. La temperatura y el tiempo de duración son dos factores que tienen gran influencia en la síntesis de zeolitas.

A temperatura elevada, se aumenta la velocidad de cristalización favoreciendo la formación de fases más densas y en general dando lugar a cristales grandes [24, 25].

El tiempo es otro factor importante durante la síntesis que influye mucho en la cristalinidad. Como las zeolitas son metaestables [9], según la Regla de Ostwald [26], en la primera fase de formación, las zeolitas son termodinámicamente inestables, y se transforman con el tiempo en fases cada vez más estables.

Otro parámetro que influye en la formación de zeolitas es el envejecimiento del gel de síntesis [27]. El envejecimiento es el proceso que tiene lugar cuando acaba la preparación del gel de síntesis y antes de comenzar la cristalización de zeolitas a alta temperatura. El envejecimiento favorece la formación de núcleos de menor tamaño de cristal.

La cristalización de zeolitas consiste en una serie de etapas que se solapan en el tiempo [28]. Las fundamentales son la nucleación y el crecimiento cristalino. En la figura 1.5 se muestra la curva de cristalización de zeolitas en función del tiempo:

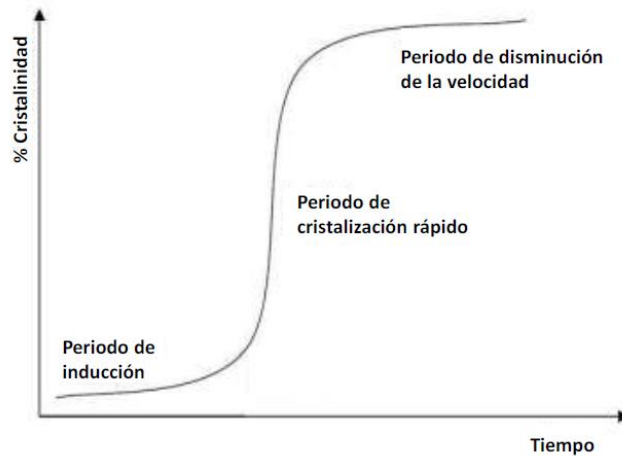


Figura 1.5 Curva de cristalización de una zeolita [28].

En la evolución de la cristalización de zeolitas se pueden distinguir 3 periodos: 1) Periodo de inducción, en el que se reorganiza el gel para dar una serie de equilibrios y reordenamiento de los precursores de silicio y de aluminio [29]; 2) Periodo de cristalización rápido; 3) Periodo de disminución de la velocidad cuando se produce el agotamiento de reactivos para finalizar la cristalización.

### Nucleación

La nucleación de zeolitas es la etapa entre la de inducción y la de cristalización rápida, comienza a partir de la formación de núcleos viables.

Los núcleos formados son pequeñas agrupaciones cristalinas que deben tener un tamaño superior a un valor crítico que depende de las condiciones de síntesis [30] para que no se redisuelvan en el medio de cristalización [31]. Sobre los núcleos formados, tiene lugar el crecimiento cristalino [32].

La nucleación puede ser de dos tipos: primaria y secundaria [32].

La nucleación primaria puede ser homogénea o heterogénea. La homogénea tiene lugar cuando los núcleos aparecen en el medio reaccionante de forma espontánea, mientras que en la heterogénea, los núcleos se forman en una superficie separada de dicho medio, como impurezas o partículas extrañas.

La nucleación secundaria es heterogénea y tiene lugar cuando se añaden cristales como siembra en la misma fase, por los cuales se dirige la cristalización hacia una fase determinada.

### Crecimiento cristalino

El proceso de crecimiento cristalino tiene lugar cuando se forman núcleos estables en el medio de cristalización que incorporan las especies precursoras rápidamente, y crecen hasta que se consume la mayor parte de los nutrientes [33], lo que corresponde con la segunda etapa de la Figura 1.5.

Se han propuesto diferentes mecanismos de formación de zeolitas, entre ellos los más destacables son los siguientes:

El primer mecanismo para la síntesis de zeolitas se propuso por Barrer et al [34]. Se supuso que las zeolitas se formaban por la unión de unidades de construcción secundarias en forma de anillos tetraédricos o poliédricos que podían formar diferentes estructuras cristalinas. Posteriormente, Flanigen et al [35] completaron el mecanismo propuesto por Barrer e indicaron que el crecimiento cristalino tiene lugar en la fase sólida por las reacciones de polimerización y despolimerización en el medio de síntesis con exceso de iones hidróxidos.

Posteriormente, Kerr [36] introdujo la hipótesis de que la formación de zeolitas tiene lugar por la deposición de especies solubles en el sólido amorfo mediante la incorporación de los hidróxidos.

Los primeros estudios sobre el mecanismo de formación de zeolitas incorporando los ADEs orgánicos fueron los de Burkett y Davis [37] sobre la cristalización de la zeolita ZSM-5 (Figura 1.6). Según su mecanismo, los componentes orgánicos se rodean inicialmente por moléculas de agua para estabilizarse. Posteriormente, las especies silicatos sustituyen a las moléculas de agua favoreciéndose termodinámicamente. Por este intercambio, se forman unidades orgánica-inorgánica que generan estructuras parecidas a las cavidades de la zeolita. Finalmente, se forma la estructura determinada de zeolita por la relación geométrica con los ADEs.

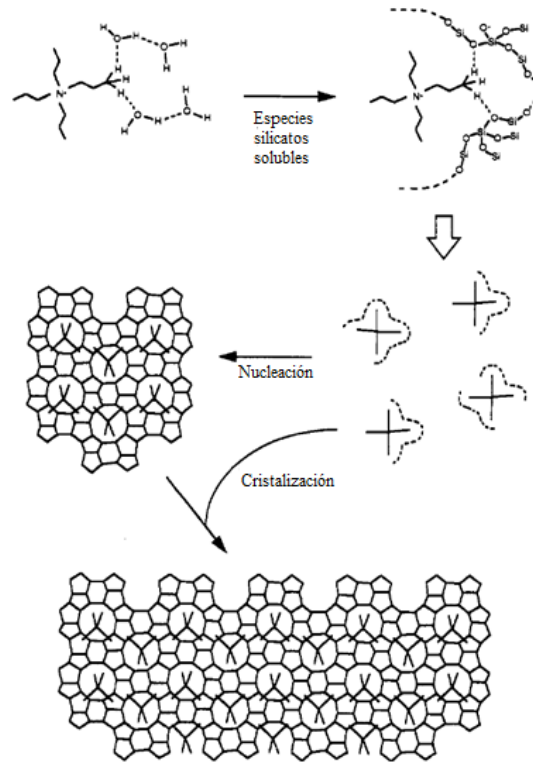


Figura 1.6 Representación esquemática del mecanismo propuesto por Burkett y Davis para la síntesis de la zeolita ZSM-5 (MFI).

Dependiendo de las estructuras específicas de zeolitas, las condiciones de síntesis empleadas y de la estructura molecular de los ADEs utilizados, la nucleación y crecimiento cristalino ocurren por distintos mecanismos, incluso pueden coexistir varios de ellos [28].

### g. Recuperación de zeolitas sintetizadas

Las zeolitas se suelen recuperar mediante filtración o centrifugación, lavado y secado. Las especies orgánicas empleadas como ADEs se eliminan por calcinación a elevadas temperaturas generalmente en atmósfera oxidante.

## 1.2 Propiedades y aplicaciones de las zeolitas

Las zeolitas poseen diversas propiedades interesantes por las que tienen aplicaciones de interés, debido a que poseen estructuras microporosas cristalinas, son muy estables y su composición se puede modular.

### 1.2.1 Propiedades de las zeolitas

Las propiedades principales de las zeolitas son el carácter ácido-base, capacidad de intercambio catiónico y la capacidad de adsorción.

### **1.2.1.1 Propiedades ácido-base**

Como ya se ha comentado en el apartado 1.1, las zeolitas son aluminosilicatos en los que la sustitución isomórfica de silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) por aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) genera una carga negativa en la red cristalina. La carga negativa generada puede compensarse por un protón o por cationes metálicos u orgánicos. En el caso de que los cationes de compensación sean protones, se generan centros de tipo ácido Brönsted [38].

Los centros ácidos protónicos ( $\text{H}^+$ ) se generan directamente por la calcinación de las zeolitas sintetizadas empleando agentes directores de estructura orgánicos. En el caso de que las zeolitas se sinteticen empleando cationes como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc., es necesario realizar el intercambio iónico por cationes amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), y posteriormente, calcinar para producir los centros protónicos. Dichos centros generados son ácidos Brönsted cuya fuerza ácida varía en función de la cantidad de aluminio en la red cristalina. Generalmente, para un tipo de zeolita, cuanto mayor sea la relación Si/Al, menor número de centros ácidos Brönsted tendrá la red, pero su fortaleza ácida será mayor por el efecto de aislamiento de los grupos  $\text{AlO}_4^-$  [28].

Por otro lado, los cationes de compensación de carga metálicos, normalmente monovalentes, generan basicidad en los átomos de oxígenos unidos a los aluminios en la red cristalina. Igual que los centros ácidos protónicos, la fortaleza básica de los centros metálicos dependerá de la relación molar Si/Al [27], y de la electronegatividad [28] de los cationes metálicos.

### **1.2.1.2 Capacidad de intercambio catiónico**

Las zeolitas poseen capacidad de intercambio catiónico por los cationes de compensación de las cargas introducidas por el Al ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ...) que tienen gran movilidad [28], por lo que son muy fáciles de intercambiarse especialmente en el medio acuoso. Por lo tanto, las zeolitas que poseen relación molar Si/Al = 1 tienen la máxima capacidad de intercambio catiónico por la saturación de los cationes de compensación.

### **1.2.1.3 Capacidad de adsorción**

Debido a la presencia de canales y cavidades en el interior de las zeolitas, éstos presentan elevada superficie específica, y poseen una gran capacidad de adsorción. Como se ha comentado en el apartado 1.1, cada tipo de zeolita posee dimensiones de canales y cavidades específicas, lo que hace que posean capacidad de adsorción selectiva de

moléculas dependiendo de su tamaño y forma, por lo que, las zeolitas también se definen como tamices moleculares.

La composición química de las zeolitas es otro factor que influye en sus propiedades de adsorción, puesto que las zeolitas de la misma estructura pueden variar su polaridad por diferencias en la relación Si/Al y los cationes de compensación de carga [28]. De este modo, las zeolitas tienen capacidad de seleccionar moléculas por su polaridad.

La adsorción selectiva molecular también puede realizarse dependiendo de la hidrofobicidad/hidrofilicidad. Generalmente, las zeolitas con baja relación Si/Al son más hidrófilas por la interacción dipolar con los campos electrostáticos localizados entre los cationes de compensación de carga y las cargas negativas en la red [39]. En el caso contrario, las zeolitas con mayor relación Si/Al, incluso puramente silíceas, presentan mayor hidrofobicidad.

### **1.2.2 Aplicaciones de las zeolitas**

Las propiedades de las zeolitas permiten su aplicación en procesos industriales importantes, tales como:

#### **1.2.2.1 Catalizadores**

Las zeolitas son materiales muy adecuados para aplicarse como catalizadores por su elevada superficie específica; la facilidad de generación de centros activos en sus canales y cavidades; la selectividad de forma a la hora de discriminar los reactivos, estados de transición y productos finales por su forma y tamaño; y la elevada estabilidad térmica e hidrotérmica que permite su uso en un rango amplio de condiciones de reacción.

En las industrias del refino del petróleo, las zeolitas se usan como catalizadores ácidos para la producción de combustibles, lubricantes, y otros productos [40, 41]. Entre otras, se emplean en procesos como craqueo catalítico de gasoil, hidrocrqueo, isomerización de olefinas y alquilación de compuestos aromáticos [42, 43, 44].

Además, las zeolitas como catalizadores ácidos muestran gran conversión y selectividad a los productos deseados en la reacción de metanol a olefinas (MTO) que es un proceso alternativo para la producción de olefinas [45].

Las zeolitas como catalizadores también son relevantes en procesos de química fina, sobre todo en la industria farmacéutica y de cosméticos [46].



### 1.2.2.2 Intercambiadores catiónicos

La capacidad de intercambio catiónico que se ha comentado en el apartado 1.2.1.2 permite que los cationes alojados en los canales y cavidades sean fácilmente intercambiables con otros cationes.

La zeolita típica empleada como intercambiador catiónico es la zeolita A sódica (NaA). Se puede aplicar como aditivo para atraer cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en la fabricación de detergentes [47]. Además, sirve para purificar aguas domésticas e industriales [48] en las que se intercambian los cationes  $\text{Na}^+$  por  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  o los cationes  $\text{NH}_4^+$  o iones radiactivos.

### 1.2.2.3 Adsorbentes

Como se ha comentado en el apartado 1.2.1.3, las zeolitas como tamices moleculares tienen capacidades de adsorción selectiva de moléculas por su tamaño, composición, polaridad e hidrofobicidad/hidrofilicidad. Se emplean en procesos de separación y purificación de gases y líquidos, especialmente en separación de hidrocarburos lineales y ramificados, y en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) [47].

### 1.2.3.4 Otras Aplicaciones

En las cavidades de las zeolitas, se pueden llevar a cabo reacciones fotoquímicas [49], o formación de nanopartículas de materiales semiconductores, generando excelentes propiedades ópticas, magnéticas o electrónicas [50]. Las zeolitas también se emplean como sensores químicos [51], o como aislantes en microchips [52].

## 1.3 Zeolita LTA

La zeolita A (Linde Tye A, Código estructura de IZA: LTA) es la zeolita más utilizada en las aplicaciones de adsorción, de separación y de intercambio iónico [53]. Como se muestra en la Figura 1.7, la zeolita LTA posee un sistema de poros tri-dimensional que contiene cajas esféricas de gran tamaño (Caja  $\alpha$ : diámetro  $\sim 11,4 \text{ \AA}$ ). A estas cavidades se accede por 6 ventanas pequeñas de anillos de 8 miembros (8MR) con un diámetro de  $4,1 \text{ \AA}$  [53, 54]. La estructura también puede describirse por la unión de cajas sodalita (Caja  $\beta$ ) conectadas a través de dobles anillos de 4 miembros (D4R) [54].

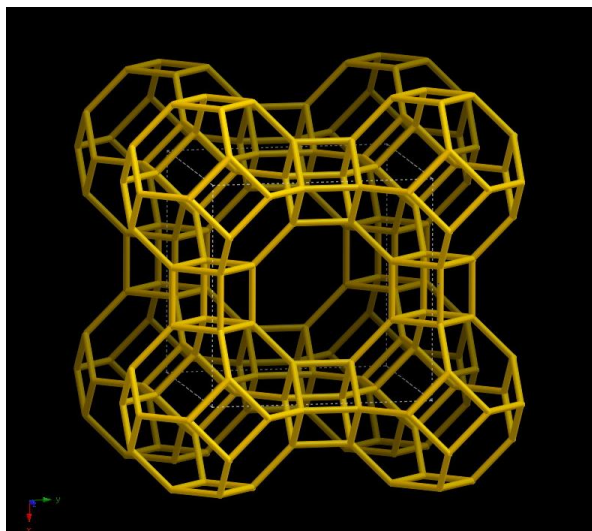
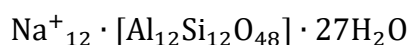


Figura 1.7 Estructura de la Zeolita LTA.

La síntesis de este tipo de zeolita se realiza habitualmente en medio básico en presencia de cationes sodio ( $\text{Na}^+$ ) con una relación molar Si/Al  $\sim 1$ . La composición de la celda unidad es:



Ya se ha comentado en el apartado 1.2.1.2, que las zeolitas tienen su mayor capacidad de intercambio catiónico para una relación molar Si/Al cerca de 1. Además, su capacidad de adsorción puede incrementarse por intercambiar los cationes  $\text{Na}^+$  por cationes  $\text{Ca}^{2+}$  formando zeolita A cálcica (CaA) que muestra mejor capacidad de adsorción selectiva para la separación de alcanos lineales de ramificados, ya que las aperturas de 8MR tienen tamaño adecuado para permitir el acceso de los alcanos lineales e impedirlo a los ramificados [54].

Además de las aplicaciones mencionados, la zeolita LTA también tiene aplicaciones potenciales como catalizador en la industria petroquímica o en procesos catalíticos como la transformación de metanol a olefinas (MTO), debido a que posee ventanas de 8MRs que son adecuadas para obtener los productos deseados por selectividad de forma [54, 55]. Sin embargo, dichas aplicaciones son limitadas por su baja relación de Si/Al, lo que limita su estabilidad hidrotermal y carácter ácido. Existen métodos descritos en la bibliografía para aumentar la relación de Si/Al hasta 3 [56, 57]. Sin embargo, esto sigue siendo insuficiente para poder ser empleado como catalizador. En este trabajo, se van a utilizar otros procedimientos descritos más recientemente que permiten sintetizar la zeolita LTA con relaciones Si/Al desde 5 hasta 50.

El primer método de síntesis de zeolita LTA que se va a utilizar es el descrito por Corma, et. al publicado en 2004 [54]. Con este procedimiento se puede obtener zeolita LTA con relación Si/Al elevada y mayor estabilidad hidrotérmal, pudiéndose sintetizar en composición puramente silíceo. Esta zeolita se denomina ITQ-29. En la Figura 1.8, se muestra el esquema de formación de la zeolita ITQ-29 en medio fluoruro empleando como ADEs una combinación de tetrametilamonio ( $\text{TMA}^+$ ) con un compuesto orgánico obtenido por el auto-ensamblaje de moléculas de metiljulolidina a través de interacciones de enlaces  $\pi - \pi$  de los anillos aromáticos.

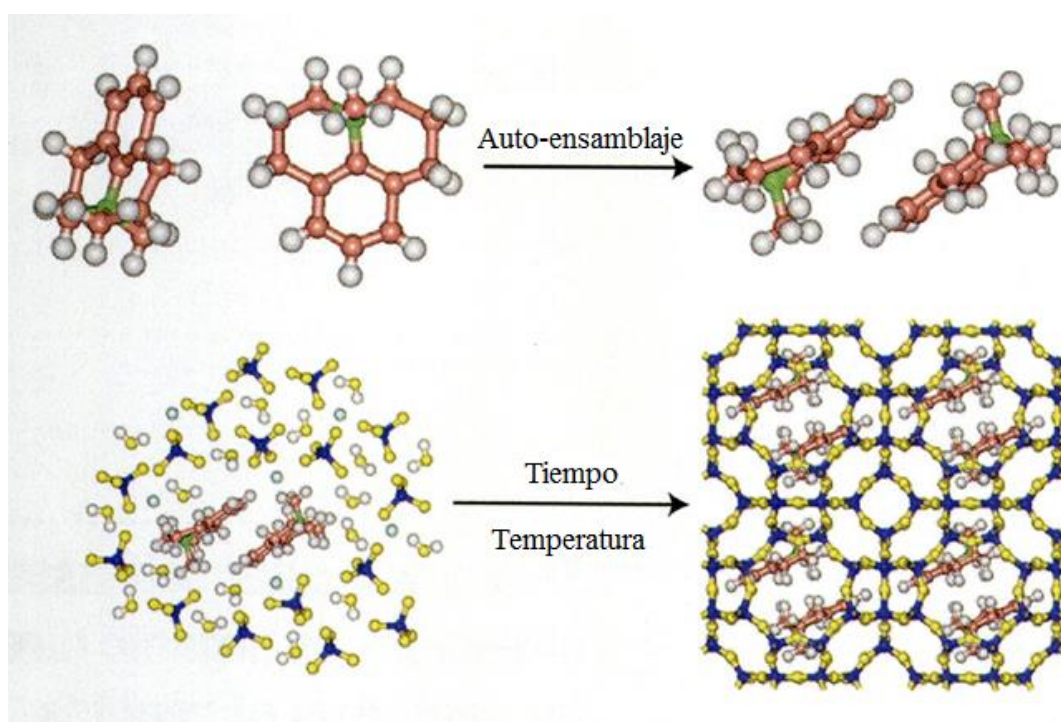


Figura 1.8 Mecanismo de formación de la estructura LTA por el auto-ensamblaje de ADEs [54] (Átomos: Azul oscuro: Silicio; Azul claro: flúor; Amarillo: oxígeno; rojo: carbón; verde: nitrógeno; gris: hidrógeno).

En 2015, Boal, et, al [53] publicaron otro método para sintetizar zeolitas LTA de alta relación Si/Al. El método es similar al descrito anteriormente, también se sintetiza en medio fluoruro, pero utiliza una molécula basada en imidazolio como ADE (Figura 1.9). Según este trabajo, este método es más eficiente y presenta mayor reproducibilidad en la síntesis de zeolitas LTA.

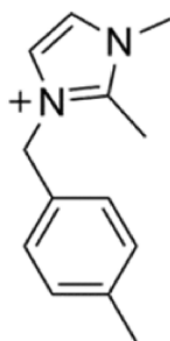


Figura 1.9 Agente director de estructura orgánico basado en imidazolio [53].

Por lo tanto, sería interesante evaluar la eficacia de los dos métodos [53, 54] para sintetizar zeolitas de alta relación Si/Al, en torno a 50, lo que es uno de los objetivos principales de este trabajo.

Hay otro método de síntesis de zeolitas LTA de relaciones Si/Al intermedias (entre 3,5 y 6,0) descrito en una patente (Nº de patente: US 6,713,041, B1) [58]. Las zeolitas sintetizadas por este procedimiento se identifican como UZM-9. La síntesis de UZM-9 utiliza una mezcla de moléculas orgánicas como ADEs en forma de hidróxidos, en concreto, son tetraetilamonio (TEAOH), dietildimetilamonio (DEDMAOH), además de cloruro de tetrametilamio (TMACl) y cloruro de sodio (NaCl).

En este trabajo, se va a sintetizar la zeolita UZM-9 con relación Si/Al = 5, lo que nos servirá para estudiar la influencia de la relación Si/Al en la actividad en la reacción de MTO comparando con la de las zeolitas LTA de alta relación Si/Al sintetizadas por los métodos anteriores.

#### 1.4 Reacción de metanol a olefinas (MTO)

La reacción de metanol a olefinas (MTO) ha sido muy importante en los últimos años por que se ha considerado que es una ruta alternativa para producir olefinas ligeras como etilenos y propileno, que se obtienen convencionalmente del craqueo catalítico de gasoil y del craqueo con vapor [59, 60]. El metanol puede obtenerse de gas natural o de carbón, que es más abundante que el petróleo. Además, la producción de olefinas a partir de metanol requiere menor energía [61].

Hay varios materiales de zeolitas o zeotipos que se han estudiado en la reacción de MTO [61]. Se ha mostrado que las zeolitas o zeotipos de anillos de 8 miembros (8MR) son más selectivos a olefinas C2-C3, puesto que estos anillos sólo permiten la difusión de los hidrocarburos lineales, como olefinas ligeras, mientras que los productos

intermedios muy grandes, como aromáticos, se quedan en las cavidades, por ello, los aromáticos son tanto la especie activa (hydrocarbon pool) como los principales causantes de la desactivación de este tipo de zeolitas [62].

Entre las zeolitas o zeotipos estudiados, los materiales del tipo silicoaluminofosfatos (SAPO), con estructura Chabacita (CHA), son los más eficientes para la reacción de MTO [61, 62]. Especialmente, el material SAPO-34 que tiene cavidades de forma y tamaño adecuadas para captar los reactivos y productos intermedios, presenta una alta selectividad a las olefinas ligeras [53, 59, 61, 62, 63]. También existen estudios de otras zeolitas, como SSZ-39 de estructura AEI [62] y diversas zeolitas de estructura LTA [53, 61].

De hecho, las zeolitas del tipo LTA muestran alta actividad y selectividad [53] y relativamente buena estabilidad [61] en la reacción de MTO. Por lo tanto, en este trabajo, se van a estudiar las propiedades catalíticas de las zeolitas LTA en la reacción de MTO.

El mecanismo general de la reacción de metanol a olefinas (MTO) en zeolitas se muestra en la siguiente figura (Figura 1.10 [60]):

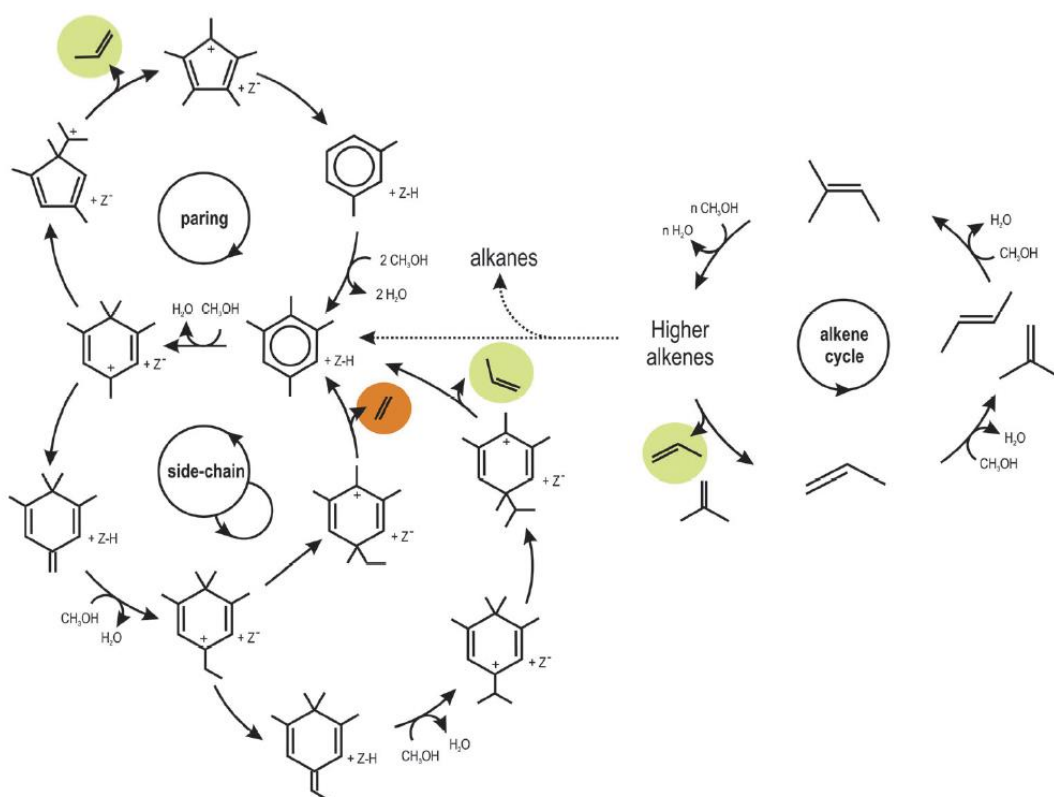


Figura 1.10 Mecanismo global de producción de olefinas mediante ciclos de hidrocarburos aromáticos o alquenos en la reacción de MTO.

En la Figura 1.10, se muestra que los procesos de producción de olefinas en materiales zeolíticos se basan en ciclos de producción de aromáticos y de alquenos. El proceso global empieza desde el ciclo de alquenos donde, una vez formada una olefina adsorbida en el centro ácido de la zeolita (carbocación), éste sufre alquilaciones de metanol seguidas de craqueo y desorción de olefinas C2-C3, o transferencia de hidrógeno a alcanos seguida de la formación de metilbencenos que son por sí mismo origen del ciclo de aromáticos [64].

Al formarse aromáticos en las cavidades de las zeolitas, sobre los centros ácidos se producen reacciones de metilación por reacción con metanol [60]. Las olefinas se producen por reacciones de eliminación de los polimetilbencenos mediante la contracción del anillo (ciclo “paring”) o mediante isomerizaciones de grupos metilo en cadenas laterales (ciclo “side-chain”) (Figura 1.10) [64]. En zeolitas de 8MR se considera que el etileno solo se puede producir en el ciclo de “side-chain” y que este ciclo es energéticamente más favorable que el “paring” para la formación de olefinas ligeras [60].

Los compuestos aromáticos también son los principales causantes de la desactivación de las zeolitas puesto que, mediante sucesivas transferencias de hidrógeno y ciclaciones [64], se generan aromáticos más grandes que desactivan la zeolita por la formación de coque.

Dependiendo de las condiciones de reacción, y los tipos de catalizadores, el inicio de los ciclos de reacción y las etapas de reacción varían.

Sobre las condiciones de reacción de MTO, la temperatura de reacción suele estar comprendida entre 350 °C y 400 °C [53, 59, 61]. A estas temperaturas las zeolitas suelen alcanzar mayores actividades catalíticas. Además, la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica.

## 2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es sintetizar varias zeolitas de estructura LTA con distinta relación Si/Al y emplearlas como catalizadores en la reacción de metanol a olefinas (MTO), con el fin de estudiar la influencia del contenido en Al sobre la actividad catalítica.

Como objetivos parciales, se han propuesto los siguientes:

- Síntesis de zeolitas del tipo LTA con la misma relación Si/Al = 50, empleando dos métodos de síntesis diferentes descritos en la bibliografía [53, 54].
- Síntesis de zeolitas del tipo LTA de relación Si/Al = 5 empleando otro método de síntesis descrito en bibliografía [58].
- Comparación de las propiedades de las zeolitas sintetizadas mediante el uso de distintas técnicas de caracterización, tales como difracción de Rayos X, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), análisis elemental, análisis termogravimétrico (TG), análisis químico por ICP, adsorción de N<sub>2</sub> (BET) para la determinación de la porosidad y área superficial.
- Evaluación de la actividad catalítica de todas las zeolitas preparadas en la reacción de metanol a olefinas (MTO) utilizando la misma velocidad espacial y las mismas condiciones de reacción.
- Análisis del coque alojado en las zeolitas desactivadas mediante análisis por cromatografía de gases - espectrometría de masas (GC-MS).

### 3. Procedimiento experimental

#### 3.1 Reactivos

Los reactivos empleados para hacer la síntesis de zeolita LTA con el método de Boal, et. al [53], han sido los siguientes:

- 1,2-dimetilimidazol 98 %, Sigma-Aldrich
- Cloruro de 4-metilbencilo 98 %, Sigma-Aldrich
- Tolueno 99 %, Sigma-Aldrich
- Resina de intercambio, Amberlite, IRN 78 Hydroxide form, Sigma-Aldrich
- Ácido clorhídrico, (HCl) (0,1 N), Sigma-Aldrich
- Tetraetilortosilicato (TEOS) 98 %, Merck
- Hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado (TMAOH·5H<sub>2</sub>O) 97 %, Sigma-Aldrich
- Siembra de zeolita pura sílice sintetizada de la estructura de zeolita LTA
- Isopropóxido de aluminio (IPA) 98 %, Sigma-Aldrich
- Ácido fluorhídrico (HF) (50 % en agua), Sigma-Aldrich
- Acetado de etilo 99 %, Sigma-Aldrich
- Agua milliQ, Millipore

Para hacer la síntesis de zeolita LTA (ITQ-29) con el método inventado de Corma, et. al [54], los reactivos necesarios han sido los siguientes:

- 2,3,6,7-Tetrahidro-1H,5H-benzo[ij]quinolizina (Julolidina) 97 %, Sigma-Aldrich
- Acetado de etilo 99 %, Sigma-Aldrich
- Ioduro de metilo (CH<sub>3</sub>I) 99 %, Sigma-Aldrich
- Resina de intercambio de hidróxido, Amberlite, IRN 78 Hydroxide form, Sigma-Aldrich
- Ácido clorhídrico, (HCl) (0,1 N), Sigma-Aldrich
- Tetraetilortosilicato (TEOS) 98 %, Merck
- Hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) (25 % en agua), Sigma-Aldrich
- Siembra de zeolita pura sílice sintetizada de la estructura de zeolita LTA
- Isopropóxido de aluminio (IPA) 98 % y 99,99 %, Sigma-Aldrich
- Ácido fluorhídrico (HF) (50 % en agua), Sigma-Aldrich
- Agua milliQ, Millipore



Para hacer la síntesis de zeolita LTA (UZM-9) con el método patentado [58], los reactivos necesarios han sido los siguientes:

- ❖ Hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) (35 % en agua), Sigma-Aldrich
- ❖ Hidróxido de dietildimetilamonio (DEDMAOH) (20 % en agua), Sigma-Aldrich
- ❖ Cloruro de Tetrametilaluminio (TMACl) 97 %, Sigma-Aldrich
- ❖ Cloruro sódico (NaCl) 99,5 %, Scharlau
- ❖ Sílice coloidal LUDOX-AS-40, 40 %, Sigma-Aldrich
- ❖ Aluminio sec-butóxido 97 %, Sigma-Aldrich
- ❖ Agua milliQ, Millipore
- ❖ Cloruro amónico (NH<sub>4</sub>Cl) 99,5 %, Sigma-Aldrich

Para realizar los ensayos catalíticos de metanol a olefinas (MTO), el reactivo principal aplicado ha sido el siguiente:

- Metanol (CH<sub>3</sub>OH) con calidad HPLC 99,99 %, Merck

Para hacer el análisis de del coque por GC-MS, los compuestos necesarios han sido los siguientes:

- Diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 99,9 % Scharlab
- Hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) 60 - 70 %, Sigma-Aldrich
- Ácido fluorhídrico (HF) (50 % en agua), Sigma-Aldrich

## 3.2 Condiciones de síntesis

### 3.2.1 Síntesis de zeolita LTA con relación Si/Al = 50

La zeolita LTA con relación Si/Al =50 se sintetiza siguiendo los dos procedimientos descritos en la bibliografía [53, 54]. En ambos casos se partió de 5 g de tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice y el resto de cantidades de los reactivos empleados se presenta en el Anexo 1.

Los procedimientos experimentales son los siguientes:

1) Con el método de Boal, et. al [53]:

a) Síntesis del ADE: La síntesis se realiza por reacción entre 1,2-dimetilimidazol y cloruro 4-metilbencilo en presencia de tolueno como disolvente en un matraz conectado a un condensador, a reflujo, y con agitación magnética durante 15 h. Finalmente, se enfría el sistema de reacción hasta temperatura ambiente, se filtra para obtener el producto sólido y se lava 3 veces con acetato de etilo. Se caracteriza el sólido obtenido por análisis

elemental y por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para su identificación y también se calcula el rendimiento. Cuando se confirma que se ha obtenido el ADE en forma de cloruro, se utiliza resina de intercambio aniónico en exceso para intercambiar totalmente los cloruros por hidróxidos, se determina el rendimiento del intercambio por valoración con  $\text{HCl}$  0,1 N, utilizando fenolftaleína como indicador.

b) Síntesis de zeolita LTA: Una vez obtenido el ADE en forma de hidróxido, se sintetiza la zeolita con relación  $\text{Si}/\text{Al} = 50$ . Las relaciones molares del gel preparado son:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 5$ ,  $\text{TMAOH}/\text{SiO}_2 = 0,05$ ,  $\text{ADE (OH)}/\text{SiO}_2 = 0,45$ ,  $\text{HF}/\text{SiO}_2 = 0,5$ . Además, se añade como siembra un 5 % de la sílice en forma cristales de zeolita LTA puramente silíceo (ITQ-29) para favorecer la cristalización. Esta zeolita estaba disponible en el laboratorio donde se han realizado estos experimentos. Con las relaciones indicadas, se calculan las cantidades necesarias de cada reactivo y se mezclan todos excepto el HF. La mezcla se mantiene en agitación hasta completar la evaporación del etanol formado en la hidrólisis del TEOS, junto con el exceso de agua hasta llegar a la composición final buscada. Entonces, se añade el HF y una suspensión que contiene la siembra en agua. El gel se reparte en dos autoclaves de acero inoxidable provistos de fundas de teflón y se calientan a  $125\text{ }^\circ\text{C}$  durante 7 días en una estufa provista de un sistema de rotación.

c) Recuperación de zeolita LTA: Al acabar la síntesis, se filtra la mezcla, se lava con agua destilada y se saca en un horno a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Una vez obtenido el sólido, se realiza el análisis de difracción de rayos X para identificar la fase cristalina comparándose con los difractogramas mostrados en la bibliografía [53]. También se analiza la morfología cristalina por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM); se realiza el análisis químico por ICP para determinar el porcentaje de los elementos que componen la zeolita (Si y Al); el análisis termogravimétrico (TG) para determinar la cantidad de compuestos orgánicos ocluidos y la temperatura máxima a la que se eliminan completamente para programar la calcinación del material. Después de la calcinación se repite el análisis de difracción de rayos X para evaluar los cambios cristalinos.

2) Con el método de Corma, et. al [54]:

El proceso es similar a la síntesis descrita anteriormente. En este caso el ADE se sintetiza por metilación de Julolidina con yoduro de metilo en presencia de acetato de etilo como disolvente, a temperatura ambiente. Se realizan dos adiciones de yoduro de metilo cada 3 días y se recupera el ADE en forma de sal de yoduro mediante filtración y lavado

con acetato de etilo. Tras realizar la caracterización mediante análisis elemental y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , se intercambia el ADE con una resina de intercambio aniónico para tenerlo en forma de hidróxido, siguiendo el mismo proceso descrito anteriormente.

Las relaciones molares del gel de síntesis son:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $\text{TMAOH}/\text{TO}_2$  (la cantidad molar de T es la suma de Si y Al) = 0,25,  $\text{HF}/\text{ADE (OH)} = 1$ ,  $\text{ADE (OH)}/\text{TO}_2 = 0,25$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{TO}_2 = 3$ . Igual que el caso anterior, se añade siembra de zeolita LTA puramente silíceo en una cantidad másica de 5 % de  $\text{SiO}_2$ . Para esta síntesis, la temperatura de cristalización es 125 °C en estático durante 5 días. También se realizaron experimentos a otros tiempos y temperaturas.

Los pasos restantes son similares al proceso de síntesis comentado anteriormente.

### 3.2.2 Síntesis de zeolita LTA con relación Si/Al = 5

La zeolita LTA con relación Si/Al = 5 se sintetiza por el método patentado [58] con los reactivos correspondientes. La cantidad de cada reactivo empleado se presenta en el Anexo 1.

En esta síntesis, no se utiliza un único ADE sino varios, y las relaciones molares de todos los reactivos son:

1  $\text{SiO}_2$ : 0,05  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0,3 TEAOH: 0,2 DEDMAOH: 0,05 TMACl: 0,05 NaCl: 17,4  $\text{H}_2\text{O}$

Las cantidades de los reactivos se calculan respecto de las relaciones molares indicadas y el orden de adición de los reactivos es el siguiente: 1) se mezcla el TEAOH con el DEDMAOH; 2) se añade Aluminio sec-butóxido y se agita durante 30 minutos; 3) se añade la sílice coloidal LUDOX-AS-40 agitándose 1 hora más, y luego se deja la mezcla en un bote de polipropileno cerrado, calentándose durante 24 horas a 100 °C; 4) se enfría a temperatura ambiente y se añade el TMACl con una parte de agua; 5) se añade el NaCl con el resto de agua y se mantiene la mezcla en agitación durante 30 minutos. Para esta síntesis, la temperatura de cristalización es 100 °C en estático durante 21 días. El resto del proceso es similar al de las síntesis comentadas en el apartado 3.2.1.

Como la zeolita LTA (UZM-9) sintetizada con este método de síntesis contiene cierta cantidad de cationes sodio ( $\text{Na}^+$ ), es necesario intercambiarlos con amonio y posteriormente calcinar para descomponerlo y tener así todos los aluminios compensados por protones, de forma que se generen los centros ácidos necesarios para emplear la zeolita como catalizador.

El intercambio se realiza por mezcla de la zeolita sintetizada y calcinada con una disolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2,5 M en una relación másica: 1 g zeolita: 10 g disolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , a 80 °C durante 1 hora en matraz con condensador de reflujo. Luego se filtra y se lava la zeolita con agua destilada hasta ausencia de cloruros, lo que se evalúa por el test de  $\text{AgNO}_3$ . Se seca la zeolita intercambiada y se calcina a 500 °C durante 3 horas en un horno. Por último, se repite el análisis químico por ICP para evaluar si el intercambio ha sido efectivo.

Finalmente, todas las zeolitas sintetizadas tras ser calcinadas e intercambiada, en el caso de la UZM-9, se pastillan y se tamizan para formar partículas de diámetro entre 0,2 -0,4  $\mu\text{m}$ , para su uso en el sistema de reacción de MTO y para realizar el análisis de adsorción de  $\text{N}_2$  para determinar el área superficial y volumen de microporo.

### 3.3 Ensayos catalíticos

En este trabajo se realizan dos ensayos de reacción de metanol a olefinas (MTO) a 350 °C y 400 °C en todas las zeolitas sintetizadas. La cantidad empleada para cada zeolita es 50 mg a una velocidad espacial de 0,8  $\text{h}^{-1}$ , cuyo método de cálculo se muestra en el Anexo 2.

Los equipos empleados se muestran en las siguientes figuras, Figura 3.1, 3.2:

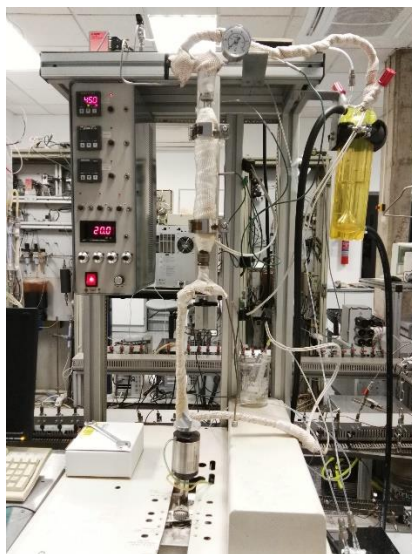


Figura 3.1 Sistema de reacción catalítica.



Figura 3.2 Sistemas de análisis cromatográfico  
(GC1: izquierdo, GC2: derecho).

Para hacer los ensayos de reacción de MTO, se emplea un sistema de reacción en estado gaseoso con reactor tubular de lecho fijo de vidrio (Figura 3.1) cubierto por manta de calentamiento de 150 °C regulando con un control PID por medio de un termopar pinchado en el interior del reactor, separándose de los catalizadores por un tubo de vidrio.

Las zeolitas empleadas son partículas pastilladas y tamizadas con diámetros entre 0,2 y 0,4 mm, para evitar sobrepresiones en el sistema de reacción. Antes de cargarse en el reactor, las zeolitas se mezclan con sílice del mismo diámetro para mantener la distribución de calor homogénea. La cantidad de catalizador es 50 mg diluido en 1,95 g de sílice.

Se introducen 500 ml de metanol líquido en un burbujeador situado en un baño termostatzado a  $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se introduce un flujo de nitrógeno cuyo caudal es regulado por un controlador de caudal másico, burbujeador en el metanol líquido. El flujo de salida del reactor se calienta a 150 °C para prevenir condensación de productos. Los productos circulan continuamente a través de 2 válvulas diferentes de 6 vías para el análisis en dos cromatógrafos.

Como ya ha comentado en el apartado 1.4, en la reacción de MTO en zeolitas de 8MR, se producen principalmente olefinas y parafinas ligeras. Así que, para obtener el análisis detallado, se emplean dos cromatógrafos de gases. Éstos contienen detectores de ionización de llama (FID) con columnas capilares utilizando helio como gas portador (Figura 3.2). Con los dos cromatógrafos de gases, el análisis global de productos se realiza sobre 20 minutos. Los datos de referencia de cada cromatógrafo de gases son:

- GC1: Varian 3400 con 50 m de columna capilar PONA a una temperatura 370 °C constante en el trabajo, el tiempo de análisis es sobre 5 minutos.

- GC2: Varian 3800 Con 30 m de columna capilar Alumna-Plot de 0,53 de diámetro. Se necesita un programa de calentamiento: de 60 °C a 220 °C con una rampa de 20 °C/min y a 220 °C 8 minutos, el tiempo de análisis es sobre 16 minutos.

Ambos cromatógrafos poseen detectores FID cuyas señales son integradas con el software Varian Star, que permite convertirlas a texto y mediante un procedimiento de cálculo con una plantilla de Excel se calculan la conversión de metanol y las selectividades a productos, respecto de los datos experimentales.

La conversión y las selectividades se calculan basadas en metanol alimentado. La conversión se obtiene de los análisis de GC1. Además, en GC1, se detectan las trazas de isobutano C4, los productos C5 y los más pesados.

El GC2 se utiliza para separar completamente las olefinas y parafinas de C2 a C4.

Se emplea aire como regenerador del catalizador desactivado para que, a alta temperatura (540 °C), el aire puede quemar los hidrocarburos ocluidos en el interior de las zeolitas.

El procedimiento experimental consiste en los siguientes pasos:

- 1) Se carga la mezcla del catalizador de 50 mg con 1,95 g de sílice en el reactor de vidrio regenerándose con aire de 80 ml/min a 540 °C durante 3 horas.
- 2) Se enfría el sistema de reacción con aire hasta 350 °C que es la temperatura de operación en el primer ensayo.
- 3) Se cambia a nitrógeno con un caudal de 30 ml/min con 15 minutos para eliminar el aire en el sistema de reacción. Se cierra la válvula de salida y se empieza a burbujear el flujo de nitrógeno en el metanol a -17 °C. Cuando se observa burbujas en el contenedor de metanol, antes de ejecutar los sistemas de análisis cromatográfico, se cuenta 2 minutos para garantizar que el metanol llegue al reactor con el fin de empezar a analizar los productos.
- 4) Cuando se observa que el catalizador ya está desactivado, se bajan las reacciones y se empieza a regenerar el catalizador con flujo de aire de 80 ml/min a 540 °C durante 12 horas.
- 5) Al acabar el periodo de regeneración, se repite la reacción de MTO a 400 °C hasta que se desactiva el catalizador.
- 6) Se analizan todos los resultados de conversión de metanol y selectividades a productos en los dos ensayos catalíticos realizados.

Finalmente, se analiza el coque alojado en todos los catalizadores empleados mediante extracción ácida y análisis cromatográfico de gases con detector de espectrometría de masas (GC-MS) para identificar la composición principal del coque a nivel molecular.

Para realizar este análisis, en primer lugar, se añade 10 ml de disolución acuosa de HF a cada zeolita utilizada en un bote plástico cerrado, agitándose con imán magnético más de 12 horas para disolver totalmente la muestra en disolución de HF. Luego, se añade 10 ml del diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) en la disolución, agitándose 3 horas para extraer el coque y separarlo del HF, para evitar el daño del equipo de análisis por el HF. Una vez se ha extraído el coque completamente en la fase de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se separa la disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con papel de filtro. La cantidad necesaria para realizar el análisis de GC-MS es 1  $\mu\text{g}$ . Los residuos de disolución de HF se neutralizan con hidróxido de calcio. Para detectar la composición del coque más claramente, no se diluye la muestra antes de analizarse en el equipo de GC-MS.

El programa de calentamiento aplicado en el análisis cromatográfico del coque empieza desde 50 °C manteniéndose 2 minutos, luego, se aumenta hasta 280 °C con un incremento de 4 °C/min, se mantiene a esa temperatura 30,5 minutos. El programa total tarda unos 90 minutos y se muestra en la siguiente figura, Figura 3.3:

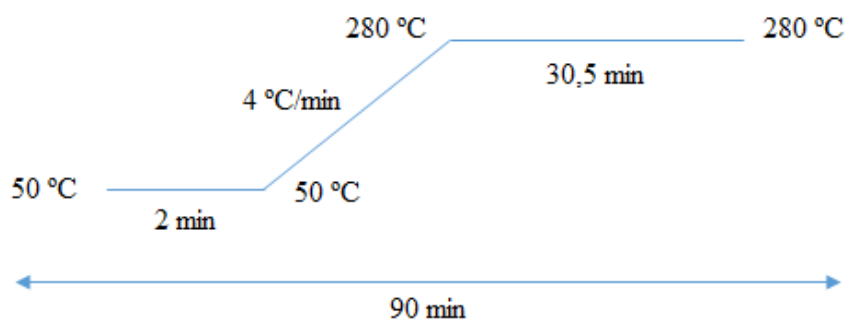


Figura 3.3 Rampas de programa de temperaturas aplicadas en el análisis por cromatografía de gases - espectrometría de masas (GC-MS).

Para estudiar la influencia de las posibles impurezas de los botes plásticos, de papeles del filtro y de las disoluciones HF y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  empleadas en el procedimiento de análisis se realiza un ensayo en blanco en el que se repite todo el proceso del análisis sin añadir muestra de zeolita. Finalmente, se compara el resultado del ensayo en blanco con los resultados de muestras para evaluar la influencia de las impurezas experimentales.

### 3.4 Técnicas de caracterización

#### 3.4.1 Análisis elemental

La técnica de análisis elemental se utiliza para determinar el contenido en C, H y N de las moléculas orgánicas sintetizadas para ser empleadas como ADEs. Este análisis se realiza en un analizador EA 1108 CHNSO de Fisons Instruments.

#### 3.4.2 Resonancia Magnética Nuclear de líquidos (RMN)

La resonancia magnética nuclear de líquidos (RMN) es una técnica importante para determinar las estructuras moleculares. Muestra información sobre el entorno de cada núcleo. Basado en la interacción entre el campo magnético nuclear y el campo magnético aplicado, este análisis permite estudiar distintas formas químicas de un mismo tipo de átomo.

En este trabajo, se emplea esta técnica para estudiar los núcleos  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  de los ADEs. Los análisis se han realizado en un equipo Bruker 300 Ultrashield, tras disolver las muestras en agua deuterada.

#### 3.4.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X sirve para determinar la estructura cristalina de los sólidos. Se basa en las interferencias constructivas que se forman cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre el sólido, de una longitud de onda del orden de las distancias interatómicas del sólido que se quiere estudiar.

El difractograma de una sustancia depende de la disposición de los átomos que la componen, dando información de su estructura y fases cristalinas por la Ley de Bragg [27]:

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

Donde:

- $n$  es un número entero
- $\lambda$  es la longitud de la radiación incidente
- $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina
- $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

Los análisis se han realizado en un difractómetro CUBIX PRO PANalytical empleando radiación  $\text{CuK}\alpha$  y en el rango de 2 a 40 ° ( $2\theta$ ). Los difractogramas se han analizado con el programa ‘‘X’Pert High Score Plus’’.



#### **3.4.4 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)**

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) se emplea para determinar la distribución, tamaño y forma de los cristales.

En este trabajo el equipo empleado es un microscopio electrónico de barrido ZEISS modelo “ULTRA 55” de ZEISS OXFORD INSTRUMENTS. Este equipo permite obtener imágenes de resolución de unos 5-15 nm. Tiene capacidad para medir la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra, y mostrar figuras de forma tridimensional mediante imagen digital.

#### **3.4.5 Análisis térmico**

El análisis termogravimétrico (TG) se basa en la medida de la variación de masa de una muestra con la evolución de la temperatura en una atmósfera controlada. Se ha empleado el equipo TGA/SDTA851e de Mettler Toledo con una cantidad de muestra entre 5 y 10 miligramos y una variación de temperatura entre 20 y 800 °C en flujo de aire, para cuantificar toda la materia orgánica ocluida en el interior de los poros de las zeolitas y determinar las temperaturas de calcinación necesarias para su eliminación.

#### **3.4.6 Análisis químico**

El análisis químico de las zeolitas sintetizadas se ha realizado mediante la técnica de espectroscopía de emisión atómica ICP “Inductively Coupled Plasma”. Esta técnica se basa en la medición de la radiación emitida de un elemento al producirse la relajación del estado excitado al estado fundamental inducido por la fuente de plasma. La radiación emitida de cada elemento es proporcional a su concentración en la muestra, por lo tanto, se puede realizar el análisis cuantitativo de cada elemento en la muestra seleccionada. Para las zeolitas preparadas en este trabajo, se ha medido la cantidad de Si, Al y Na. Previamente, es necesaria disolver las muestras de zeolita en una disolución ácida que consiste en una mezcla de HF, HNO<sub>3</sub> y HCl con una relación molar de 1 HF: 1 HNO<sub>3</sub>: 3 HCl. Los análisis se han realizado en un espectrofotómetro de emisión de plasma acoplado Varian 715-ES.

#### **3.4.7 Isotherma de adsorción de nitrógeno a 77 K**

La medida de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K es una técnica que permite determinar la superficie específica de los materiales porosos, conociendo a la vez el volumen y la distribución de tamaño de sus poros.

La determinación de la superficie específica se realiza por las siguientes ecuaciones:

La ecuación de Brunauer, Emmet y Teller (BET) [65]:

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P^0}$$

Dónde:

$P/P^0$  es la presión relativa de nitrógeno adsorbido en la muestra

$P$  es la presión de equilibrio para el recubrimiento de una determinada superficie

$P^0$  es la presión de vapor del  $N_2$  a 77 K

$V$  es el volumen de  $N_2$  adsorbido

$V_m$  es el volumen requerido para cubrir la superficie de una monocapa del adsorbato

$C$  es el término asociado con el calor de adsorción de la primera monocapa

La superficie específica se calcula a partir del valor de  $V_m$  con la siguiente ecuación [65]:

$$S_{BET} = V_m \frac{N}{V_{N_2}} A$$

Dónde:

$A$  es el área de una molécula de  $N_2$  que tiene un valor  $0,162 \text{ nm}^2/\text{molécula } N_2$

$\frac{N}{V_{N_2}}$  es el número de Avogadro por unidad de volumen de gas

El área y volumen de microporos de zeolitas se pueden determinar por la gráfica desarrollada por De Boer conocido como “t-plot” [66].

Antes de realizar el análisis, se pastillan y se tamizan las zeolitas para obtener un tamaño de partícula adecuado entre 0,2 y 0,4 mm para evitar problemas en el equipo de análisis. Se precalientan las muestras a 400 °C y vacío durante 12 horas para desgasificarlas, y posteriormente se dejan enfriar a temperatura ambiente para obtener el peso exacto de la muestra limpia que en general debe ser mayor de 200 mg.

Después de la desgasificación, se introduce la muestra en el equipo ASAP 2420 de Micromeritics, colocando el *dewar* de nitrógeno líquido a la temperatura de 77 K, y se lleva a cabo la medida del volumen de  $N_2$  adsorbido sobre la muestra en función de la presión.

### **3.4.8 Análisis por cromatografía de gases – espectrometría de masas (GC-MS)**

El análisis por cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas se utiliza para identificar los compuestos moleculares mediante sus patrones de fragmentación de por comparación con librerías NIST. En este trabajo, se ha realizado este análisis para identificar los compuestos carbonos que componen el coque en el interior de las zeolitas utilizadas en la reacción de MTO. El equipo empleado es un cromatógrafo de gases con detector de espectrometría de masas (GC-MS-QP2010 Plus SHIMADZU).

## 4. Discusión de Resultados

### 4.1 Síntesis y caracterización de zeolitas LTA

#### 4.1.1 Síntesis y caracterización de los ADEs empleados para zeolitas LTA de Si/Al = 50

Según el método de Boal, et. al [53], la síntesis del ADE, imidazolio monocuaternario (llamado ADE 1 en este trabajo), se realiza por reacción de 1,2-dimetilimidazol y cloruro de 4-metilbencilo (reactivo limitante). La cantidad de los reactivos empleados fue 23,226 g de 1,2-dimetilimidazol y 30,599 g de cloruro de 4-metilbencilo con lo que si se obtuviera el rendimiento completo, se debería obtener 51,61 g de producto. El rendimiento de la reacción se muestra en la Tabla 4.1.

Según el método de Corma, et. al [54], la síntesis del ADE, Ioduro de metiljulolidina (llamado ADE 2 en este trabajo), consiste en la metilación de Julolidina con exceso de yoduro de metilo. El reactivo limitante es Julolidina y se partió de 25,644 g con lo que la cantidad máxima teórica del ADE 2 sería 46,64 g. En el experimento, el peso obtenido fue 12,61 g. El rendimiento de reacción se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Rendimiento de reacción y pesos teóricos y reales de los ADE 1 y ADE 2

	ADE 1	ADE 2
Cantidad máxima teórica (g)	51,61	46,64
Cantidad sintetizada real (g)	40,06	12,61
Rendimiento (%)	77,62	27,03

Como se observa en la Tabla 4.1, el rendimiento de reacción de ADE 1 es mucho mayor que el de ADE 2.

#### 4.1.1.1 Resultados de análisis por RMN de los ADEs

Los resultados de análisis de RMN para los dos ADEs sintetizados se muestran en las Figuras 4.1y 4.2.

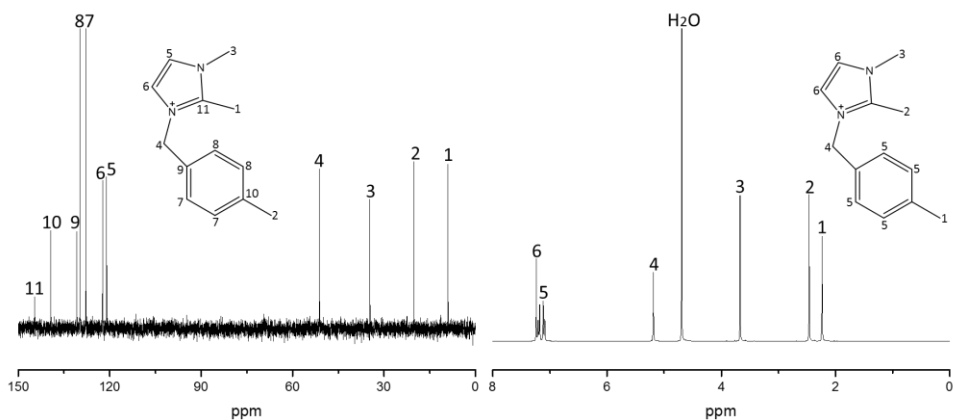


Figura 4.1 Resultados de RMN de ADE 1:  
 $^{13}\text{C}$ -RMN (izquierda);  $^1\text{H}$ -RMN (derecha) con disolvente ( $\text{D}_2\text{O}$ ).

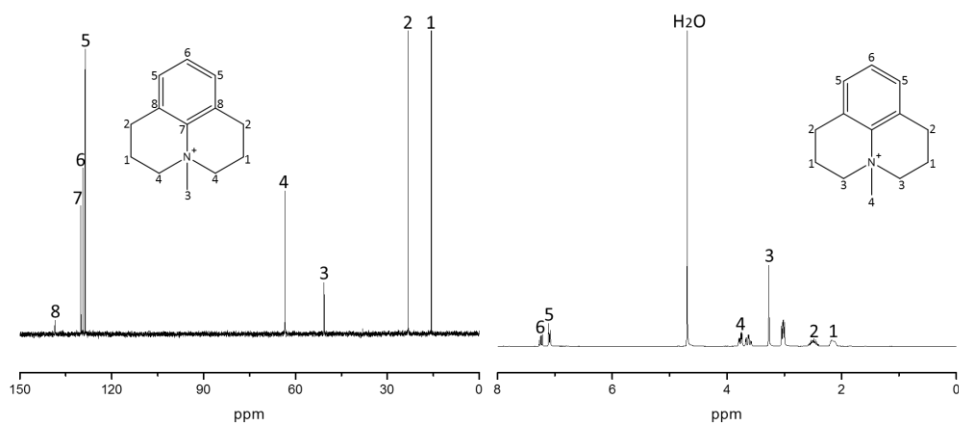


Figura 4.2 Resultados de RMN de ADE 2:  
 $^{13}\text{C}$ -RMN (izquierda);  $^1\text{H}$ -RMN (derecha) con disolvente ( $\text{D}_2\text{O}$ ).

Los resultados de  $^{13}\text{C}$ -RMN y de  $^1\text{H}$ -RMN para los dos ADEs sintetizados coinciden con los reportados en las publicaciones correspondientes [53, 54]. Por tanto, se puede afirmar que se han sintetizado con éxito ambos ADEs.

#### 4.1.1.2 Resultados de análisis elemental de los ADEs

Las relaciones atómicas de C/N y de H/N teóricos de los ADEs y las obtenidas a partir de los resultados de análisis elemental se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Valores teóricos y de análisis de % C, de % N, de % H (% en peso), de C/N y de H/N (relaciones atómicas) de los ADEs sintetizados

		% C	% N	% H	C/N	H/N
ADE 1	Valor teórico	65,90	11,83	7,18	6,50	8,50
	Valor de análisis	64,61	11,76	7,37	6,41	8,78
ADE 2	Valor teórico	49,49	4,44	5,71	13,00	18,00
	Valor de análisis	49,20	4,60	5,92	12,48	18,02

En la Tabla se observa que los valores de las relaciones de C/N y de H/N obtenidos son similares a los valores teóricos. Por los resultados de análisis elemental y los de RMN, se puede concluir que los ADEs sintetizados son idénticos a los objetivos.

Una vez identificados los ADEs sintetizados, se realizó el intercambio iónico con resina en forma de hidróxido en exceso para pasar las sales de haluro a los hidróxidos de los ADEs que se emplearán en la síntesis de las zeolitas LTA de relación Si/Al = 50.

Después de hacer los intercambios con resina en medio acuoso, se lleva a cabo la valoración de las disoluciones con HCl, y se obtiene la concentración de OH<sup>-</sup> en cada disolución de ADE en forma hidróxido (ADE (OH)) que son C<sub>(OH<sup>-</sup>)</sub> = 0,55 M (ADE (OH)1) y 0,19 M (ADE (OH) 2). Las cantidades molares de OH<sup>-</sup> teóricas y las de OH<sup>-</sup> obtenidas, junto con los rendimientos del intercambio iónico se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Cantidades molares de OH<sup>-</sup> de los ADEs (OH) y sus rendimientos de intercambio iónico respectivos

	ADE 1	ADE 2
Cantidad de OH teórica (mol)	0,0856	0,0394
Cantidad de OH experimental (mol)	0,0623	0,0358
Rendimiento (%)	72,80	90,95

Según la Tabla 4.3, los rendimientos del intercambio iónico de los ADEs (OH) son razonables y ambos son aplicables en las síntesis de zeolitas.

#### 4.1.2 Síntesis y caracterización de zeolitas LTA de Si/Al = 50

Se han llevado a cabo diversos experimentos de síntesis empleando los ADEs descritos en el apartado anterior y los 2 métodos de síntesis reportados en la bibliografía para zeolitas LTA de alta relación Si/Al. En concreto, se ha partido de geles de relación Si/Al = 50 [53, 54]. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Resultados de experimentos

Experimento	Método	Composición de gel	T (°C)	Régimen	t (días)	Resultado de DRX
1	1 [53]	1 SiO <sub>2</sub> : 0,01 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,05 TMAOH: : 0,45 ADE 1 (OH): 0,5 HF: 5 H <sub>2</sub> O	125	agitación	7	LTA
					7	LTA
2a	2 [54]	1 SiO <sub>2</sub> : 0,01 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,25 TMAOH: : 0,25 ADE 2 (OH): 0,5 HF: 3 H <sub>2</sub> O	125	estático	5	LTA + Amorfo
					7	LTA + RUT
2b	2 [54]	1 SiO <sub>2</sub> : 0,01 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,25 TMAOH: : 0,25 ADE 2 (OH): 0,5 HF: 3 H <sub>2</sub> O	125	agitación	5	LTA + Amorfo
					7	LTA + RUT
2c	2 [54]	1 SiO <sub>2</sub> : 0,01 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,25 TMAOH: : 0,25 ADE 2 (OH): 0,5 HF: 3 H <sub>2</sub> O	135	estático	3	LTA + Amorfo
					5	LTA + RUT
2d	2 [54]	1 SiO <sub>2</sub> : 0,01 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *: 0,25 TMAOH: : 0,25 ADE 2 (OH): 0,5 HF: 3 H <sub>2</sub> O	135	estático	3	LTA+ (poco RUT)
					5	LTA+ RUT
2e	2 [54]	1 SiO <sub>2</sub> : 0,01 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *: 0,25 TMAOH: : 0,25 ADE 2 (OH): 0,5 HF: 3 H <sub>2</sub> O	125	estático	5	LTA+ (muy poco RUT)
					7	LTA+ RUT

\*Se empleó isopropóxido de Al (99,99 %), en los experimentos anteriores fue de 98 %.

Los resultados de la tabla muestran que el método 1 [53] dio lugar a la obtención de la zeolita LTA, mientras que el método 2 dio algunos problemas de reproducibilidad. En el experimento 2a se obtuvo zeolita LTA con una cantidad apreciable de material amorfo a 5 días de cristalización a 125 °C en estático, mientras que a tiempo más largo (7 días), se obtuvo una mezcla de LTA y otra fase cristalina, identificada como RUT. La estructura RUT da nombre al material RUB-10 que consiste en cajas cuya apertura máxima está constituida por anillos de 6 tetraedros (inferior a 2 Å) lo cual la hace inaccesible a casi todas las moléculas de interés.

A continuación, se realizaron experimentos de síntesis partiendo de la misma composición de gel, pero en distintas condiciones de cristalización. Así, se llevó a cabo la síntesis a 125 °C con agitación y a 135 °C en estático (experimento 2b y 2c). Sin embargo, los resultados obtenidos fueron similares al del experimento 2a, sin mejoras significativas.

Una de las posibles causas de la falta de reproducibilidad en la síntesis de zeolitas puede estar relacionada con la presencia de impurezas en los reactivos de partida. De hecho, en la síntesis se emplea isopropóxido de Al que se puede hidrolizar parcialmente con el tiempo de almacenamiento, lo que puede influir en la formación de la zeolita. Además, este reactivo se vende comercialmente con un 98 % de pureza o con un 99,99 % y, dado que en los experimentos descritos se había empleado el del 98 %, se decidió probar con el de mayor pureza. Los experimentos realizados con el isopropóxido de mayor pureza (experimento 2d y 2e) dieron como resultado la obtención de zeolita LTA

con una pequeña impureza de RUT a 3 días a 135 °C en estático (experimento 2d) y zeolita LTA prácticamente pura (experimento 2e) a 125 °C en estático y 5 días, tal como se muestra en la Tabla 4.4. Hay que destacar que al aumentar el tiempo de cristalización se favorece la formación de la impureza de zeolita RUT. Estos resultados confirman la gran influencia que tienen los reactivos de partida en la síntesis, en particular, el isopropóxido de Al.

Por lo tanto, se han seleccionado las zeolitas de los experimentos 2d y 2e como los mejores materiales obtenidos en estas condiciones y se someterán a caracterización por distintas técnicas y se compararán con la zeolita obtenida por el otro método (método 1).

Para simplificar las siguientes explicaciones, se denominan las zeolitas sintetizadas con los números de los experimentos correspondientes, por ejemplo: la zeolita sintetizada por el método 1, en el experimento 1: zeolita 1 y las zeolitas sintetizadas por el método 2 en el experimento 2a: zeolita 2a; en el experimento 2d: zeolita 2d; en el experimento 2e: zeolita 2e.

#### 4.1.2.1 Resultados de difracción de rayos X para las zeolitas sintetizadas

Los difractogramas de rayos X (DRX) se muestran en las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5.

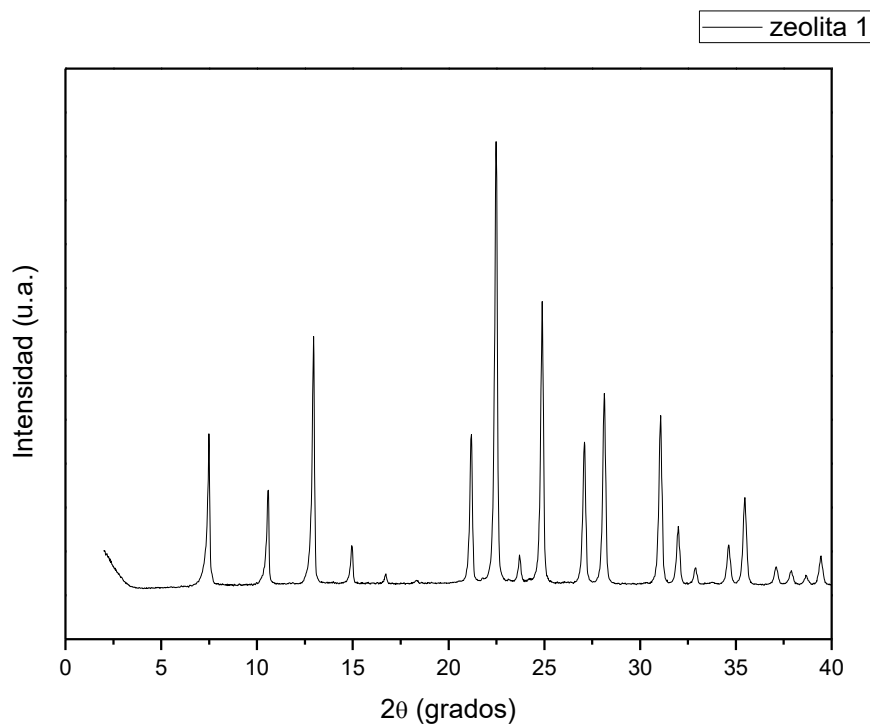


Figura 4.3 DRX de la zeolita 1.



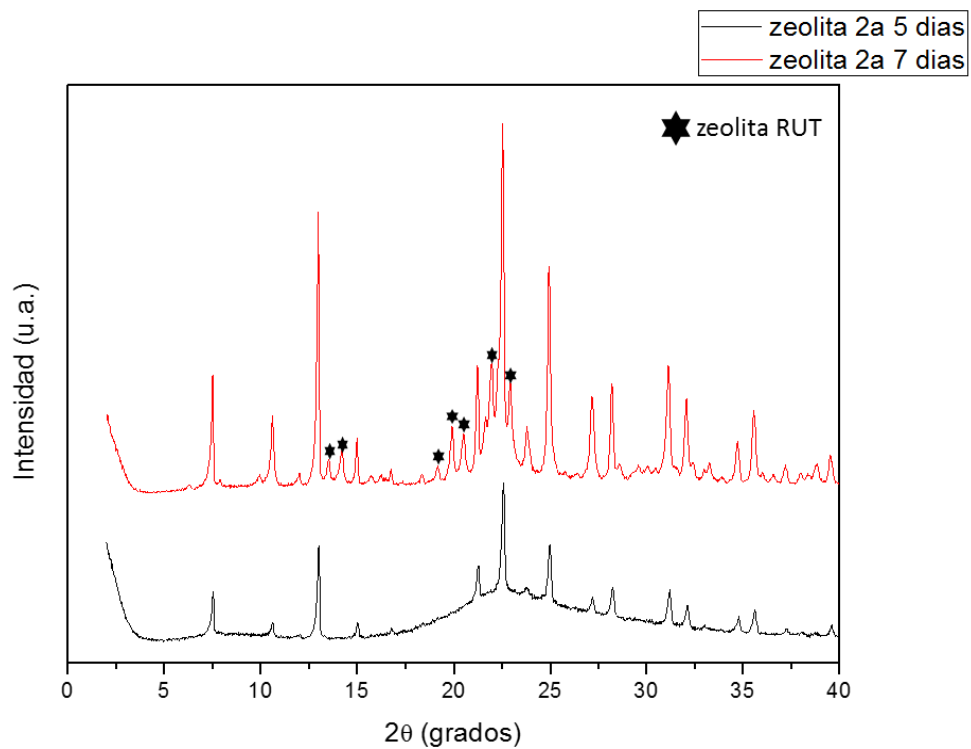


Figura 4.4 DRX de las zeolitas 2a obtenidas en 5 días y en 7 días.

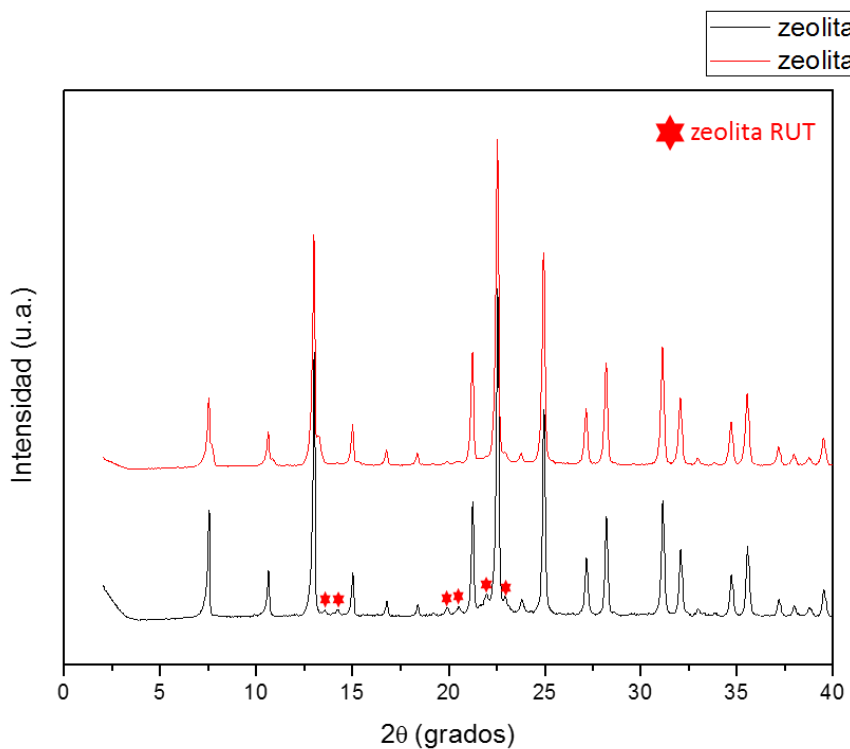


Figura 4.5 DRX de las zeolitas 2d y 2e.

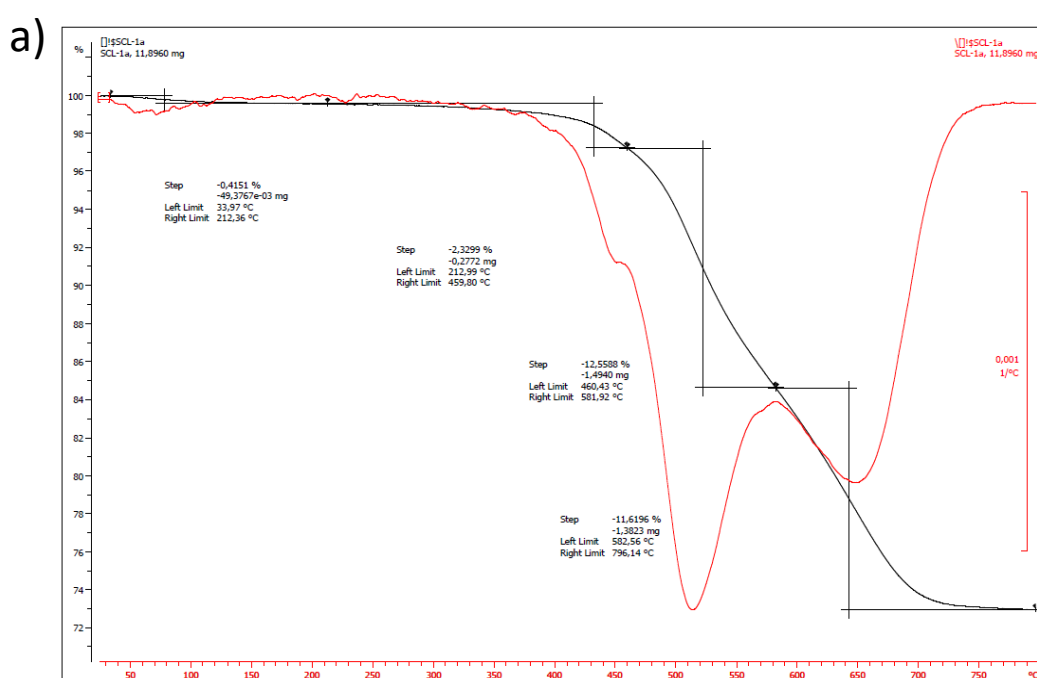
El difractograma de rayos X de la zeolita 1 se muestra en la Figura 4.3, donde se puede apreciar la presencia de los picos característicos de la zeolita LTA, sin detectarse impurezas ni material amorfo. Por otro lado, en la Figura 4.4, se muestran los DRX de la zeolita 2a, donde se aprecia claramente que a tiempos cortos hay material amorfo además de zeolita LTA y aparecen picos que corresponden a la estructura RUT como impureza a tiempos más largos.

Los difractogramas de las zeolitas 2d y 2e empleando isopropóxido de Al de mayor pureza, se muestran en la Figura 4.5. En este caso, los picos correspondientes a la impureza de zeolita RUT son de mucha menor intensidad en la zeolita 2d y casi inapreciables en la zeolita 2e.

Si se comparan los difractogramas obtenidos para la zeolita 1 con los de las zeolitas 2d y 2e, se puede concluir que esencialmente son coincidentes, salvo la pequeña impureza de zeolita RUT en la zeolita 2d y corresponden con la estructura LTA.

#### 4.1.2.2 Resultados de análisis térmico (TG)

La calcinación de las zeolitas sintetizadas es necesaria para eliminar los compuestos orgánicos ocluidos en la porosidad para generar los centros ácidos Brönsted (H). La calcinación se realiza en mufla con programas de temperatura de acuerdo con resultados de análisis térmico (TG) que indica la cantidad de materia orgánica y la temperatura a la que se elimina. Los resultados obtenidos de análisis térmico (TG) se muestran en la Figura 4.6.



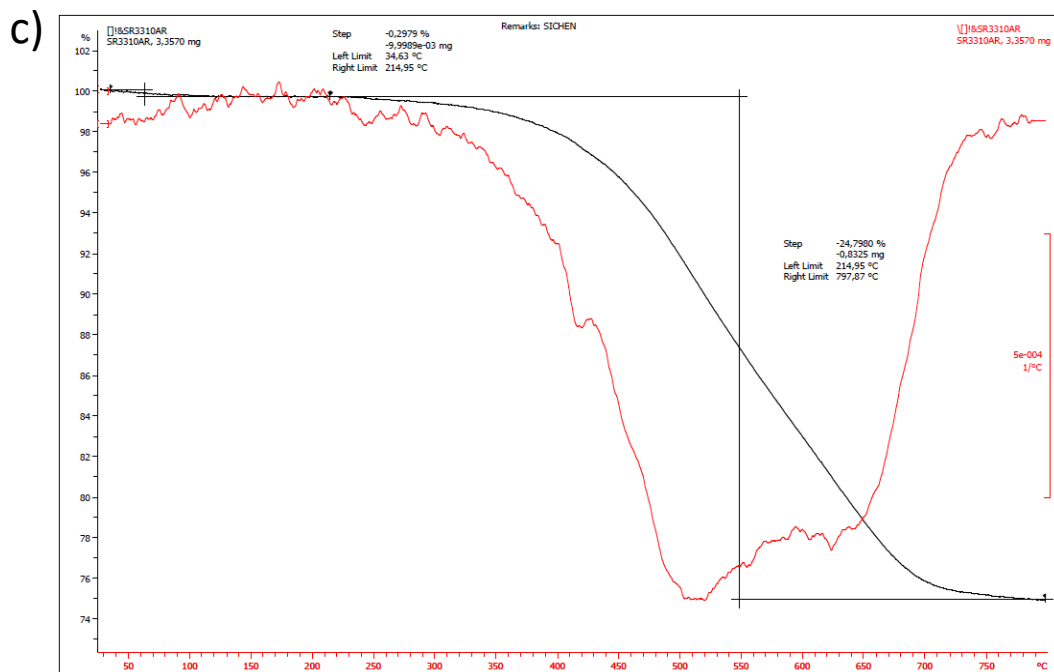
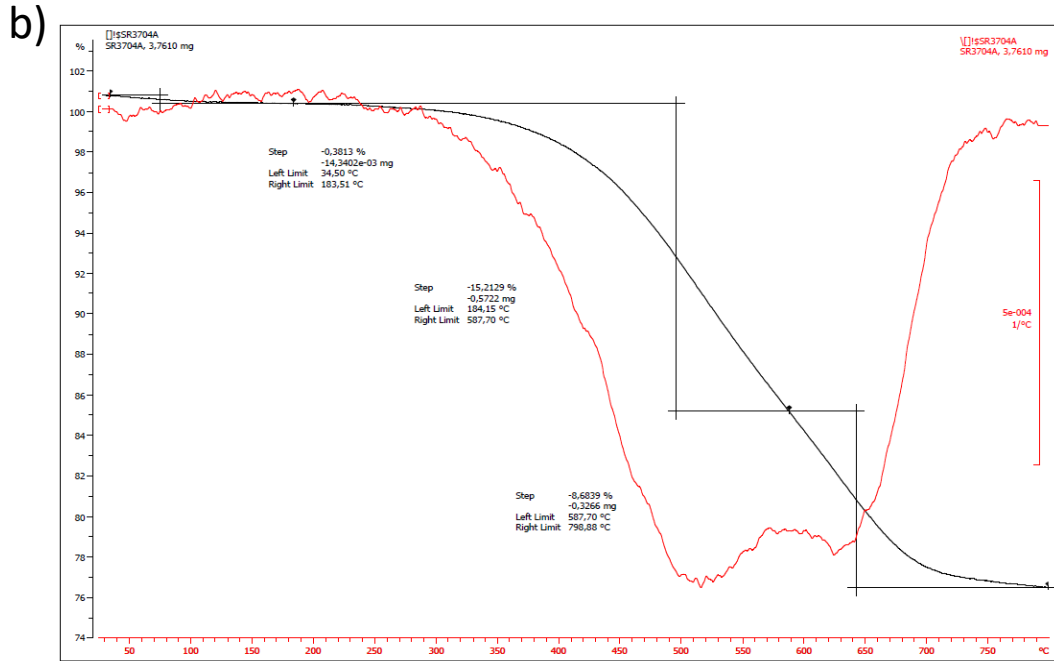


Figura 4.6 Resultados de análisis térmico (TG) de las zeolitas LTA  
a) zeolita 1; b) zeolita 2d; c) zeolita 2e.

Según los resultados en la Figura 4.6, se observa que, para las 3 zeolitas sintetizadas, la cantidad de compuestos orgánicos incorporados son similares, alrededor del 24 – 26 %.

Para la zeolita 1, a partir de 650 °C, la velocidad de eliminación de los orgánicos disminuye (Figura 4.6 a)) lo que significa que después de 650 °C, ya no queda mucha materia orgánica. Para las zeolitas 2d y 2e, se observa el mismo fenómeno a partir de

650 °C (Figura 4.6 b) y c)). Por lo tanto, se aplica un único programa de temperatura en mufla para calcinar las 3 zeolitas, que se muestra en la Figura 4.7.

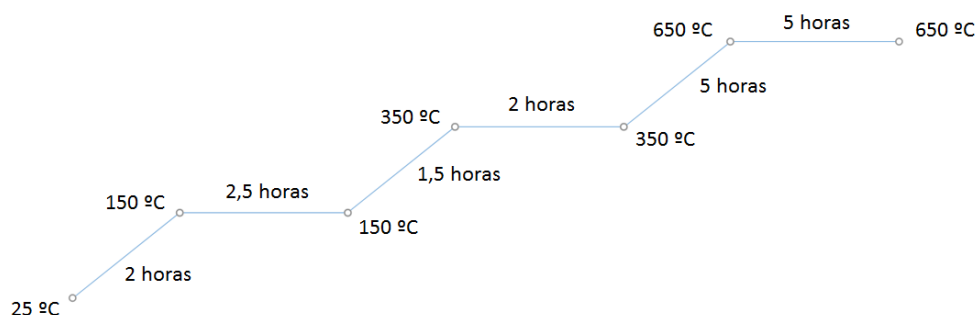


Figura 4.7 Programa de temperatura empleado para la calcinación de las zeolitas 1, 2d y 2e.

#### 4.1.2.3 Resultados de difracción de rayos X para las zeolitas calcinadas

Después de la calcinación de las zeolitas, se repiten los análisis de difracción de rayos X para determinar si las estructuras se han mantenido tras eliminar los compuestos orgánicos a alta temperatura. Los difractogramas de rayos X (DRX) se muestran en las Figuras 4.8 y 4.9.

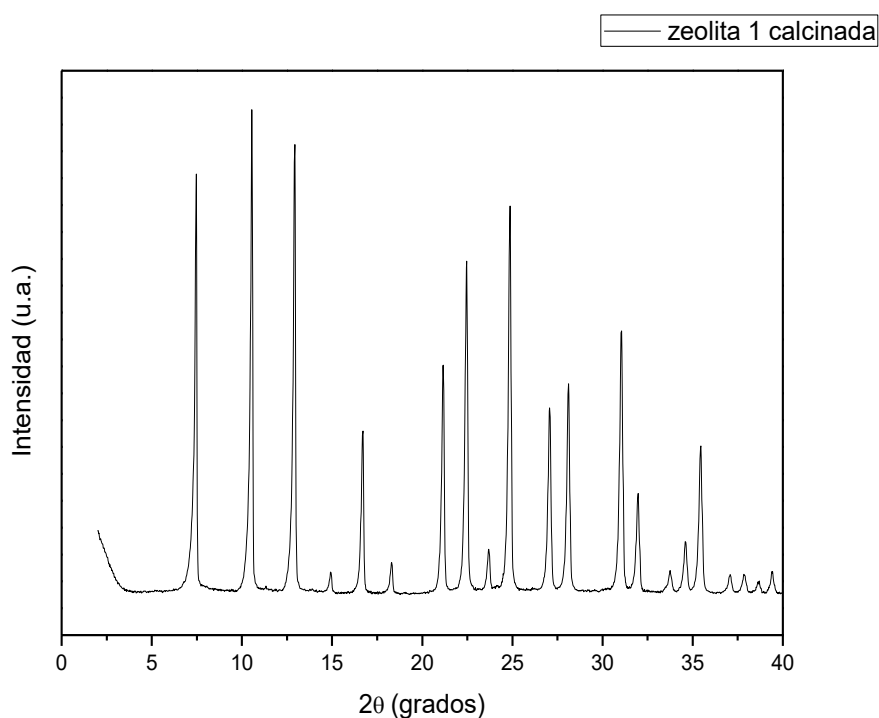


Figura 4.8 DRX de la zeolita 1 calcinada.

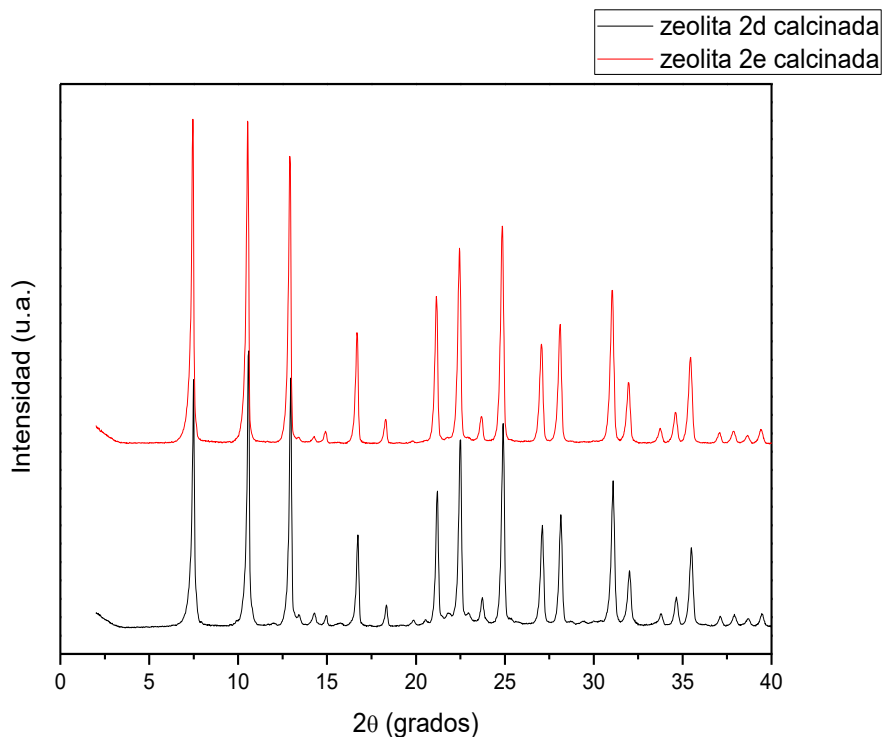


Figura 4.9 DRX de las zeolitas 2d y 2e calcinadas.

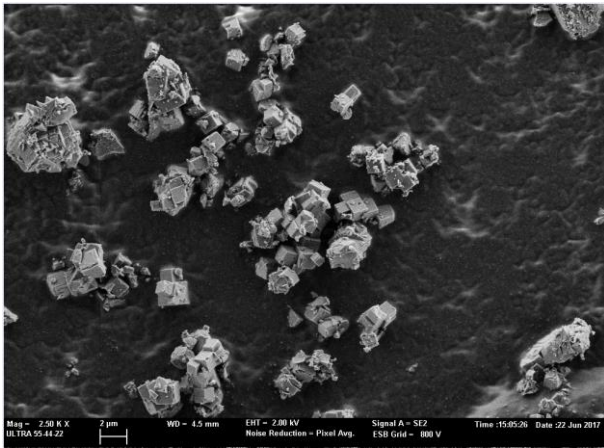
En las Figuras 4.8, 4.9 se observa que, después de la calcinación, los difractogramas de rayos X se modifican por la eliminación de los compuestos orgánicos alojados en el interior de las zeolitas (comparar Figuras 4.3, 4.5 con Figuras 4.8 y 4.9), pero se mantiene la cristalinidad. Las zeolitas 2d y 2e, después de la calcinación, siguen mostrando la presencia de picos de difracción de la zeolita RUT que aparece como impureza en estas síntesis. La zeolita 2e calcinada presenta una cantidad de impureza menor que la de zeolita 2d, estimándose su presencia en un valor inferior al 3 %, por lo que se puede considerar prácticamente pura.

Los difractogramas de rayos X obtenidos después de la calcinación coinciden con los publicados [53, 54] y son muy parecidos para las 3 zeolitas sintetizadas por los 2 métodos. Por lo tanto, se pueden confirmar que las zeolitas sintetizadas son zeolitas LTA de la misma estructura cristalina y con buena cristalinidad.

#### 4.1.2.4 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Se ha empleado microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) para evaluar la influencia de los métodos de síntesis en la morfología de los cristales de zeolita LTA obtenidos. Las imágenes de FESEM se muestran en las Figuras 4.10 y 4.11.

a)



b)

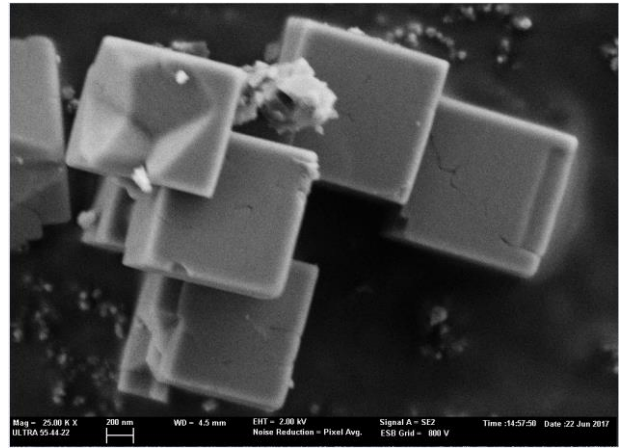
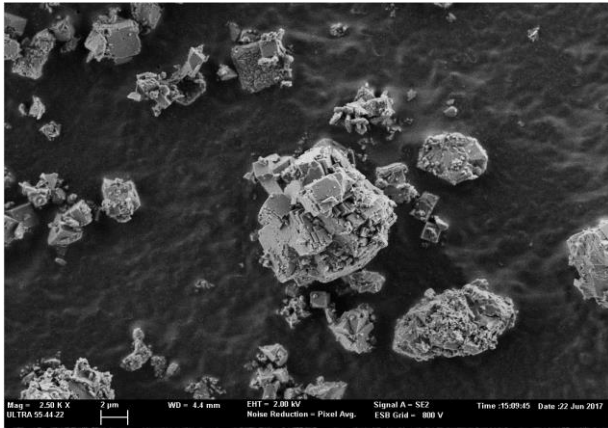


Figura 4.10 Imágenes de FESEM para la zeolita 1  
a): Mag = 2.500 X; b): Mag = 25.000 X.

a)



b)

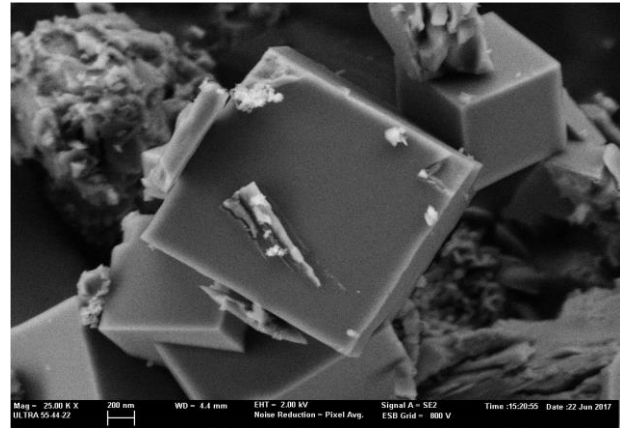


Figura 4.11 Imágenes de FESEM para la zeolita 2e  
a): Mag = 2.500 X; b): Mag = 25.000 X.

En las Figuras 4.10 y 4.11 se observa que ambas zeolitas dan lugar a cristales con morfología cúbica, característica de las zeolitas LTA. En ambos casos, se observa que las partículas cristalinas tienen un tamaño alrededor de 1 μm. Por lo tanto, los cristales son similares para las dos zeolitas sintetizadas, y los diferentes métodos empleados no influyen significativamente en la morfología cristalina de las zeolitas LTA preparadas.

#### 4.1.2.5 Resultados de análisis químico (ICP)

Los resultados de análisis químico (ICP) se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Resultados de análisis químico (ICP) para las muestras de zeolitas 1, 2d y 2e

Muestra	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si/Al
zeolita 1	72,001	3,164	19,3
zeolita 2d	75,524	2,071	30,9
zeolita 2e	87,482	2,046	36,3

Según estos resultados, la zeolita 1 tiene una relación Si/Al cercana a 20, mientras que las sintetizadas por el método 2 poseen una relación alrededor de 30. Hay que hacer notar que el gel de partida era de relación Si/Al = 50 en ambos casos, por lo que se puede concluir que no todo el silicio se incorpora a la zeolita y que parte se queda en disolución.

#### 4.1.2.6 Resultados de adsorción de nitrógeno a 77 K

En la Figura 4.12 se muestran las isotermas de adsorción de nitrógeno de las zeolitas calcinadas utilizando un intervalo de presión relativa ( $P/P_0$ ) de 0 a 1. Los resultados calculados de área superficial (BET), de área de microporo y de volumen de microporo se muestran en la Tabla 4.6.

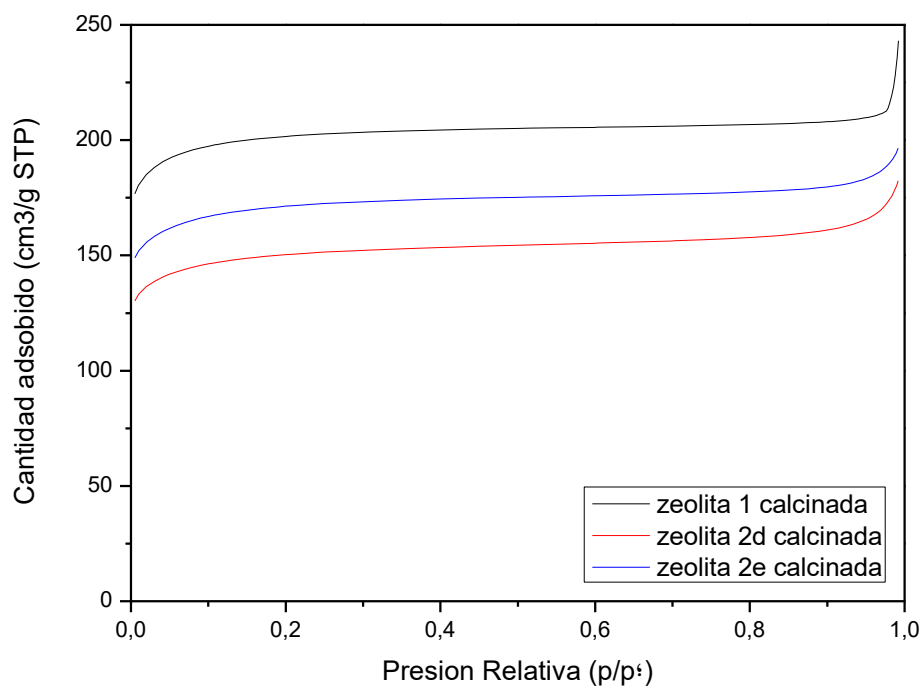


Figura 4.12 Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K de las zeolitas calcinadas.

En la Figura 4.12 se puede ver que las cantidades de N<sub>2</sub> adsorbido respecto de la presión relativa en las zeolitas calcinadas evolucionan de manera similar, correspondiendo a isothermas tipo I según la clasificación BDDT [67], tratándose de sólidos microporosos. Las diferencias en la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido se deben a las diferentes áreas superficiales BET de las zeolitas (Tabla 4.6).

Tabla 4.6 Resultados de área superficial (BET), área de microporo y volumen de microporo de cada zeolita calcinada

Muestra	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Área de microporo (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de microporo (cm <sup>3</sup> /g)
zeolita 1	644	634	0,31
zeolita 2d	482	466	0,23
zeolita 2e	549	537	0,26

Según estos resultados, las 3 zeolitas sintetizadas poseen altas áreas superficiales y elevado volumen de microporo.

Entre ellas, la zeolita 1 posee mayor área superficial y mayor volumen de microporo. Para las zeolitas sintetizadas por el método 2, la zeolita 2e presenta mayor valor de área superficial, área de microporo, y volumen de microporo que la zeolita 2d que tiene impurezas de zeolita RUT. La estructura RUT tiene anillos de 6 tetraedros como apertura máxima, por lo que es inaccesible para el N<sub>2</sub>, lo que justifica que esta muestra tenga menor microporosidad.

A la vista de los resultados mostrados, se puede concluir que las zeolitas LTA de alta relación Si/Al sintetizadas empleando los distintos métodos descritos en la bibliografía se han preparado con éxito. Sin embargo, en el caso de la zeolita preparada por el método 2, se han observado problemas de reproducibilidad relacionados probablemente con la pureza de los reactivos de partida, en particular, el isopropóxido de Al. La caracterización de los materiales muestra que se corresponden con la estructura LTA de buena cristalinidad, salvo la muestra que presenta impurezas de zeolita RUT. Por lo tanto, se pueden emplear como catalizadores en la reacción de MTO para evaluar su comportamiento catalítico.

#### 4.1.3 Síntesis y caracterización de zeolita UZM-9 de Si/Al = 5

La zeolita UZM-9 se sintetiza empleando varias moléculas orgánicas como ADE's, todas ellas comerciales [58]. Empleando la composición de gel especificado en la parte experimental se obtuvo con éxito la zeolita UZM-9 con estructura LTA tras 21 días de cristalización a 100 °C. A continuación, se muestran los resultados de caracterización de esta zeolita.



#### 4.1.3.1 Resultados de difracción de rayos X para la zeolita UZM-9 sintetizada

El difractograma de rayos X (DRX) de la zeolita UZM-9 se muestra en la Figura 4.13.

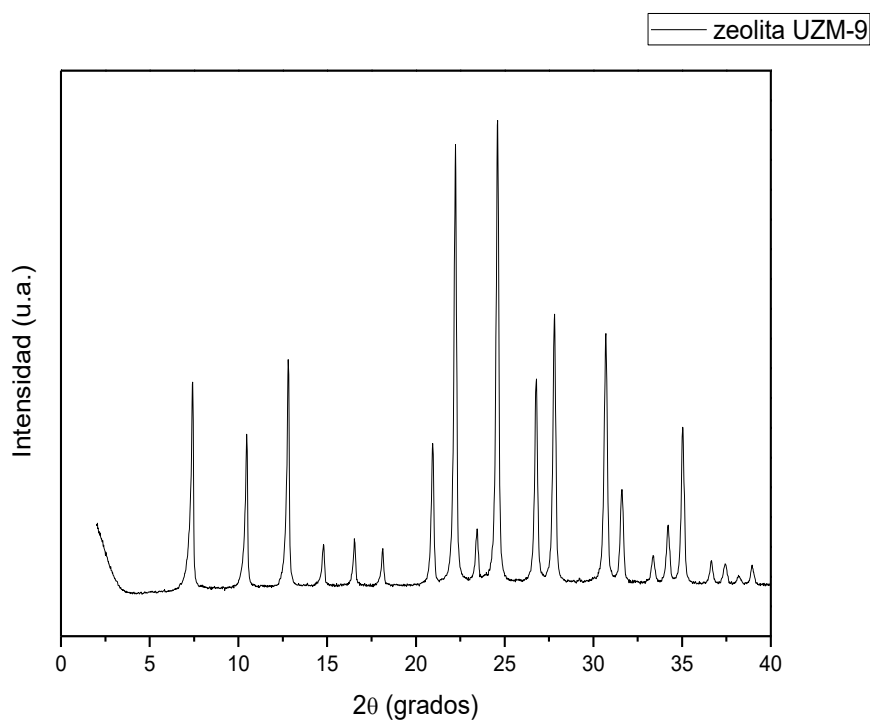


Figura 4.13 DRX de la zeolita UZM-9.

El difractograma de rayos X de la zeolita UZM-9 sintetizada coincide con el de la estructura LTA y con el publicado en la patente [58] sin apreciarse material amorfo ni impurezas. Por lo tanto, se puede confirmar que la zeolita sintetizada se identifica como la zeolita UZM-9 y tiene estructura de zeolita LTA.

#### 4.1.3.2 Resultados de análisis térmico (TG)

El resultado de análisis térmico (TG) de la zeolita UZM-9 sintetizada se muestra en la siguiente figura, Figura 4.14.

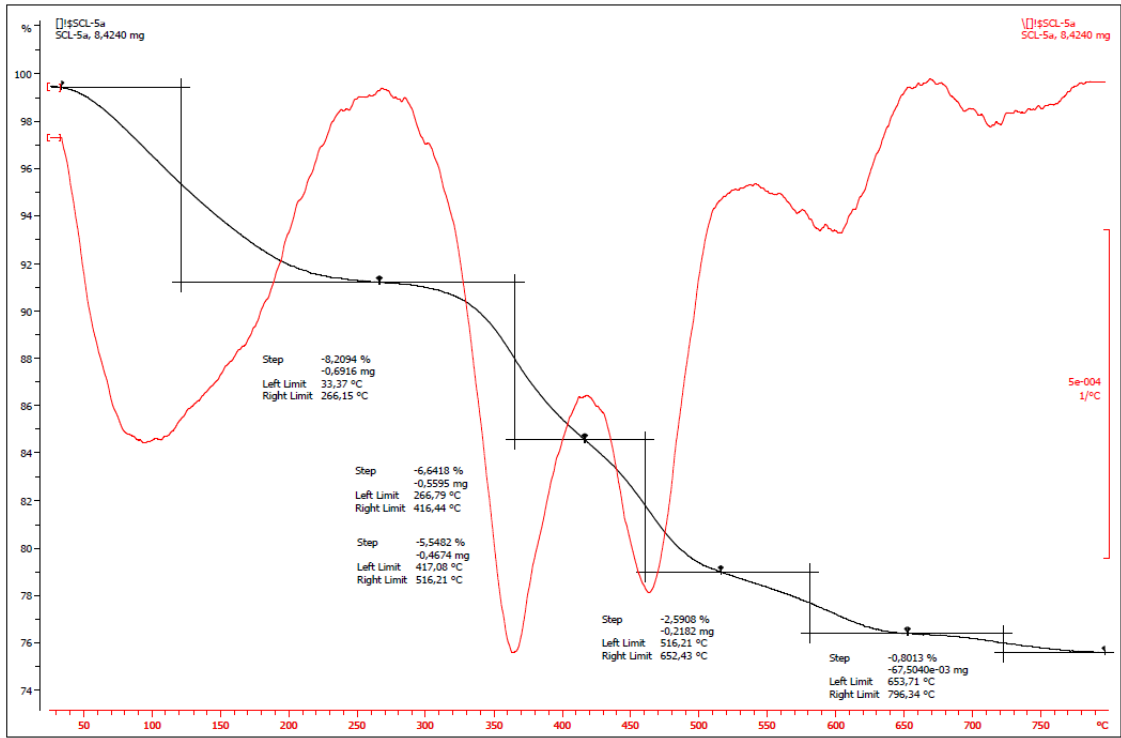


Figura 4.14 Resultados de análisis térmico (TG) de la zeolita UZM-9.

Se observa que el contenido en agua y materia orgánica está alrededor del 24 %, lo que es similar a las zeolitas sintetizadas anteriores (zeolita 1, 2d y 2e). Además, se observa que a partir de 580 °C, la velocidad de eliminación de los orgánicos disminuye, y queda poco por eliminar. Entonces, para la zeolita UZM-9, el programa de temperatura no requiere de una temperatura máxima tan alta como para las zeolitas anteriores (Figura 4.7). El programa de calcinación empleado fue hasta 580 °C y se muestra en la Figura 4.15.

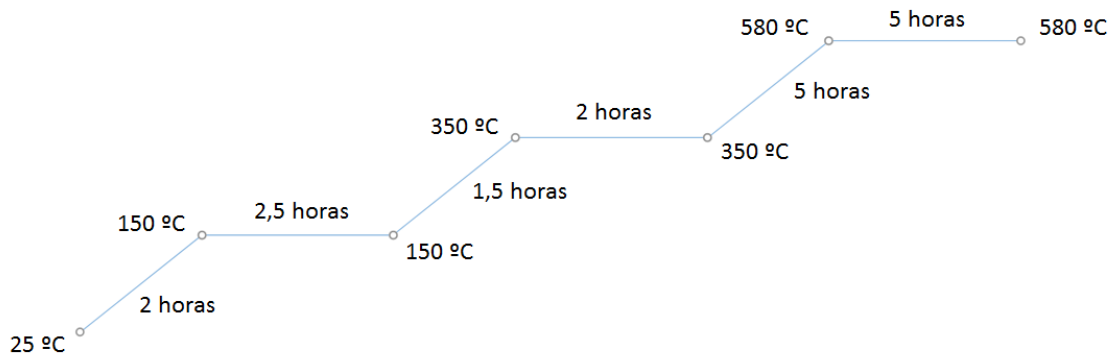


Figura 4.15 Programa de temperaturas empleado para la calcinación de la zeolita UZM-9.

#### 4.1.3.3 Resultado de difracción de rayos X para la zeolita UZM-9 calcinada

El difractograma de rayos X (DRX) de la zeolita UZM-9 calcinada se muestra en la Figura 4.16.

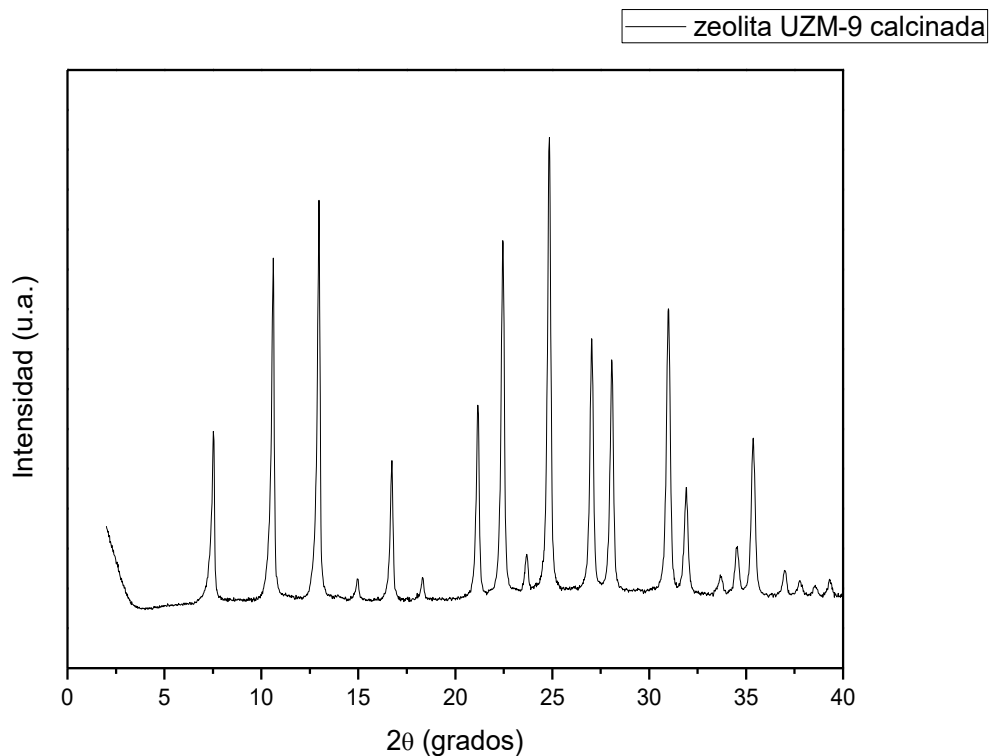


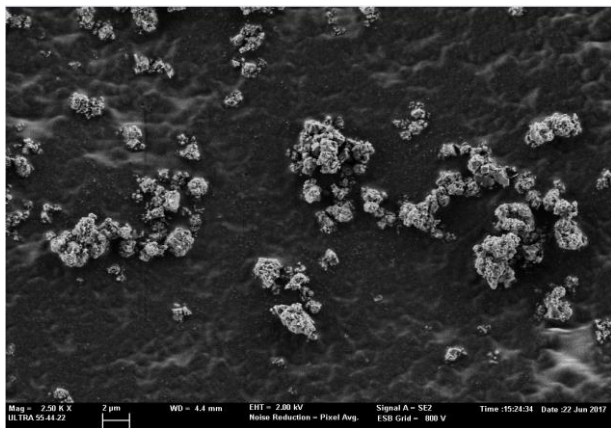
Figura 4.16 DRX de la zeolita UZM-9 calcinada.

Se observa un difractograma similar a los de las Figuras 4.8 y 4.9, en el que se aprecia que la zeolita UZM-9 mantiene su estructura LTA después de la calcinación sin detectarse amorfo ni impurezas.

#### 4.1.3.4 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) de la zeolita UZM-9 se muestran en la Figura 4.17.

a)



b)

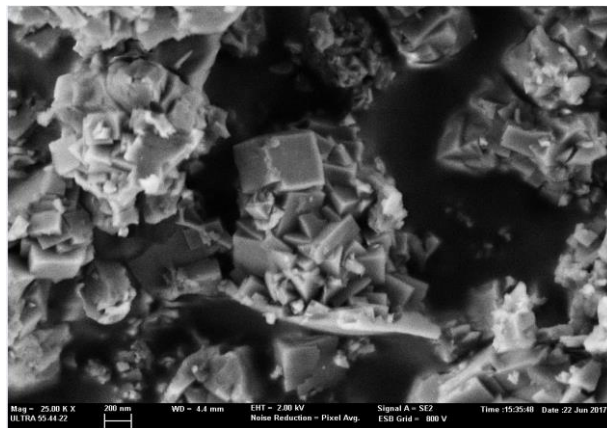


Figura 4.17 Imágenes de FESEM para la zeolita UZM-9  
a): Mag = 2.500 X; b): Mag = 25.000 X.

Comparando con las imágenes de las Figuras 4.10. a) y 4.11. a) correspondientes a las zeolitas de relación Si/Al = 50, se observa que, en este caso, también se forman cristales con morfología cúbica, lo que es característico de la estructura LTA. Se observa además que las partículas cristalinas tienen un tamaño alrededor de 400 nm. Por lo tanto, la zeolita UZM-9 sintetizada tiene un tamaño de cristal inferior a las zeolitas de relación Si/Al mayor, lo que podría tener cierta influencia en la actividad catalítica en la reacción de MTO.

#### 4.1.3.5 Resultados de análisis químico (ICP) para la zeolita UZM-9

Como ya se ha comentado en el apartado 3.2.2, se emplea una cierta cantidad de catión sodio en esta síntesis que requiere ser intercambiado por  $\text{NH}_4^+$  y calcinar de nuevo la zeolita para tenerla en forma protónica. Por lo tanto, en este caso se realizó el análisis por ICP antes y después de realizar el intercambio iónico con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y la calcinación a 500 °C. Los resultados de análisis se muestran en Tabla 4.7 (la zeolita del intercambio iónico se define como zeolita UZM-9 INT).

Tabla 4.7 Resultados de análisis químico (ICP) para las muestras de la zeolita UZM-9 sintetizada e intercambiada

Muestra	% $\text{SiO}_2$	% $\text{Al}_2\text{O}_3$	% $\text{Na}_2\text{O}$	Si/Al	Na/Al
zeolita UZM-9	63,202	13,135	2,625	4,1	0,329
zeolita UZM-9 INT	68,604	15,006	0,009	3,9	0,001

Los resultados muestran que la zeolita UZM-9 sintetizada contiene una cierta cantidad de sodio, la relación molar de Na/Al es 0,329, que no es despreciable. La relación molar de Si/Al de la zeolita sintetizada es 4,1 cercana al valor de objetivo 5. Después de realizar el intercambio iónico, la relación molar de Na/Al disminuye hasta un valor

despreciable (0,001), y la relación molar de Si/Al sigue manteniendo un valor de 4. Así, podemos decir que el método de intercambio iónico con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  es eficiente para eliminar los cationes  $\text{Na}^+$  y no afecta a la relación Si/Al final. La zeolita UZM-9 después del intercambio iónico ya es aplicable para emplearse como catalizador en la reacción de MTO.

#### 4.1.3.6 Resultados de adsorción de nitrógeno a 77 K para la zeolita UZM-9 calcinada

La gráfica de adsorción de nitrógeno de la zeolita UZM-9 calcinada se muestra en la Figura 4.18 y los resultados calculados de área superficial (BET), de área de microporo y de volumen de microporo se presentan en la Tabla 4.8.

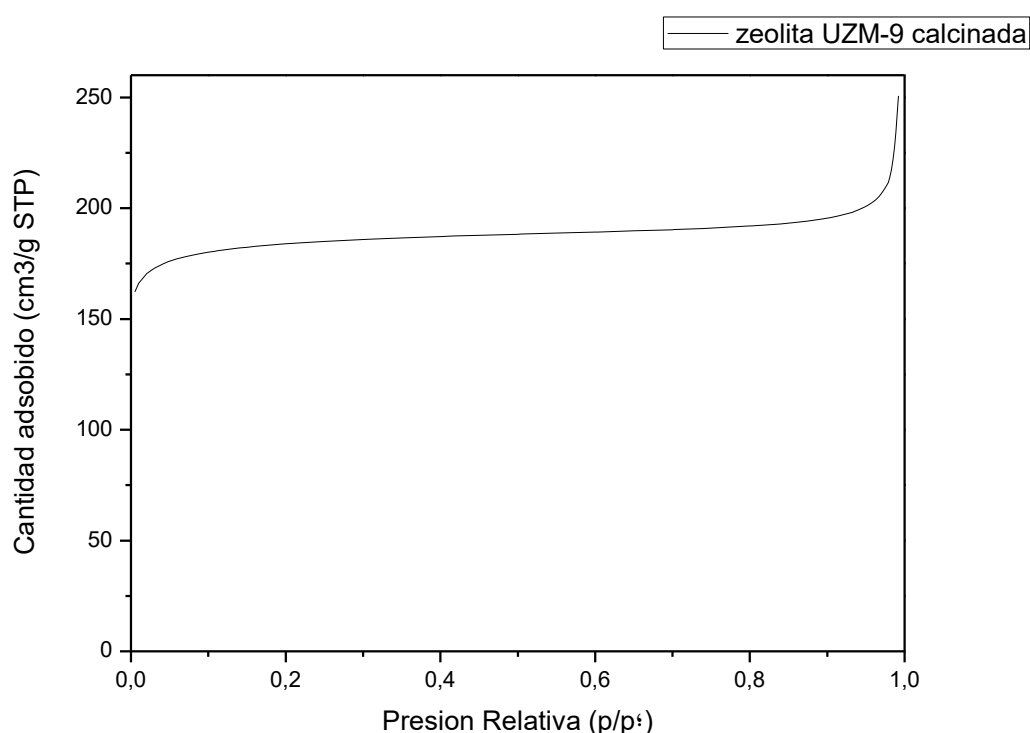


Figura 4.18 Isotherma de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K de la zeolita UZM-9 calcinada.

Tabla 4.8 Resultados de área superficial (BET), área de microporo y volumen de microporo de la zeolita UZM-9 calcinada

Muestra	Área superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Área microporo ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen de microporo ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
zeolita UZM-9	587	570	0,28

En la Figura 4.18, se puede ver que la cantidad de  $\text{N}_2$  adsorbida por la zeolita UZM-9 evoluciona de manera similar a las zeolitas LTA anteriores (Figura 4.12), correspondiendo a isothermas tipo I según la clasificación BDDT [67], tratándose de sólidos microporosos. Según los resultados de la Tabla 4.8, la zeolita UZM-9 también

posee alta área superficial con la mayor parte de área correspondiente a los microporos como en las zeolitas LTA sintetizadas anteriores (Tabla 4.6). Además, el volumen de microporo ( $0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) es similar al de la zeolita LTA de alta relación Si/Al que daba el mayor valor entre las muestras anteriores ( $\sim 0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).

De los resultados mostrados, se puede conducir que la zeolita UZM-9 se ha preparado con éxito y puede emplearse como catalizador en la reacción de MTO y comparar su comportamiento catalítico con las zeolitas de mayor relación Si/Al descritas anteriormente.

#### **4.2 Zeolitas LTA como catalizadores en la reacción de metanol a olefinas (MTO)**

Los ensayos catalíticos mediante reacción de metanol a olefinas (MTO) se realizaron con las 4 zeolitas sintetizadas y tratadas (zeolita 1, 2d y 2e, UZM-9). La cantidad empleada para cada zeolita fue 50 mg a una velocidad espacial de  $0,8 \text{ h}^{-1}$ . El método de cálculo se muestra en el Anexo 2. Las temperaturas de reacción fueron  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  para cada zeolita.

Para evaluar la actividad catalítica de las zeolitas sintetizadas y observar sus características en la reacción de MTO, se calculan la conversión de metanol, selectividades a los productos principales y relación de transferencia de hidrógeno de propano/propileno [60, 64] (Figura 1.10). Para simplificar las explicaciones se definen los productos principales de la siguiente manera: metano: C1; etileno: C2=; propano: C3; propileno: C3=; buteno: C4=; pentenos y los alquenos de 5 carbonos o más: C5+. Además, en las gráficas de selectividades, se agrupan metano con otras parafinas. Los métodos de cálculos de conversión de metanol y las selectividades a los productos, se muestran en el Anexo 2.

##### **4.2.1 Resultados de la zeolita sintetizada por el método 1 en la reacción de MTO**

Los resultados de conversión de metanol, de selectividades a productos y transferencia de hidrógeno de propileno se muestran en las Figuras 4.19, 4.20 y 4.21 para las dos temperaturas de reacción  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

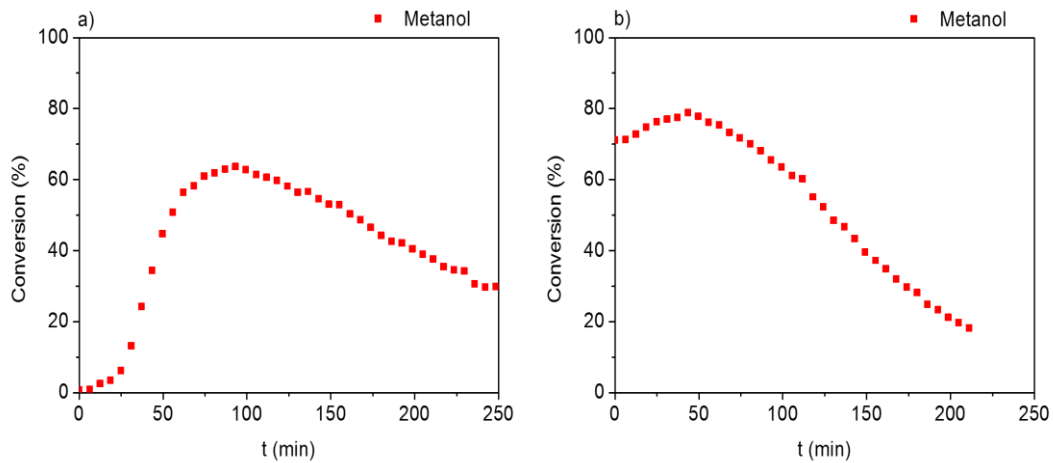


Figura 4.19 Conversión de metanol en la reacción de MTO  
 a)  $T_{\text{reacción}} = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b)  $T_{\text{reacción}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , la zeolita 1 (Si/Al = 19,3).

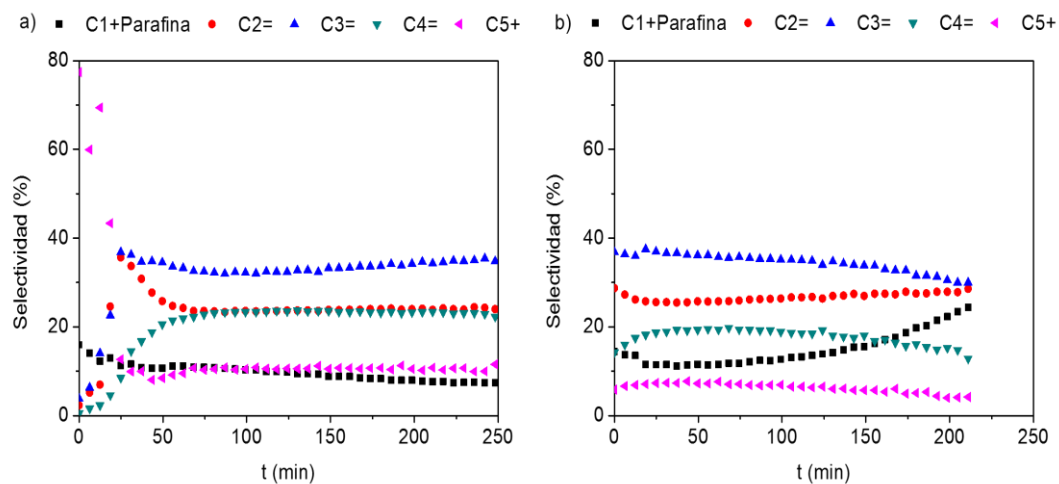


Figura 4.20 Selectividades a productos en la reacción de MTO  
 a)  $T_{\text{reacción}} = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b)  $T_{\text{reacción}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , la zeolita 1 (Si/Al = 19,3).

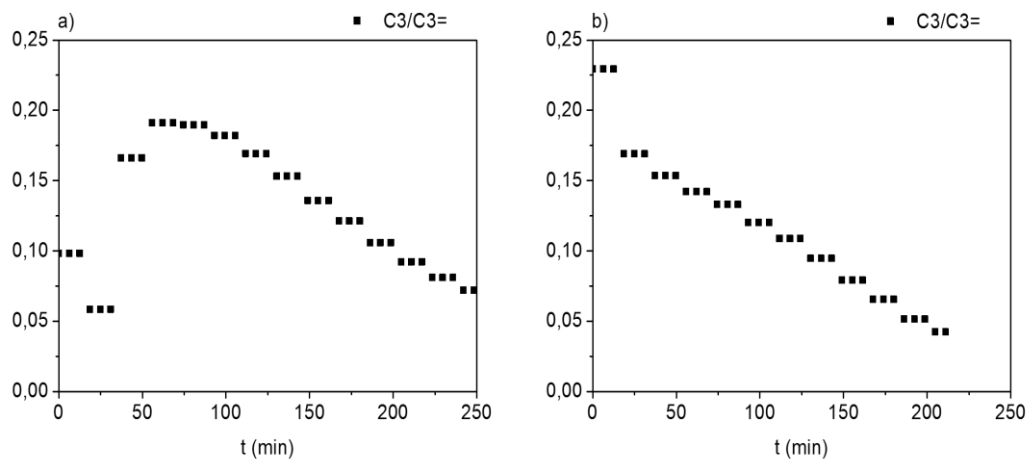


Figura 4.21 Transferencia de hidrógeno de propileno en la reacción de MTO  
 a)  $T_{\text{reacción}} = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b)  $T_{\text{reacción}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , la zeolita 1 (Si/Al = 19,3).

En la Figura 4.19 se observa que a la temperatura de reacción de 400 °C, la zeolita 1 muestra mayor actividad. La conversión de metanol alcanza a 80 % que es mayor que la obtenida a 350 °C de reacción, con un máximo a 63 %. Sin embargo, a 400 °C la zeolita desactiva más rápidamente que a 350 °C. Además, a 350°C se observa claramente un periodo de inducción hasta 50 minutos.

A 350 °C, en la zeolita 1, los resultados de conversión (Figura 4.19 a)), de selectividades (Figura 4.20 a)) y de transferencia de hidrógeno (Figura 4.21 a)) se pueden explicar mediante el mecanismo teórico de reacción mostrado en la Figura 1.10 [60].

Inicialmente, hay un periodo de inducción de baja conversión con alta selectividad a pentenos que es propio del ciclo de olefinas para, a continuación, cuando aumenta la conversión, disminuyen los pentenos, aumentando la selectividad a etileno y propileno. Esta selectividad a C<sub>2</sub>= y C<sub>3</sub>= es característica del ciclo de aromáticos a través del mecanismo “side-chain” que predomina sobre el ciclo de olefinas. Cuando el catalizador se acerca al punto de máxima conversión, disminuye el etileno aumentando los butenos, mientras que el propileno permanece casi constante. Esta compensación entre etileno y buteno puede deberse a un aumento de la contribución del mecanismo “paring”, o un aumento del número de metilos del ciclo aromático por sucesivas reacciones con metanol.

La conversión de metanol y la transferencia de hidrógeno llegan a sus valores máximos a tiempo muy similar (Figura 4.19 a) y 4.21 a)), y puesto que la máxima actividad en la reacción de metanol a olefinas se da cuando es máximo el número de polimetilbencenos formados en las cavidades de la zeolita se deduce que la formación de los polimetilbencenos ocurre simultáneamente con la reacción de transferencia de hidrógeno.

Una vez alcanzada la máxima conversión de metanol, la conversión disminuye, seguramente debido a la formación de moléculas de más de 2 ciclos aromáticos como los pirenos o crisenos que desactivan el catalizador y se consideran coque. Éstos se forman sucesivamente por las ciclaciones y transferencia de hidrógeno a alcanos. Sin embargo, la proporción de C<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>= disminuye, debido a la desactivación y pérdida de acidez.

A 400 °C, la conversión de metanol alcanza su máximo valor con mayor rapidez que a 350 °C (Figura 4.19). En la Figura 4.21 b), la transferencia de hidrógeno de propileno empieza desde su máximo valor. Esto indica que los aromáticos en las cavidades se



forman con mucha más rapidez, con lo cual se puede considerar que la reacción ha pasado rápidamente del ciclo de olefinas al ciclo de aromáticos.

Como se muestran en la Figura 4.20 b), el propileno, etileno y butenos siguen siendo los productos principales. Se aprecia que, a 400 °C, la zeolita 1 se desactiva más rápido por la mayor velocidad de formación de coque.

#### 4.2.2 Resultados de las zeolitas sintetizadas por el método 2 en la reacción de MTO

Los resultados de conversión de metanol, selectividades a productos y transferencia de hidrógeno de propileno de la zeolita 2d se muestran en las Figuras 4.22, 4.23 y 4.24. Los de la zeolita 2e se muestran en las Figuras 4.25, 4.26 y 4.27. Los experimentos se realizaron a dos temperaturas de reacción, 350 °C y 400 °C.

##### 4.2.2.1 Resultados para la zeolita 2d

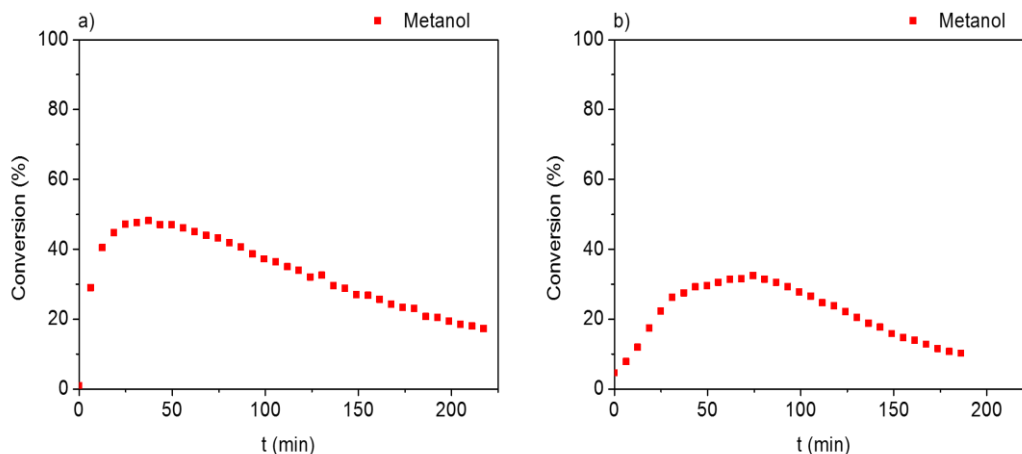


Figura 4.22 Conversión de metanol en la reacción de MTO  
a)  $T_{\text{reacción}} = 350\text{ °C}$ ; b)  $T_{\text{reacción}} = 400\text{ °C}$ , la zeolita 2d (Si/Al = 30,9).

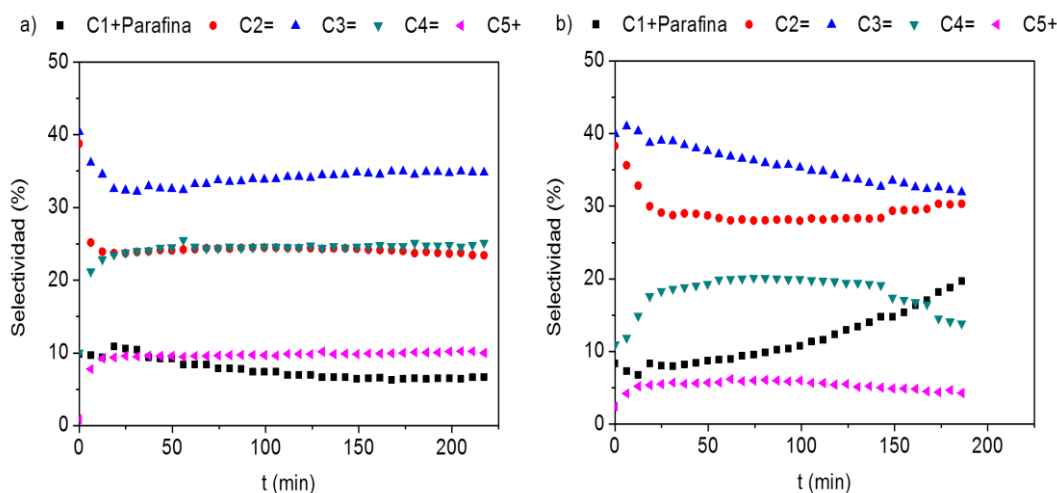


Figura 4.23 Selectividades a productos en la reacción de MTO  
a)  $T_{\text{reacción}} = 350\text{ °C}$ ; b)  $T_{\text{reacción}} = 400\text{ °C}$ , la zeolita 2d (Si/Al = 30,9).

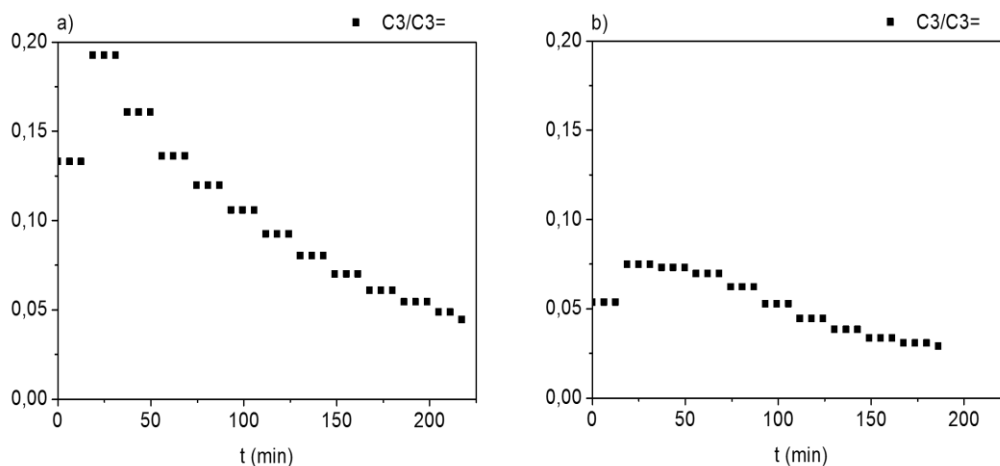


Figura 4.24 Transferencia de hidrógeno de propileno en la reacción de MTO  
 a) T<sub>reacción</sub> = 350 °C; b) T<sub>reacción</sub> = 400 °C, la zeolita 2d (Si/Al = 30,9).

#### 4.2.2.2 Resultados para la zeolita 2e

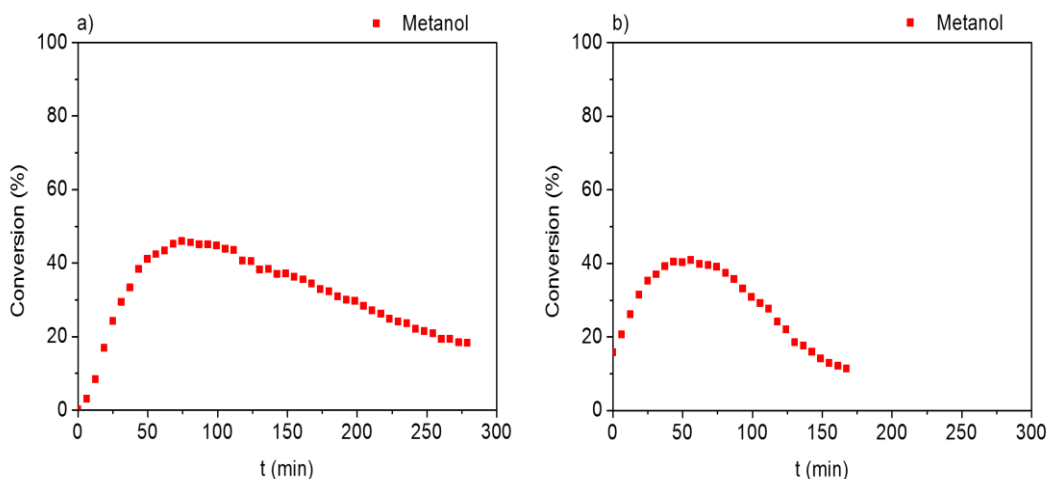


Figura 4.25 Conversión de metanol en la reacción de MTO  
 a) T<sub>reacción</sub> = 350 °C; b) T<sub>reacción</sub> = 400 °C, la zeolita 2e (Si/Al = 36,3).

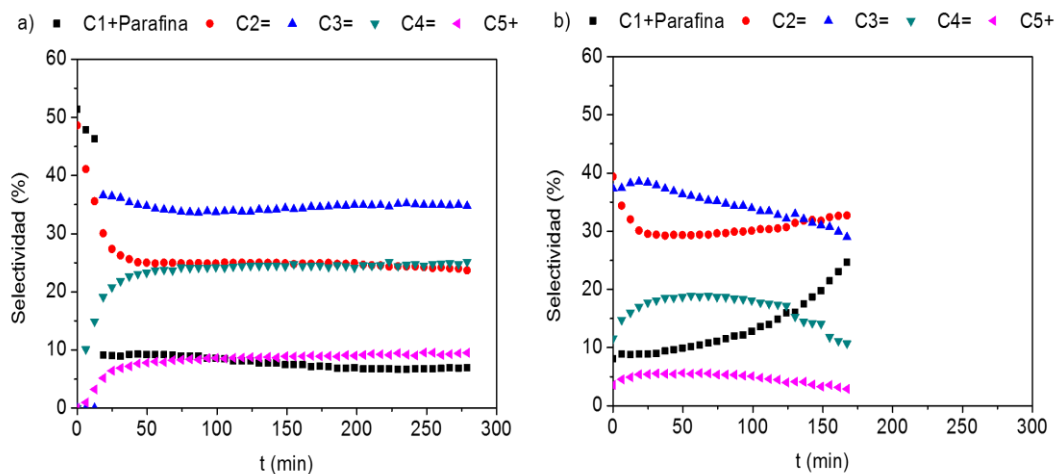


Figura 4.26 Selectividades a productos en la reacción de MTO  
 a) T<sub>reacción</sub> = 350 °C; b) T<sub>reacción</sub> = 400 °C, la zeolita 2e (Si/Al = 36,3).

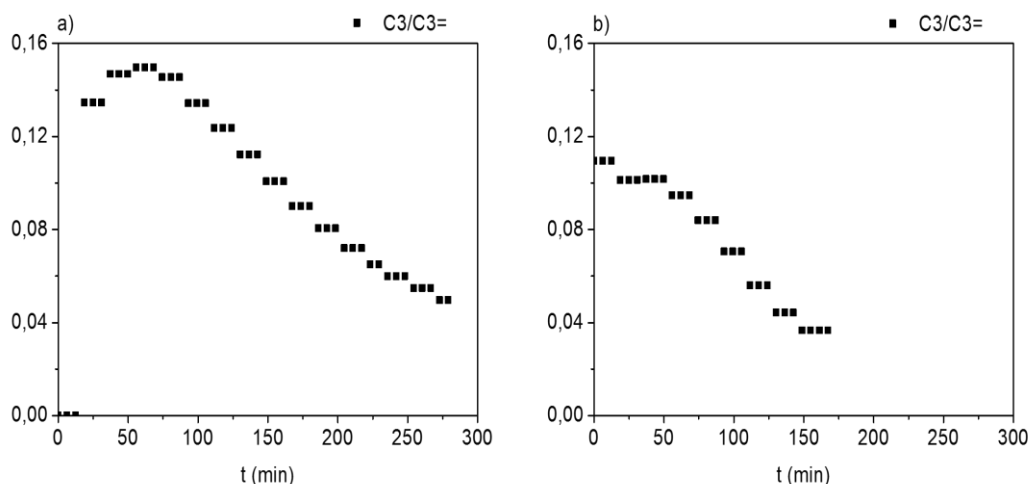


Figura 4.27 Transferencia de hidrógeno de propileno en la reacción de MTO  
a)  $T_{\text{reacción}} = 350\text{ °C}$ ; b)  $T_{\text{reacción}} = 400\text{ °C}$ , la zeolita 2e (Si/Al = 36,3).

Como se ha comentado en el apartado 4.12, la zeolita 2d tiene una pequeña impureza de zeolita RUT y la zeolita 2e es prácticamente pura. Sin embargo, la conversión de metanol y selectividades a productos presentan distribuciones similares en ambas zeolitas. Se considera entonces que la impureza de zeolita RUT no influye apreciablemente en las características catalíticas en la reacción de MTO.

Las conversiones de metanol en las zeolitas 2d y 2e a 350 °C son alrededor de 50 % (Figuras 4.22 a) y 4.25 a)). A 400 °C (Figuras 4.22 b) y 4.25 b)) las conversiones son 32 % y 42 %, que son menores que las obtenidas a 350 °C. Además, se presenta mayor velocidad de desactivación a 400 °C para las dos zeolitas 2d y 2e, como en el caso de la zeolita 1.

Las zeolitas 2d y 2e presentan peores características catalíticas que la zeolita 1, probablemente debido a sus mayores relaciones Si/Al (Tabla 4.6): zeolita 1: 19,3; zeolita 2d: 30,9; zeolita 2e: 36,3. Con una mayor relación Si/Al, la cantidad de aluminio en la red de la zeolita disminuye y, por tanto, el número de los centros de ácidos es menor que en una zeolita de menor relación Si/Al. Como la reacción de MTO tiene lugar principalmente sobre los centros ácidos [60], es lógico deducir que las zeolitas sintetizadas por el método 2 con mayor relación Si/Al han de presentar peores actividades que la zeolita 1. Y, entre ellas, la zeolita 2d presenta una actividad algo mejor que la 2e por su mayor cantidad de centros ácidos. Las selectividades a productos son muy similares en todas las zeolitas 1, 2d y 2e (Figura 4.20, 4.23 y 4.26). Únicamente se aprecian mayores relaciones de transferencia de hidrógeno en las zeolitas con menores relaciones Si/Al.

### 4.2.3 Resultados de la zeolita UZM-9 en la reacción de MTO

Los resultados de conversión de metanol, selectividades a productos y transferencia de hidrógeno de propileno para la zeolita UZM-9 se muestran en las Figuras 4.28, 4.29 y 4.30 para las dos temperaturas de reacciones 350 °C y 400 °C.

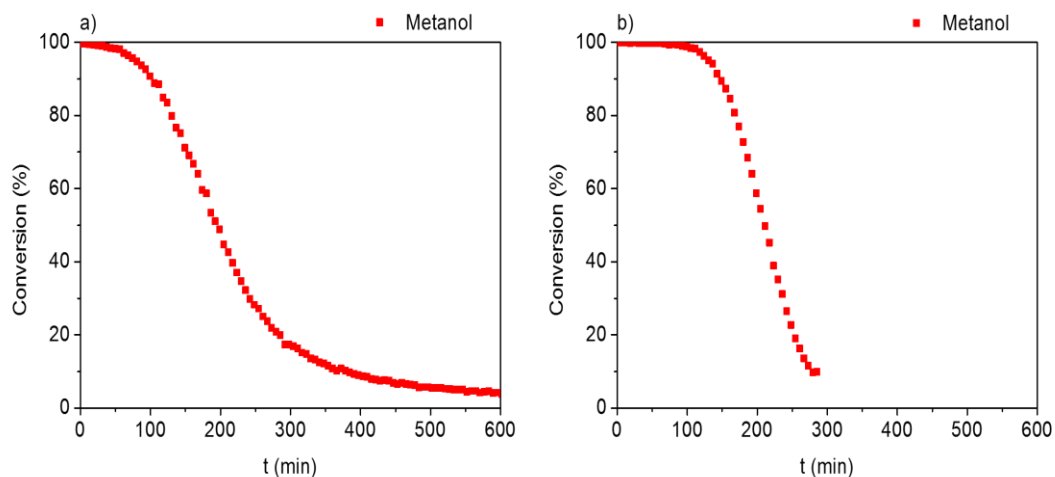


Figura 4.28 Conversión de metanol en la reacción de MTO  
a)  $T_{\text{reacción}} = 350 \text{ °C}$ ; b)  $T_{\text{reacción}} = 400 \text{ °C}$ , la zeolita UZM-9 (Si/Al = 3,9).

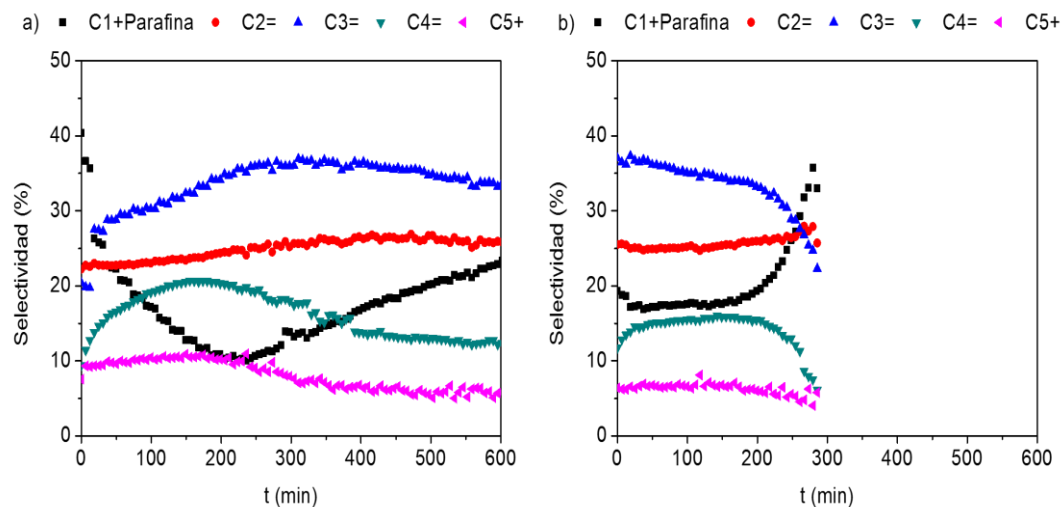


Figura 4.29 Selectividades a productos en la reacción de MTO  
a)  $T_{\text{reacción}} = 350 \text{ °C}$ ; b)  $T_{\text{reacción}} = 400 \text{ °C}$ , la zeolita UZM-9 (Si/Al = 3,9).

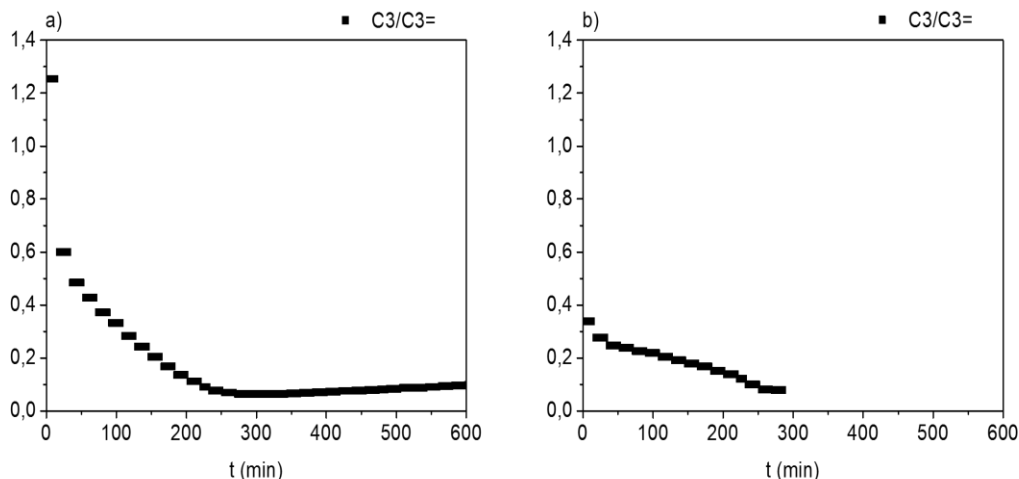


Figura 4.30 Transferencia de hidrógeno de propileno en la reacción de MTO  
a)  $T_{\text{reacción}} = 350\text{ °C}$ ; b)  $T_{\text{reacción}} = 400\text{ °C}$ , la zeolita UZM-9 (Si/Al = 3,9).

En la Figura 4.28, se observa que la conversión inicial de metanol alcanza el 100 % a las 2 temperaturas de reacción 350 °C y 400 °C. A 400 °C, la zeolita mantiene 100 % de conversión durante casi dos veces más tiempo que a 350 °C. La zeolita UZM-9 presenta mucho mejor actividad catalítica que las 3 zeolitas comentadas anteriores, posiblemente debido a su menor relación Si/Al = 3,9 y su menor tamaño de cristal (Figura 4.17 b)).

Como la zeolita UZM-9 contiene mayor cantidad de centros ácidos (Si/Al = 3,9), se puede decir que se forman polimetilbencenos más rápidamente que en las otras 3 zeolitas sintetizadas (zeolita 1, 2d y 2e). Además, por el menor tamaño de cristal de esta zeolita (~ 400 nm) comparando con las anteriores (~ 1  $\mu\text{m}$ ) (ver las imágenes de FESEM en los apartados 4.1.2.4 y 4.1.3.4), la zeolita UZM-9 debería tener menor problema de difusión interna en los poros y las cavidades [62]. Por lo tanto, mantiene la conversión a 100 % en el periodo inicial.

A 350 °C, inicialmente, la selectividad a parafinas es mayor que a olefinas (Figura 4.29 a)) debido a una elevada reacción de transferencia de hidrógeno (Figura 4.30 a)), que es mucho mayor que en otras zeolitas, por la mayor acidez de la zeolita UZM-9.

A 400 °C, aunque inicialmente la actividad también es del 100 % (Figura 4.28 b)), se desactiva más rápido que a 350°C.

Por lo tanto, la zeolita UZM-9 sintetizada presenta mejor actividad catalítica en la reacción de MTO por su mayor contenido de centros ácidos y menor tamaño cristal. Es más viable aplicar la reacción a 350 °C, puesto que a esta temperatura la zeolita UZM-9 presenta mayor estabilidad catalítica y mayores selectividades a olefinas ligeras como propileno y etileno.

#### 4.2.4 Resultados de análisis por cromatografía de gases – espectrometría de masas (GC-MS) de las zeolitas utilizadas

Para identificar la composición del coque formado durante la reacción de MTO, se realizó el análisis por GC-MS del residuo alojado en todas las zeolitas empleadas (zeolita 1, 2d y 2e, UZM-9) después de reacción. Además, para ver la influencia de las posibles impurezas de bote plástico, papel del filtro y disoluciones HF y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> empleando en el análisis, se hizo el ensayo en blanco. Los resultados de análisis se muestran en las Figuras 4.31, 4.32, 4.33, 4.34, 4.35.

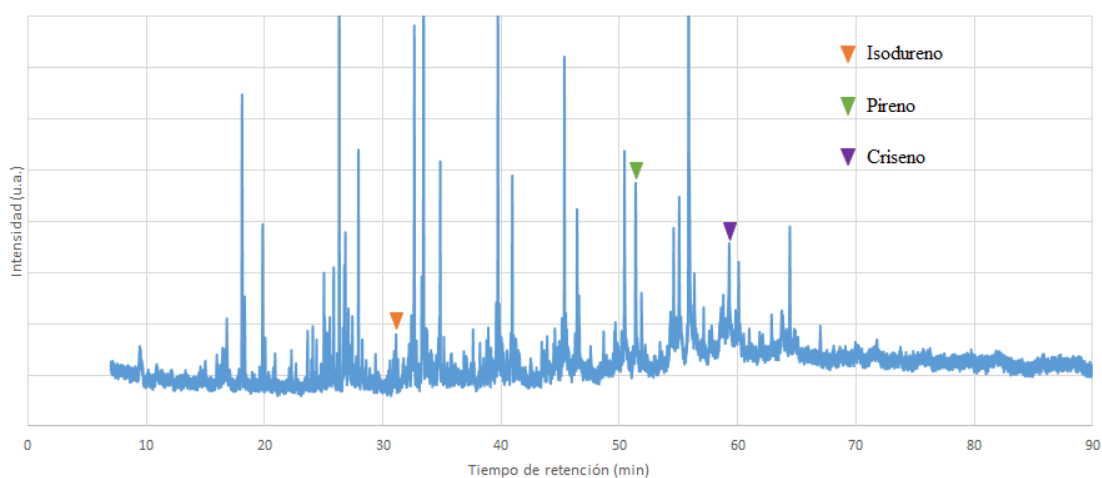


Figura 4.31 Resultados de análisis por GC-MS de la zeolita 1.

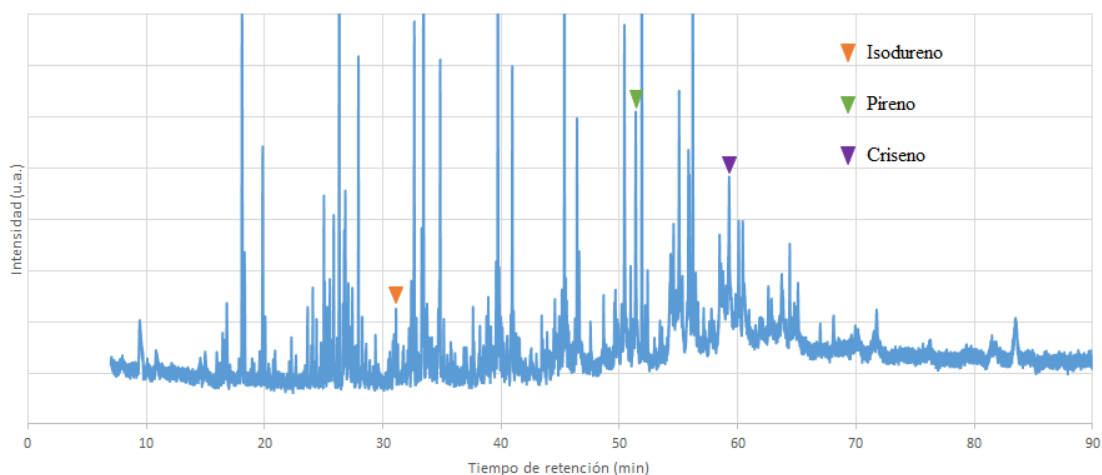


Figura 4.32 Resultados de análisis por GC-MS de la zeolita 2d.

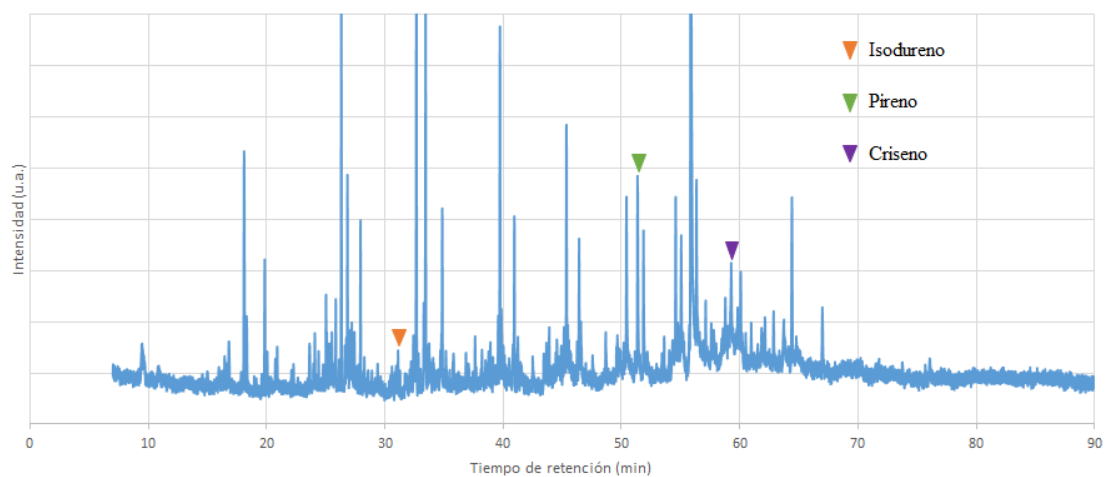


Figura 4.33 Resultados de análisis por GC-MS de la zeolita 2e.

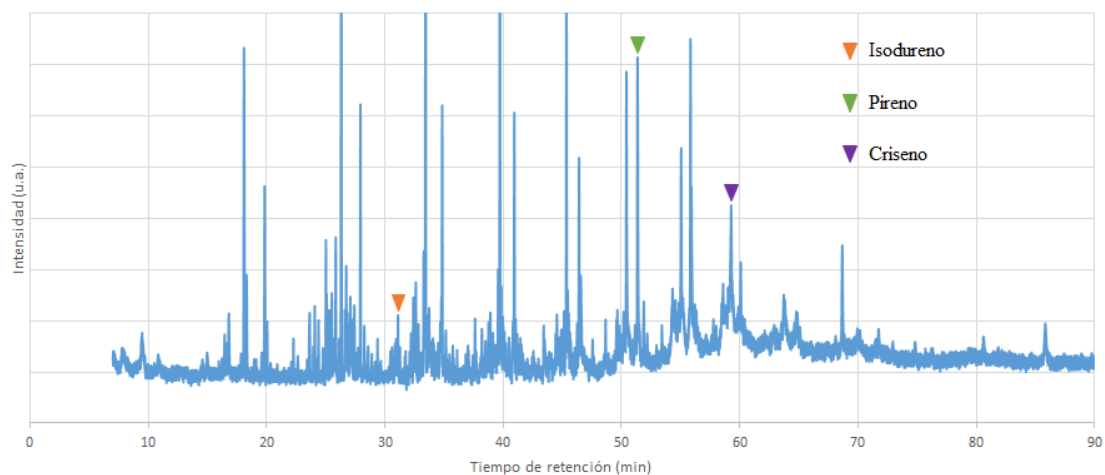


Figura 4.34 Resultados de análisis por GC-MS de la zeolita UZM-9.

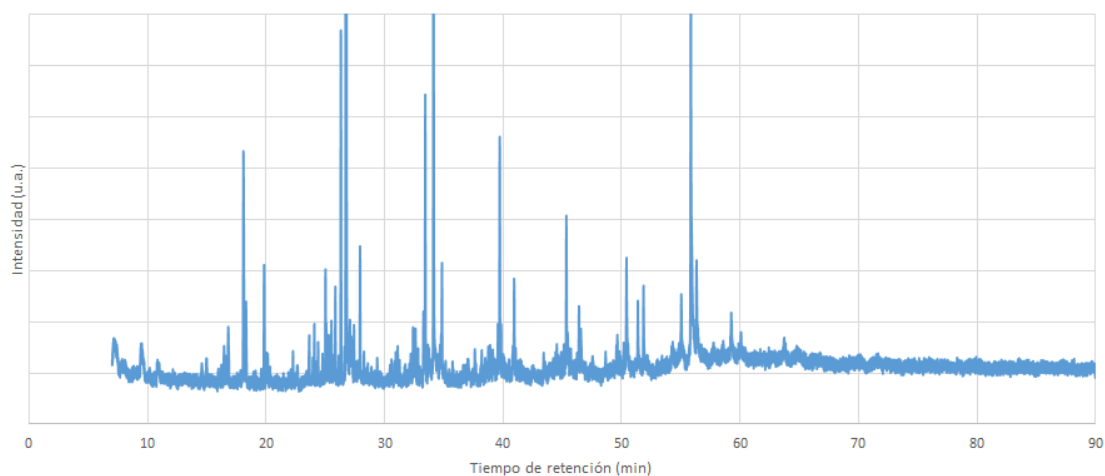


Figura 4.35 Resultados de análisis por GC-MS del ensayo en blanco.

En las Figuras 4.31-4.34 se observan y se identifican picos de isodurenos (1,2,3,5-tetrametilbencenos), de pirenos y de crisenos. Los modelos moleculares de los 3 aromáticos se muestran en la Figura 4.36.

En la figura del ensayo en blanco, Figura 4.35, se observan varios picos de impurezas. En los mismos tiempos de retención, también se detectan picos sin identificar en las figuras de ensayos con muestras de zeolitas. Sin embargo, los picos de isodurenos (1,2,3,5-tetrametilbencenos), de pirenos y de crisenos no se observan en la Figura 4.35. Por lo tanto, los picos sin identificar detectados en los análisis de ensayos con muestras son las impurezas que provienen de disolventes, papel de filtro y bote plástico.

Como en los análisis de muestras, no se ha detectado otro pico aromático, se considera que pirenos y crisenos son las composiciones principales del coque. Por otro lado, los isodurenos (1,2,3,5-tetrametilbencenos) deben ser la composición principal de los polimetilbencenos en los ciclos de aromáticos en las zeolitas empleadas.

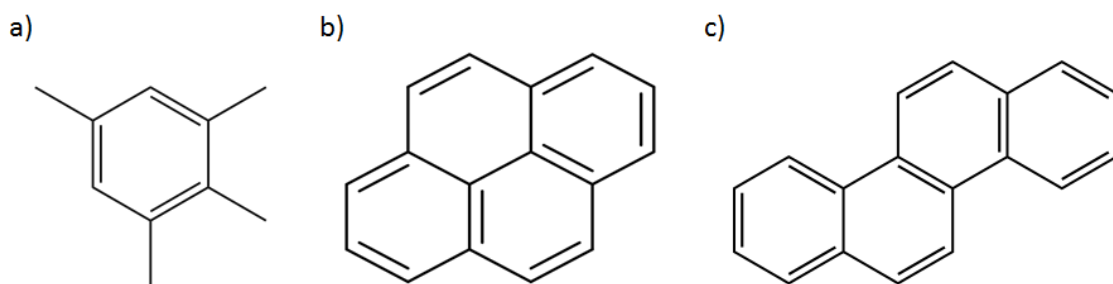


Figura 4.36 Modelos moleculares de: a) isodureno; b) pireno; c) crisenos.



## 5. Conclusiones

Las principales conclusiones obtenidas a partir de los resultados de este trabajo son las que se muestran a continuación:

- Se ha logrado sintetizar zeolitas LTA de alta relación Si/Al partiendo de geles con Si/Al = 50 empleando los dos métodos descritos en la bibliografía [53, 54]. Ha resultado más reproducible el método que emplea una molécula basada en imidazolio como ADE [53] que el que emplea julolidina [54]. En este último caso aparecen impurezas de zeolita RUT que se ha conseguido disminuir casi por completo al emplear isopropóxido de Al de mayor pureza como fuente de aluminio.

- La caracterización de las zeolitas obtenidas por ambos métodos indica que son zeolitas LTA de alta cristalinidad con tamaños de cristal similares y se diferencian ligeramente en la relación Si/Al final, siendo cercana a 20 para la zeolita del método 1 [53] y alrededor de 30 para las preparadas por el método 2 [54].

- La zeolita LTA de relación Si/Al = 5 (UZM-9) se ha preparado con éxito y su caracterización indica que se trata de una muestra de alta cristalinidad con un tamaño de cristal menor que en el caso de las zeolitas de alta relación Si/Al anteriores.

- De entre las muestras probadas, la zeolita UZM-9 (Si/Al = 3,9) presenta la mayor actividad en la reacción de metanol a olefinas (MTO), probablemente por su mayor número de centros ácidos y su menor tamaño cristal. En cuanto a las zeolitas de alta relación Si/Al, la que se sintetiza por el método 1 (Si/Al = 19,3) también presenta mayor actividad catalítica que las sintetizadas por el método 2 (Si/Al > 30) también por su mayor número de centros ácidos.

- Según los resultados de análisis por GC-MS de las zeolitas desactivadas, los pirenos y crisenos son la composición principal del coque. Los isodurenos (1,2,3,5-tetrametilbencenos) deben ser la composición principal de los polimetilbencenos en los ciclos de aromáticos en las zeolitas.

## 6. Bibliografía

- [1] R.M. Barrer. Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. Ed. Academia Press Ch. 1, 2 and 6 (1978).
- [2] F. Liebau. Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding and Classification. Springer-Verlag. Berlin. 14-30 (1985).
- [3] P. A. Wright and M. Lozinska. Structural Chemistry and Properties of Zeolites. Zeolites and ordered porous solids: Fundamentals and applications. 3<sup>rd</sup> FEZA School on Zeolites. Ed. Editorial Universitat Politècnica de València Ch. 1 (2011).
- [4] R. MILLINI. Zeolites in refining and petrochemistry. Zeolites and ordered porous solids: Fundamentals and applications. 3<sup>rd</sup> FEZA School on Zeolites. Ed. Editorial Universitat Politècnica de València Ch. 8 (2011).
- [5] T. Lemishko, S. Valencia, F. Rey, M. Jiménez-Ruiz, and G. Sastre. Inelastic Neutron Scattering Study on the Location of Brønsted Acid Sites in High Silica LTA Zeolite. *J. Phys. Chem. C* **120**, 24904-24909 (2016).
- [6] Ch. Baerlocher, L. G. Mc Cusker and D. H. Olson. Atlas of Zeolite Ramewor Types 6 (2007).
- [7] J. P. Brassell, T. V. Ojumu and L. F. Petrik. Upscaling of Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash Waste: Current Status and Future Outlook. INTECH Ch. 1 (2016).
- [8] R. A. Sheldon, I. Arends, and U. Hanefeld. Green Chemistry and Catalysis. Wiley-VCH Ch. 2 (2007).
- [9] A. Erdem and L. B. Sand. Crystallization and metastable phase transformations of zeolite ZSM-5 in the  $(\text{TPA})_2\text{O}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  system. *J. Catal.* **60**, 241-256 (1979).
- [10] M. Moliner. Basic principles of zeolite synthesis. Zeolites and ordered porous solids: Fundamentals and applications. 3<sup>rd</sup> FEZA School on Zeolites. Ed. Editorial Universitat Politècnica de València Ch. 2 (2011).
- [11] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr and E. J. Rosinski. Catalytic composition of a crystalline zeolite. US Patent 3,308,069 (1967).
- [12] R. J. Argauer and G. R. Landolt. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. US Patent 3,702,886 (1972).

- [13] P. A. Barret, M. A. Camblor, A. Corma, R. H. Jones and L. A. Villaescusa. Synthesis and Structure of As-Prepared ITQ-4, A Large Pore Pure Silica Zeolite: The Role and Location of Fluoride Anions and Organic Cations. *J. Phys. Chem. B.* **102**, 4147-4155 (1998).
- [14] H. Kessler. Direct effect of fluoride in the synthesis of molecular sieves with new characteristics and of the first twenty-membered ring microporous solid. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **233**, 47-55 (1991).
- [15] T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, C. Prieto and S. Valencia. Unseeded synthesis of Al-free Ti- $\beta$  zeolite in fluoride médium: a hydrophobic selective oxidation catalyst. *Chem. Commun.* **20**, 2367-2368 (1996).
- [16] A. Corma, M. E. Domine, L. T. Nemeth and S. Valencia. Al-Free Sn-Beta Zeolite as a Catalyst for the Selective Reduction of Carbonyl Compounds (Meerwein-Ponndorf-Verley Reaction). *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3194-3195 (2002).
- [17] L. A. Villaescusa, P. Lightfoot and R. E. Morris. Synthesis and structure of fluoride-containing GeO<sub>2</sub> analogues of zeolite double four-ring building unit. *Chem. Commun.* **19**, 2220-2221 (2002).
- [18] A. Corma. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.* **97**, 2373-2420 (1997).
- [19] R. Millini, G. Perego and G. Bellussi. Synthesis and characterization of boron-containing molecular sieves. *Top. Catal.* **9**, 13-34 (1999).
- [20] C. Y. Chen and S. I. Zones. In *Proceedings: 13 th International Zeolite Conference*. Eds. A. Galarmeau, F. di Renzo, F. Fajula and J. Viedrine. Elsevier, Amsterdam, paper 11-P-16 (2011).
- [21] S. Ueda, M. Koizumi, Ch. Baerlocher, L. B. McCusker and W. M. Meier. 7<sup>th</sup> Int. Zeolite Conf. Tokyo. Poster paper 3C-3 (1986).
- [22] M. J. Annen, M. E. Davis, J. B. Higgins and J. L. Schlenker. VPI-7: the first zincosilicate molecular sieve containing three-membered T-atom rings. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1175-1176 (1991).
- [23] R. M. Hazen, H. Yang, L. W. Finger and B. A. Fursenko. Crystal chemistry of high-pressure BaSi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> in the trigonal (P3) barium tetragermanate structure *American Mineralogist* **84**, 987-989 (1999).

- [24] S.P. Zhdanov. Some problems of zeolite crystallization. *Molecular Sieves Zeolites-1* **101**, 20-43 (1974).
- [25] E. J. P. Feijen, J. A. Martens and P. A. Jacobs. Zeolites and their Mechanism of Synthesis. *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*, Ed. J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer and W. Hölderich. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, PL01 (1994).
- [26] R. A. van Santen, J. Keijsper, G. Ooms and A. G. T. G. Korteek. The role of interfacial energy in zeolite synthesis. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28**, 169-175 (1986).
- [27] N. B. Oltra. 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. Trabajo fin de máster ITQ-UPV (2015).
- [28] R. M. Franco. Síntesis de nuevos tamices moleculares con diámetro de poro variable y aplicaciones catalíticas. Tesis doctoral ITQ-UPV (2015).
- [29] R. M. Barrer. *Hidrotermal Chemistry of Zeolites*. Ed. Academia Press (1982).
- [30] R. M. Barrer and F.R.S. Zeolites and their synthesis. *Zeolites*. **1**, 130-140 (1981).
- [31] E. G. Derouanne, C. Naccache, F. R. Ribeiro and F. Lemos. Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity. *NATO ASI Series C*. **352**, 3-18 (1992).
- [32] C. S. Cundy and P. A. Cox. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*. **82**, 1-78 (2005).
- [33] H. Kacirek and H. Lechert. Investigations on the growth of the zeolite type NaY. *J. Phys. Chem.* **79**, 1589-1593 (1975).
- [34] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude and W. M. Meier. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues. *J. Chem. Soc.* 195-208 (1959).
- [35] E. M. Flanigen and D. W. Breck. 137 th Meeting of the ACS. Division of Inorganic Chemistry. Cleveland (OH) (1960).
- [36] G. T. Kerr. Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. I. Factors. Affecting The Formation of Zeolite A. *J. Phys. Chem.* **70**, 1047-1050 (1966).

- [37] S. L. Burkett and M. E. Davis. Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Si-ZSM-5: An Investigation by Intermolecular  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR. *J. Phys. Chem.* **98**, 4647-4653 (1994).
- [38] J. A. Lercher and A. Jentys. Basic concepts in zeolite acid-base catalysis. *Zeolites and ordered porous solids: Fundamentals and applications*. 3<sup>rd</sup> FEZA School on Zeolites. Ed. Editorial Universitat Politècnica de València Ch. 7 (2011).
- [39] M. H. Rodríguez. Empleo de cationes fosfonio como agentes directores de estructura (ADEs) en la síntesis de zeolitas. Tesis doctoral ITQ-UPV (2014).
- [40] F. Thomas and Jr. Degnan. Applications of zeolites in petroleum refining. *Topics in Catalysis* **13**, 349-356 (2000).
- [41] C. Marcilly. Evolution of refining and petrochemicals. What is the place of zeolites. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP.* **56**, 499-514 (2001).
- [42] S. Xiao, R. van Mao and G. Denes. Methods for preparing thermally stable and active acid catalysts by incorporation of lanthanum into Y, desilicated Y and X zeolites. *J. Mater. Chem.* **5**, 1251-1255 (1995).
- [43] G. Seo, S. H. Park and J. H. Kim. The reversible skeletal isomerization between n-butenes and iso-butene over solid acid catalysts. *Catal. Today.* **44**, 215-222 (1998).
- [44] W. W. Kaeding, L. B. Young, B. Weinstein and S. A. Butter. Selective alkylation of toluene with methanol to produce para-Xylene *J. Catal.* **67**, 159-174 (1981).
- [45] J. H. Lee, M. B. Park, J. K. Lee, H. K. Min, M. K. Song and S. B. Hong. Synthesis and Characterization of ERI-Type UZM-12 Zeolites and Their Methanol-to-Olefin Performance. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12971-12982 (2010).
- [46] M. J. Climent, A. Corma, A. Velty, and M. Susarte. Zeolites for the Production of Fine Chemicals: Synthesis of the Fructose Fragrance. *J. Catal.* **196**, 345-351 (2000).
- [47] T. L. Thomas. Process for Cation Separation Using Zeolite Materials. U. S. Patent 3,033,641 (1962).
- [48] D. W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. Ed. J. Wiley and Sons. New York, London, Sydney, and Toronto (1974).
- [49] V. Ramamurthy, D. R. Corbin and D. F. Eaton. Modification of photochemical reactivity by zeolites: consequences of rotational restriction on Norrish type II reaction of alkanophenones. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1213-1214 (1989).

- [50] C. Dryzum, Y. Mastai, A. Shvalb and D. Avnir. Chiral silicate zeolites. *J. Mater. Chem.* **19**, 2062-2069 (2009).
- [51] L. Tang, L. Shi, C. Bonneau, J. Sun, H. Yue, A. Ojuva, B. L. Lee, M. Kritikos, R. G. Bell, Z. Bacsik, J. Mink and X. Zou. A zeolite family with chiral and achiral structures built from the same building layer. *Nature Mater.* **7**, 381-385 (2008).
- [52] T. Cheetham, H. Fejellvag, T.E. Gier, K. O. Kongshaug, K. P. Lillerud and G. D. Stucky. Very open microporous materials: from concept to reality. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **135**, 158 (2001).
- [53] B. W. Boal, J. E. Schmidt, M. A. Deimund, M. W. Deem, L. M. Henling, S. K. Brand, S. I. Zones, and M. E. Davis. Facile Synthesis and Catalysis of Pure-Silica and Heteroatom LTA. *Chem. Mater.* **27**, 7774-7779 (2015).
- [54] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater and S. Valencia. Supramolecular Self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites. *Nature* **43**, 287-290 (2004).
- [55] M. Moliner, C. Martínez and A. Corma. Synthesis Strategies for Preparing Useful Small Pore Zeolites and Zeotypes for Gas Separations and Catalysis. *Chem. Mater.* **26**, 246-258 (2014).
- [56] R. M. Barrer, P. J. Denny and E. M. Flanigen. Molecular sieve adsorbents. U.S patent 3,375,205 (1968).
- [57] G. H. Kuechl. Shape selective catalysis from zeolite alpha and use thereof. U.S patent 4,299,686 (1981).
- [58] J. G. Moscoso, G. J. Lewis, J. L. Gisselquist, M. A. Miller and L. M. Rohde. Crystalline aluminosilicate zeolitic composition: UZM-9. U.S patent 6,713,041 B1 (2004).
- [59] R. Martínez-Franco, Z. Li, J. Martínez-Triguero, M. Moliner and A. Corma. Improving the catalytic performance of SAPO-18 for the methanol-to-olefins (MTO) reaction by controlling the Si distribution and crystal size. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 2796-2806 (2016).
- [60] V. Van Speybroeck, K. De Wispelaere, J. Van der Mynsbrugge, M. Vandichel, K. Hemelsoet and M. Waroquier. First principle chemical kinetics in zeolites: the methanol-to-olefin process as a case study. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7326-7357 (2014).

- [61] J. W. Park, J. Y. Lee, K. S. Kim, S. B. Hong and G. Seo. Effects of cage shape and size of 8-membered ring molecular sieves on their deactivation in methanol-to-olefin (MTO) reactions. *Appl. Catal. A: Gen.* **339**, 36-44 (2008).
- [62] N. Martín, Z. Li, J. Martínez-Triguero, J. Yu, M. Moliner and A. Corma. Nanocrystalline SSZ-39 zeolite as an efficient catalyst for the methanol-to-olefin (MTO) process. *Chem. Commun.* **52**, 6072-6075 (2016).
- [63] Z. Li, M. T. Navarro, J. Martínez-Triguero, J. Yu and A. Corma. Synthesis of nano-SSZ-13 and its application in the reaction of methanol to olefins. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 5856-5863 (2016).
- [64] S. Ilias and A. Bhan. Mechanism of the Catalytic Conversion of Methanol to Hydrocarbons. *ACS Catal.* **3**, 18-31 (2013).
- [65] J. R. González Velasco, J. A. González Marcos, M. P. González Marcos, J. Gutiérrez Ortiz and M. A. Gutiérrez Ortiz. *Cinética Química Aplicada 1º Edición*. Ed. Síntesis. Madrid Ch. 8 (1999).
- [66] J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel and Th. J. Osinga. *Thet*-curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 405-414 (1966).
- [67] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723-1732 (1940).

## Anexo 1

### Cantidad de reactivos empleados para realizar las síntesis

#### 1. Síntesis de la zeolita LTA por el método 1 [53]

Las cantidades de los reactivos empleados para hacer esta síntesis fueron:

- 1,2-dimetilimidazol: 23,226 g
- Cloruro de 4- metilbencilo: 30,999 g
- Resina de intercambio de hidróxido: 85,56 g
- Tetraetilortosilicato (TEOS): 5 g
- Hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado (TMAOH·5H<sub>2</sub>O): 0,22 g
- Isopropóxido de aluminio (IPA): 0,098 g
- Siembra de zeolita pura sílice sintetizada de la estructura de zeolita LTA: 0,07 g
- Ácido fluorhídrico (HF) (50 % en agua): 0,48 g
- Agua milliQ: 0,5 g

#### 2. Síntesis de zeolitas LTA por el método 2 [54]

Las cantidades de los reactivos empleados para hacer esta síntesis fueron:

- 2,3,6,7-Tetrahidro-1H,5H-benzo[ij]quinolizina (Julolidina): 25, 644 g
- Ioduro de metilo (CH<sub>3</sub>I): 89,82 ml
- Resina de intercambio de hidróxido: 39.36 g
- Tetraetilortosilicato (TEOS): 5 g
- Hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) (25 % en agua): 2,225 g
- Isopropóxido de aluminio (IPA): 0,098 g
- Siembra de zeolita pura sílice sintetizada de la estructura de zeolita LTA: 0,29 g
- Ácido fluorhídrico (HF) (50 % en agua): 0,49 g
- Agua milliQ: 1,9 g

#### 3. Síntesis de la zeolita UZM-9 [58]

Las cantidades de los reactivos empleados para hacer esta síntesis fueron:

- ❖ Hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) (35 % en agua): 8 g
- ❖ Hidróxido de dietildimetilamonio (DEDMAOH) (20 % en agua): 7,6 g
- ❖ Cloruro de Tetrametilaluminio (TMAlCl): 0,375 g
- ❖ Cloruro sódico (NaCl): 0,987 g
- ❖ Sílice coloidal LUDOX-AS-40: 9,47 g



- ❖ Aluminio sec-butóxido: 1,573 g
- ❖ Agua milliQ: 2,7 g

## Anexo 2

### 1. Cálculo de velocidad espacial de los catalizadores (zeolitas) empleados en la reacción de metanol a olefinas.

La velocidad espacial  $0,8 \text{ h}^{-1}$  se calculó a partir del caudal másico de metanol y la cantidad másica del catalizador 50 mg.

El caudal másico de metanol se calculó a partir de su presión parcial ( $P_{\text{metanol}}$ ) obtenida desde la ecuación de Antoine en función de temperatura –  $17 \text{ }^\circ\text{C}$ :

$$\log P_{\text{metanol}} = A - \frac{B}{C + T}$$

En general para el metanol, los valores de coeficientes son  $A = 8,07$ ,  $B = 1574,99$ ,  $C = 238,87$ .

Como la presión total ( $P_{\text{total}}$ ) aplicada en todo el sistema fue 1 bar, con la presión parcial calculada de metanol, se obtuvo su fracción volumétrica (% metanol) en el caudal alimentado ( $\dot{Q}_v(\text{total})$ ) con nitrógeno, 30 ml/min. Con el factor volumen molar 22,4 mol/l en condiciones normales, se obtuvo el caudal molar de metanol ( $\dot{n}_{(\text{metanol})}$ ):

$$\% \text{ metanol} = \frac{P_{\text{metanol}}}{P_{\text{total}}}$$

$$\dot{Q}_v(\text{metanol}) = \% \text{ metanol} \cdot \dot{Q}_v(\text{total})$$

$$\dot{n}_{(\text{metanol})} = 22,4 \text{ mol/l} \cdot \dot{Q}_v(\text{metanol})$$

Con el caudal molar de metanol y su masa molecular ( $M_m(\text{metanol})$ ) se calculó el caudal másico ( $\dot{m}_{(\text{metanol})}$ ) en  $\text{h}^{-1}$ . Con el caudal másico y la masa de catalizador empleado ( $m_{\text{catalizador}}$ ) se obtuvo la velocidad espacial ( $v_{\text{espacial}}$ ):

$$\dot{m}_{(\text{metanol})} = M_m(\text{metanol}) \cdot \dot{n}_{(\text{metanol})} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}}$$

$$v_{\text{espacial}} = \frac{\dot{m}_{(\text{metanol})}}{m_{\text{catalizador}}} = 0,8 \text{ h}^{-1}$$

## 2. Cálculos de conversión de metanol y selectividades a los productos principales

En este trabajo, la conversión de metanol ( $X_{\text{metanol}}$ ) se calculó como la suma de los rendimientos obtenidos de todos los productos excepto el reactivo sin reaccionar. El rendimiento de cada producto ( $\% \text{ producto}_j$ ) se calculó a partir de su área ( $A_{\text{producto}(j)}$ ) obtenida del análisis cromatográfico multiplicándose por su factor de respuesta ( $F_{r\text{producto}(j)}$ ) calibrado para transformarse a su concentración másica ( $C_{m\text{producto}(j)}$ ):

$$\begin{aligned}\% \text{ producto}_j &= \frac{C_{m\text{producto}_j}}{\sum C_{m\text{producto}_j} + C_{m\text{metanol}}} \times 100 \% \\ &= \frac{A_{\text{producto}_j} \cdot F_{r\text{producto}_j}}{\sum A_{\text{producto}_j} \cdot F_{r\text{producto}_j} + A_{\text{metanol}} \cdot F_{r\text{metanol}}} \times 100 \%\end{aligned}$$

$$X_{\text{metanol}} = \sum \% \text{ producto}_j$$

La selectividad a cada producto ( $S_{\text{producto}(j)}$ ) se calculó mediante la división entre su rendimiento y la conversión de metanol:

$$S_{\text{producto}_j} = \frac{\% \text{ producto}_j}{X_{\text{metanol}}} \times 100 \%$$