

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

(UPV-CSIC)

**SÍNTESIS DE ZEOLITAS CON PROPIEDADES
TEXTURALES Y DE CONFINAMIENTO
ADECUADAS PARA SU USO COMO
CATALIZADORES EN REACCIONES
QUÍMICAS DE INTERÉS INDUSTRIAL**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Eva María Gallego Sánchez

Dirigida por:

Manuel Moliner Marín y Avelino Corma Canós

Valencia, noviembre de 2019



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Prof. AVELINO CORMA CANÓS, Profesor de Investigación del Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC), y Dr. MANUEL MOLINER MARÍN, Científico Titular del Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC).

CERTIFICAN: Que la presente tesis doctoral, titulada: **“SÍNTESIS DE ZEOLITAS CON PROPIEDADES TEXTURALES Y DE CONFINAMIENTO ADECUADAS PARA SU USO COMO CATALIZADORES EN REACCIONES QUÍMICAS DE INTERÉS INDUSTRIAL”**, ha sido desarrollada por EVA MARÍA GALLEGO SÁNCHEZ, en el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC) de la Universidad Politécnica de Valencia.

Prof. Avelino Corma Canós

Dr. Manuel Moliner Marín

RESUMEN

Las zeolitas son materiales microporosos cristalinos formados por una red de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, Ti, \dots$) interconectados entre sí compartiendo átomos de oxígeno, que generan estructuras tridimensionales definidas por poros y cavidades de dimensiones moleculares. Su capacidad como tamices moleculares, junto con la gran diversidad de sólidos zeolíticos descritos en lo que respecta a topologías de poro, tipos de cavidades, composición química y propiedades texturales, hace de este tipo de materiales importantes catalizadores heterogéneos en procesos de gran interés para la industria química.

La presente tesis doctoral busca la síntesis de zeolitas con propiedades fisicoquímicas y texturales controladas, especialmente en lo referente al tipo de cavidad catalítica, la distribución de los centros activos y el control del tamaño de cristal, para su posterior aplicación como catalizadores en reacciones de interés.

La primera parte de este trabajo se centra en la síntesis de zeolitas de poro pequeño de estructura tipo CHA con una distribución homogénea de los centros ácidos de aluminio a lo largo de todo el cristal. Para ello, se ha combinado el uso de un agente director específico para dicha estructura con precursores cristalinos. El procedimiento utilizado permite la preparación del material con un tamaño de cristal nanométrico. Esta zeolita ha mostrado ser un catalizador eficiente y estable para el proceso de metanol a olefinas ligeras, alternativa de gran interés en la actualidad frente al uso del petróleo como precursor de ese tipo de compuestos.

En la segunda parte de la tesis doctoral se presentan nuevos agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) de constitución sencilla, formados por una parte cíclica directora y una cadena alifática corta, que permiten la preparación de zeolitas clásicas (ZSM-5, Beta y MCM-22) en sus formas nanocristalinas. El control de las propiedades texturales, especialmente en lo que concierne al tamaño de cristal, implica importantes mejoras catalíticas en procesos con limitaciones de tipo difusional para reactivos y/o productos. En ese sentido, el desarrollo de métodos de síntesis eficientes que empleen moléculas directoras de bajo coste facilitaría el empleo real de las zeolitas nanocristalinas a nivel industrial.

Finalmente, la última parte propone un nuevo paradigma en la preparación de zeolitas: la síntesis a medida de materiales zeolíticos para su uso como catalizadores en reacciones químicas preestablecidas. El principal objetivo es diseñar sólidos con un perfecto control de la cavidad catalítica, capaces de maximizar las interacciones con los estados de transición de la reacción objetivo, empleando mímicos de dichos intermedios de reacción como ADEOs. Esta táctica evitaría el procedimiento heurístico utilizado tradicionalmente en la búsqueda de la zeolita más activa para un determinado proceso químico. A modo de ejemplo, esta metodología novedosa de síntesis se ha aplicado en la preparación de catalizadores para la síntesis de adamantano y reacciones de cicloadición de tipo Diels-Alder.

ABSTRACT

Zeolites are crystalline microporous materials formed by interconnected TO_4 tetrahedra ($T = \text{Si, Al, Ti, ...}$), which create three-dimensional structures defined by pores and cavities of molecular dimensions. Their capacity as molecular sieves, together with the fine-tune control of their properties, including pore topology, cavities, chemical composition or textural properties, among others, make zeolites essential heterogeneous catalysts for industrially-relevant chemical processes.

This doctoral thesis seeks the synthesis of zeolites with controlled physicochemical and textural properties, especially focusing on the type of the catalytic cavity, the distribution of the active sites and the control of the crystal size, for their application as heterogeneous catalysts in reactions of interest.

The first part of this work attempts the synthesis of the small pore CHA zeolite with a homogeneous distribution of the acidic aluminium centres through the entire crystals. For this, the use of a specific organic structure-directing agent (OSDA) for this zeolite has been combined with crystalline precursors. The procedure described allows the preparation of the high-silica CHA material with a nanometric crystal size. This zeolite performs as an efficient and stable catalyst for the transformation of methanol to light olefins process, which has been proposed as an attractive alternative to the petroleum-based route to obtain these products.

In the second part of this thesis, new simple OSDAs combining a directing cyclic part and a short aliphatic chain have been proposed for

the preparation of classical and industrially-relevant zeolites (ZSM-5, Beta and MCM-22) in their nanocrystalline forms. The control of textural properties, especially with regard to crystal size, implies significant catalytic improvements in processes with diffusion limitations for reagents and/or products. In this sense, the development of efficient synthesis methods employing low-cost OSDA molecules would facilitate the actual use of nanocrystalline zeolites in industry.

Finally, the last part proposes a new paradigm in the preparation of zeolites: the customized synthesis of zeolitic materials for their use as catalysts in pre-established chemical reactions. The main objective is the design of solids with a perfect control of the catalytic cavity, capable of maximizing interactions with the transition states of the target reaction, using mimics of the reaction intermediates as OSDAs. This technique would avoid the heuristic procedure traditionally used in the search of active zeolites for target chemical processes. As an example, this novel synthesis methodology has been applied in the preparation of catalysts for the synthesis of adamantane and cycloaddition reactions, as Diels-Alder.

RESUM

Les zeolites són materials microporosos cristal·lins formats per una xarxa de tetraedres TO_4 ($T = Si, Al, Ti, \dots$) interconnectats entre si compartint àtoms d'oxigen, que generen estructures tridimensionals definides per porus i cavitats de dimensions moleculars. La seva capacitat com tamisos moleculars, juntament amb la gran diversitat de sòlids zeolífics descrits pel que fa a tipologies de porus, cavitats, composició química i propietats texturals, fa d'aquest tipus de materials importants catalitzadors heterogenis en processos de gran interès per la indústria química.

La present tesi doctoral busca la síntesi de zeolites amb propietats fisicoquímiques i texturals controlades, especialment pel que fa al tipus de cavitat catalítica, la distribució dels centres actius i el control de la grandària de cristall, per a la seua posterior aplicació com a catalitzadors en reaccions d'interès.

La primera part d'aquest treball se centra en la síntesi de la zeolita de porus petit CHA amb una distribució homogènia dels centres àcids d'alumini al llarg de tot el cristall. Per a això, s'ha combinat l'ús d'un agent director d'estructura orgànic (ADEO) específic per aquesta estructura amb precursors cristal·lins. El procediment utilitzat permet la preparació del material amb una grandària de cristall nanomètrica. Aquesta zeolita ha mostrat ser un catalitzador eficient i estable per al procés de metanol a olefines lleugeres, alternativa de gran interès en l'actualitat davant l'ús del petroli com a precursor d'aquest tipus de compostos.

A la segona part de la tesi doctoral es presenten nous ADEOs de constitució senzilla, formats per una part cíclica directora i una cadena alifàtica curta, que permeten la preparació de zeolites clàssiques i de rellevància industrial (ZSM-5, Beta i MCM-22) en les seves formes nanocristal·lines. El control de les propietats texturals, especialment pel que fa a la grandària de cristall, implica importants millores catalítiques en processos amb limitacions de tipus difusional per reactius i / o productes. En aquest sentit, el desenvolupament de mètodes de síntesi eficients que empren molècules directores de baix cost facilitaria l'ocupació real de les zeolites nanocristal·lines a nivell industrial.

Finalment, l'última part proposa un nou paradigma en la preparació de zeolites: la síntesi a mida de materials zeolítics per al seu ús com a catalitzadors en reaccions químiques preestablides. El principal objectiu és dissenyar sòlids amb un perfecte control de la cavitat catalítica, capaços de maximitzar les interaccions amb els estats de transició de la reacció objectiu, emprant mímics d'aquests intermedis de reacció com ADEOs. Aquesta tàctica evitaria el procediment heurístic utilitzat tradicionalment en la recerca de la zeolita més activa per a un determinat procés químic. A tall d'exemple, aquesta metodologia nova de síntesi s'ha aplicat en la preparació de catalitzadors per a la síntesi de adamantà i reaccions de cicloadició de tipus Diels-Alder.

ÍNDICE



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Zeolitas: definición, estructura y clasificación	3
1.2. Síntesis de zeolitas	7
1.2.1. Síntesis hidrotérmica	7
1.2.2. Variables a considerar en la síntesis de zeolitas	12
1.3. Propiedades de las zeolitas	24
1.3.1. Propiedades ácido-base	25
1.3.2. Capacidad de intercambio catiónico	26
1.3.3. Capacidad de adsorción	26
1.4. Principales aplicaciones de las zeolitas	27
1.4.1. Adsorbentes	27
1.4.2. Intercambiadores catiónicos	28
1.4.3. Catalizadores	28
1.5. Referencias	31
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	41
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	45
3.1. Síntesis de los agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs)	47
3.1.1. Síntesis de yoduro de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda)	48
3.1.2. Síntesis de yoduro de N-butil-N-metilpirrolidinio (BMP) .	49
3.1.3. Síntesis de yoduro de N-butil-N-metilazepanio (BMH)	50

3.1.4. Síntesis de bromuro de N-butil-N,N-dimetilciclohexilamonio (BDMC6)	51
3.1.5. Síntesis de bromuro de N-butil-N,N-dimetilcicloheptilamonio (BDMC7)	51
3.1.6. Síntesis de bromuro de (N',N'-dimetilhexadecilamonio)-N-butil-N,N-dimetil-1-adamantamonio (Ada-4-16-ADEO)	52
3.1.7. Síntesis de yoduro de 4,4-dimetil-4-azoniapentaciclo[2.2.0 ^{2,6}]undec-8-enilo (BEC-ADEO-1)	54
3.1.8. Síntesis de yoduro de 4,4,11,11-tetrametil-4,11-diazoniapentaciclo[7.5.2.0 ^{2,6} .0 ^{4,8} .0 ^{9,13}]hexadec-15-enilo (BEC-ADEO-2)	55
3.2. Síntesis de zeolitas	56
3.2.1. Reactivos empleados	56
3.2.2. Condiciones de síntesis	57
3.2.3. Procedimientos experimentales	58
3.3. Técnicas de caracterización	76
3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)	76
3.3.2. Análisis elemental	77
3.3.3. Análisis químico por espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)	77
3.3.4. Análisis termogravimétrico (ATG)	78
3.3.5. Análisis textural: adsorción de N ₂	78
3.3.6. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	79
3.3.7. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)	81

3.3.8. Espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible	83
3.3.9. Microscopia electrónica	84
3.4. Ensayos catalíticos	86
3.4.1. Reacción de metanol a olefinas (MTO)	86
3.4.2. Síntesis de cumeno: alquilación de benceno con propileno	87
3.4.3. Oligomerización de 1-penteno	88
3.4.4. Síntesis de adamantano: isomerización de endotriciclododecano	89
3.4.5. Diels-Alder: reacción entre N-metilmaleimida y 1,3-ciclohexadieno	90
3.5. Cálculos computacionales	92
3.6. Referencias	95

CAPÍTULO 4. SÍNTESIS DE ZEOLITAS NANOCRISTALINAS DE PORO PEQUEÑO CON UNA DISTRIBUCIÓN HOMOGÉNEA DE CENTROS ACTIVOS	97
4.1. Reacción de metanol a olefinas (MTO) utilizando la zeolita SSZ-13	99
4.2. Zeolita de poro pequeño SSZ-13 (CHA) en su forma nanocristalina	104
4.2.1. Síntesis de la zeolita SSZ-13 utilizando fuentes de Si y Al cristalinas (FAU)	104
4.2.2. Propiedades fisicoquímicas de los materiales CHA	108

4.2.3. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales CHA nanocristalinos en el proceso MTO	115
4.3. Conclusiones	129
4.4. Referencias	131

**CAPÍTULO 5. SÍNTESIS DE ZEOLITAS
NANOCRISTALINAS DE PORO MEDIO Y GRANDE
UTILIZANDO ADEOs SENCILLOS**

5.1. Nuevas metodologías para la síntesis de zeolitas nanocristalinas	137
5.2. Zeolita de poro medio ZSM-5 (MFI) en su forma nanocristalina	143
5.2.1. Síntesis de la zeolita ZSM-5 utilizando BMP y TPA como ADEOs	144
5.2.2. Propiedades fisicoquímicas de los materiales MFI	146
5.2.3. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales MFI nanocristalinos en el proceso MTO	151
5.3. Zeolita de poro grande Beta (BEA) en su forma nanocristalina	157
5.3.1. Síntesis de la zeolita Beta utilizando BMH, BMDC6, BDMC7 y TEA como ADEOs	157
5.3.2. Propiedades fisicoquímicas de los materiales BEA	160
5.3.3. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales BEA nanocristalinos en la síntesis de cumeno	167
5.3.4. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales BEA nanocristalinos en la oligomerización de 1-penteno	171

5.4. Zeolita MCM-22 (MWW) en su forma nanocrystalina	176
5.4.1. Síntesis de la zeolita MCM-22 utilizando BMH y HMI como ADEOs	176
5.4.2. Propiedades fisicoquímicas de los materiales MWW	179
5.4.3. Evaluación de la actividad catalítica del material MWW nanocrystalino en la síntesis de cumeno	188
5.5. Conclusiones	191
5.6. Referencias	194
CAPÍTULO 6. SÍNTESIS DE ZEOLITAS CON CONTROL DE LA CAVIDAD CATALÍTICA	199
6.1. Síntesis de zeolitas <i>ab initio</i> para reacciones preestablecidas	201
6.2. Síntesis de adamantano: isomerización de endotriciclododecano	208
6.2.1. Metodología <i>ab initio</i> en la síntesis de adamantano	208
6.2.2. Propiedades fisicoquímicas de los materiales <i>ab initio</i> obtenidos	212
6.2.3. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales <i>ab initio</i> en la síntesis de adamantano	215
6.3. Diels-Alder: reacción entre N-metilmaleimida y 1,3-ciclohexadieno	218
6.3.1. Metodología <i>ab initio</i> para la reacción entre N-metilmaleimida y 1,3-ciclohexadieno	219
6.3.2. Propiedades fisicoquímicas de los materiales <i>ab initio</i> obtenidos	225

6.3.3. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales <i>ab initio</i> en la reacción entre N-metilmaleimida y 1,3-ciclohexadieno	229
6.4. Conclusiones	237
6.5. Referencias	239
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES GENERALES	247
ANEXO I. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS TIPOS DE ZEOLITAS SINTETIZADOS	253
ANEXO II. ÍNDICE DE FIGURAS	261
ANEXO III. ÍNDICE DE TABLAS	269

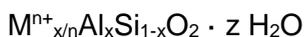
Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Zeolitas: definición, estructura y clasificación

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos presentes en la naturaleza, pertenecientes a la familia de los tectosilicatos,¹ cuya estructura tridimensional está formada por una red de tetraedros TO₄ (donde T puede ser un átomo de Si o de Al) interconectados entre sí compartiendo vértices (átomos de oxígeno). Estas redes tridimensionales dan lugar a diferentes tipos de estructuras microporosas, con canales y cavidades de dimensiones y geometrías características, del orden de las dimensiones moleculares. Desde un punto de vista clásico, las zeolitas se consideran estructuras silíceas en las cuales se ha producido la sustitución isomórfica de cierto porcentaje de átomos de Si por átomos de Al. Esta sustitución (Si⁴⁺ ↔ Al³⁺) supone un exceso de carga negativa en aquellos tetraedros sustituidos, que debe ser estabilizada con la presencia de cationes en posiciones extra-red, en canales o cavidades de la estructura.

La fórmula empírica de una zeolita es:



donde Mⁿ⁺ se corresponde con un catión inorgánico u orgánico de valencia *n*, generalmente cationes de naturaleza alcalina (como Na⁺ o K⁺) o alcalinotérrea (como Ca²⁺ o Ba²⁺), compensando la carga negativa generada por la introducción de átomos de aluminio en la estructura cristalina, y *z* representa el contenido de moléculas de agua ocluidas en el interior de la zeolita. La regla de Lowenstein² establece que no puedan existir enlaces de tipo Al-O-Al en la estructura zeolítica, es decir, la relación Si/Al debe estar comprendida entre uno e infinito. Por lo tanto, la

estabilización de los átomos de aluminio requiere de la existencia de uniones tipo Si-O-Al-O-Si que eviten la interacción repulsiva entre tetraedros AlO_4^- contiguos.

En la actualidad se han descrito más de 200 estructuras zeolíticas diferentes, en función de la organización de dichos tetraedros TO_4 y la estructura tridimensional resultante. Esta gran variabilidad se presenta tanto en las zeolitas naturales como en las artificiales, obtenidas mediante diversas metodologías de síntesis en el laboratorio químico, sintetizándose tanto análogos sintéticos como nuevas estructuras no observadas en la naturaleza. Además, los nuevos métodos de síntesis han permitido la introducción de heteroátomos diferentes a Si y Al en posiciones tetraédricas (como Ti, Zr, B, Ga, Be, Ge, Sn, etc.), aumentando la diversidad en la composición, propiedades y usos de estos materiales. La Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) es la encargada de reconocer y asignar un código propio de tres letras a las diferentes estructuras zeolíticas conocidas.³ Para facilitar el proceso de clasificación, se considera que los tetraedros TO_4 actúan como unidades de construcción primaria de pequeños agrupamientos ordenados (las unidades de construcción secundarias o *secondary building units*, SBU, ver **Figura 1.1.1**), comunes en los diversos tipos de estructuras. Dichas unidades secundarias se unen conformando las diferentes redes cristalinas aceptadas, formando los poros y cavidades característicos de las zeolitas.⁴

Las zeolitas se clasifican generalmente según su tamaño de poro, o la dimensionalidad y disposición de sus canales.

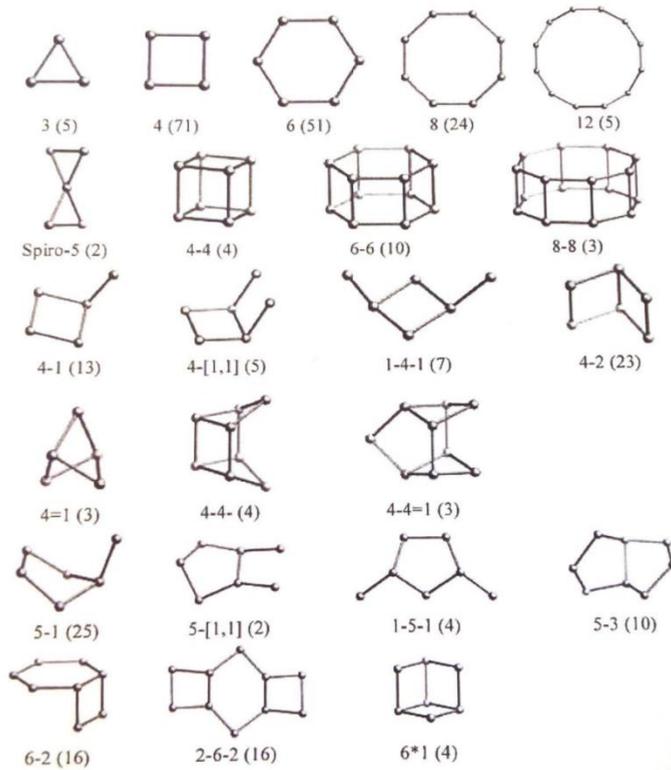


Figura 1.1.1. Unidades de construcción secundarias (SBU) típicas en zeolitas

El diámetro de poro es una de las características primordiales de los materiales zeolíticos, al afectar directamente a su capacidad como tamiz molecular para seleccionar según tamaño y forma a aquellas moléculas que accederán al interior del sistema poroso. En función del número de tetraedros que componen el diámetro libre del canal, lo que se denomina como anillo o poro (ver **Figura 1.1.2**), las zeolitas se clasifican según el tamaño de poro en:

- ❖ *Zeolitas de poro pequeño*, formados por anillos de hasta ocho miembros. Poseen un diámetro de poro aproximado de $\sim 3.5\text{-}4 \text{ \AA}$. Un ejemplo sería la zeolita A (LTA).⁵

- ❖ *Zeolitas de poro medio*, formados por anillos de nueve a once miembros. Poseen un diámetro de poro de $\sim 5\text{-}5.5$ Å. Un ejemplo sería la zeolita ZSM-5 (MFI).⁶
- ❖ *Zeolitas de poro grande*, formados por anillos de doce miembros. Poseen un diámetro de poro aproximado de $\sim 6.5\text{-}7$ Å. Un ejemplo sería la zeolita beta (BEA).⁷
- ❖ *Zeolitas de poro extra-grande*, formados por anillos de más de doce miembros. Poseen un diámetro de poro superior a 7 Å. Un ejemplo sería la zeolita UTD-1 (DON).⁸

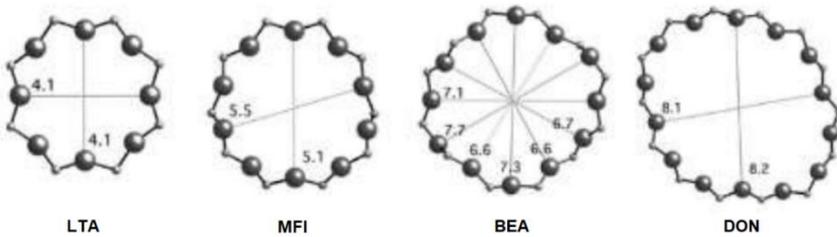


Figura 1.1.2. Diámetro de poro de las zeolitas A (LTA), ZSM-5 (MFI), Beta (BEA), y UTD-1 (DON)

Las zeolitas también pueden clasificarse atendiendo a la disposición espacial de sus canales, según sean:

- ❖ *Zeolitas monodireccionales*, cuando la zeolita presenta un único sistema de canales, como la zeolita ZSM-12 (MTW).⁹
- ❖ *Zeolitas bidireccionales*, cuando la zeolita presenta dos canales distintos, como la zeolita mordenita (MOR).¹⁰

- ❖ *Zeolitas tridireccionales*, cuando la zeolita presenta tres canales distintos, como la zeolita Y (FAU).¹¹

De igual modo, estos canales pueden ser independientes (MWW),¹² estar interconectados entre sí directamente (BEC)¹³ o interconectados a través de grandes cavidades (LTA).⁵

1.2. Síntesis de zeolitas

El término zeolita se aplica a aquellos materiales formados preferentemente por átomos de silicio y aluminio en coordinación tetraédrica interconectados por átomos de oxígeno, tal y como se ha expuesto en el apartado anterior. Sin embargo, en la actualidad es posible obtener zeolitas sin aluminio (zeolitas puramente silíceas, denominadas pura sílice) o con otros heteroátomos en posiciones tetraédricas de la red cristalina, como B, Ga, Ge, Sn, Ti, Zn, etc. A continuación, se describirá brevemente el método hidrotermal para la síntesis de zeolitas, así como los principales factores a considerar en dicho proceso.

1.2.1. Síntesis hidrotermal

El método de síntesis clásico para la preparación de zeolitas es la síntesis hidrotermal.¹⁴ Esta metodología se caracteriza por someter la mezcla precursora a un pH básico, temperaturas comprendidas entre 60°C y 200°C, y a la presión autógena generada por el sistema. Dicha mezcla reactiva, también llamada gel de síntesis, se obtiene a partir de mezclas acuosas de los distintos precursores a introducir en la estructura cristalina (de silicio, de aluminio, y/o demás heteroátomos), en presencia de cationes orgánicos e/o inorgánicos, y un agente movilizante.

En la **Figura 1.2.1** se muestra la curva típica de cristalización de una zeolita, donde se representa el rendimiento de síntesis de la zeolita (gramos por cada 100 g de gel) frente al tiempo. Dicha curva tiene forma sigmoideal, con tres zonas bien definidas: inicialmente, un periodo de inducción; una etapa intermedia de cristalización rápida; y un último periodo de disminución de la velocidad.

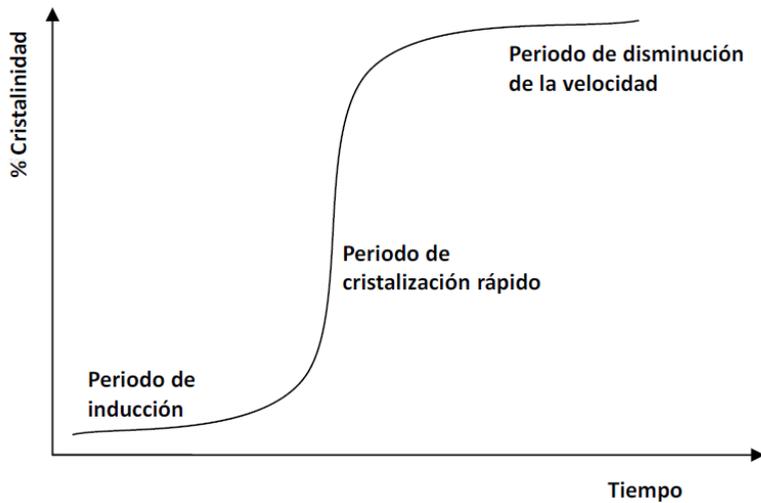


Figura 1.2.1. Curva de cristalización de una zeolita

El proceso de cristalización de las zeolitas está conformado por diferentes subprocesos, los cuales no están delimitados de forma clara en el tiempo, siendo los más importantes la nucleación y el crecimiento cristalino.

❖ **Nucleación**

Durante el proceso de nucleación se forman las agrupaciones de cristalización iniciales, sobre las que irá creciendo de manera espontánea el cristal final. Estas pequeñas agrupaciones cristalinas se encuentran en

un equilibrio de disolución-formación, que se verá superado a partir de un determinado tamaño crítico. Este tamaño dependerá tanto de las condiciones de síntesis como del tipo de estructura zeolítica, ya que debe alcanzarse un cierto grado de ordenamiento que asegure la formación de una estructura periódica, clave para el crecimiento cristalino posterior.¹⁵⁻

17

La etapa de nucleación puede ocurrir a través de mecanismos primarios o secundarios. La *nucleación primaria* de zeolitas ocurre en el seno de un líquido, pudiendo ser *homogénea* o *heterogénea*. La *nucleación primaria homogénea* se basa en la aparición de pequeñas agrupaciones de cristalización surgidas a partir de una serie de reacciones de las especies precursoras en disolución; en cambio, en la *nucleación primaria heterogénea* el proceso ocurre sobre una superficie indiferente al medio reaccionante. Por otro lado, la *nucleación secundaria* siempre es *heterogénea*, y está inducida por la introducción de cristales de siembra en el medio de síntesis, lo que permite dirigir la cristalización hacia la fase deseada.

❖ **Crecimiento cristalino**

Tras la obtención de núcleos de cristalización estables en la etapa de nucleación, con el tamaño adecuado para no redisolverse, comienza el proceso de crecimiento cristalino. Este crecimiento depende de varios factores, como la composición y el envejecimiento del gel, la temperatura de síntesis, la agitación, etc.¹⁶⁻¹⁷

En la literatura de los últimos 70 años se describen un gran número de posibles mecanismos para la cristalización de las estructuras

zeolíticas. Barrer *et al.* fueron los primeros en proponer un mecanismo de formación de zeolitas, explicada mediante la existencia de unidades de construcción secundarias en forma de anillos tetraédricos y/o poliédricos, los cuales se ensamblan en el gel de síntesis para formar las diferentes estructuras cristalinas.¹⁸

Los autores Flanigen y Breck propusieron un mecanismo de formación complementario al anterior. Para estos investigadores, las unidades de construcción secundarias presentes en el medio de síntesis se reordenan alrededor de los cationes inorgánicos disueltos en el gel, de manera que la formación de la estructura zeolítica ocurre por el crecimiento de los cristales en fase sólida.¹⁹

Posteriormente, Kerr propuso la hipótesis del crecimiento cristalino en las zeolitas por deposición de especies solubilizadas de las fuentes amorfas iniciales sobre los núcleos de cristalización, gracias a la disolución de las especies inorgánicas mediante el uso de hidróxido de sodio.²⁰⁻²¹

Los investigadores Burkett y Davis han estudiado el papel de los cationes orgánicos, denominados como agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs), en la cristalización de zeolitas.²²⁻²⁴ En particular, han descrito el efecto de la especie orgánica tetrapropilamonio (TPA⁺) como ADEO en la cristalización de la zeolita ZSM-5, tal y como se esquematiza en la **Figura 1.2.2**. Según el mecanismo propuesto, estos cationes orgánicos se ven inicialmente rodeados por una esfera de agua de solvatación que los estabiliza. A continuación, se produce una sustitución isomórfica termodinámicamente favorable de las moléculas de agua por especies inorgánicas de silicato presentes en el medio. De esta manera,

se generan unidades preorganizadas de naturaleza organo-inorgánicas, de gran similitud con las cavidades de la zeolita ZSM-5. Este mecanismo permite explicar la relación geométrica observada en ciertas síntesis entre la molécula orgánica (ADEO) y la arquitectura final del poro y las cavidades zeolíticas. Las unidades organo-inorgánicas se ensamblarían entre sí a través de interacciones de Van der Waals, hasta la completa formación del cristal final.

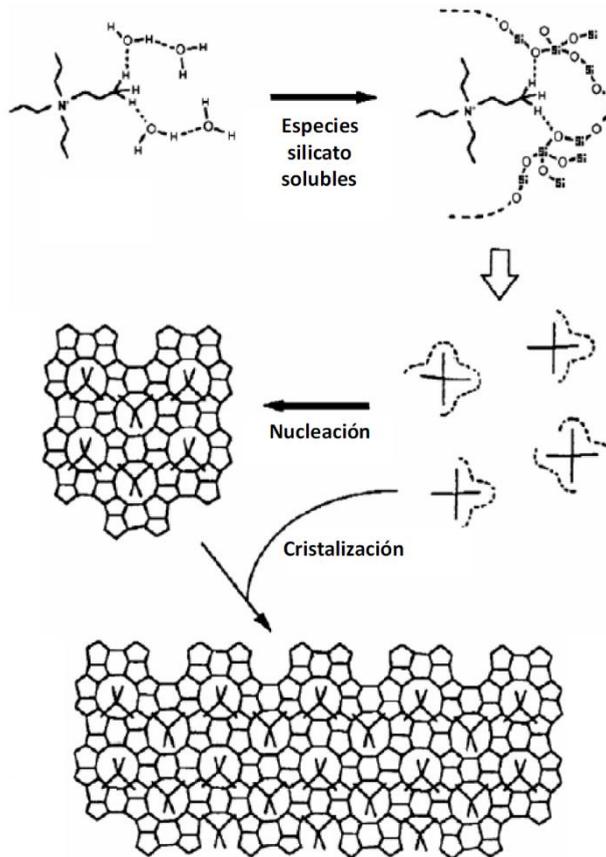


Figura 1.2.2. Representación esquemática del mecanismo de cristalización propuesto por Burkett y Davis de la zeolita ZSM-5, estructura MF²

1.2.2. Variables a considerar en la síntesis de zeolitas

La síntesis de zeolitas está directamente influenciada por un gran número de factores, entre los que destacan la naturaleza de las fuentes inorgánicas precursoras y los cationes orgánicos utilizados, el agente mineralizante, la temperatura y el tiempo de cristalización, y/o el uso de siembra. En los siguientes apartados se explicará brevemente el efecto de estas variables durante el proceso de cristalización de la estructura zeolítica.

❖ *Naturaleza del agente director de estructura*

Los primeros agentes directores de estructura empleados fueron cationes alcalinos y alcalinotérreos, permitiendo obtener zeolitas con altos contenidos de aluminio, correspondientes a relaciones molares Si/Al entre 1 y 5.²⁵⁻²⁶ El uso de moléculas orgánicas como agentes directores de estructura (ADEOs) en la síntesis de zeolitas fue patentado por primera vez en 1967 por los investigadores Barrer y Denny,²⁷⁻²⁸ quienes observaron que la cantidad de molécula orgánica incorporada determinaba la relación Si/Al.²⁹ El uso de ADEOs supuso un gran avance en la síntesis de zeolitas, pues permitió estabilizar nuevas y diferentes estructuras, como los materiales ZSM-5³⁰ y ZSM-11,³¹ obtenidos utilizando los cationes tetrapropilamonio y tetrabutilamonio, respectivamente.

Las aminas y las sales de amonio cuaternario son los ADEOs más comunes en la síntesis de zeolitas y del resto de materiales análogos.^{15, 32} Otras moléculas orgánicas que también se emplean como agentes directores son los tetralquilfosfonios,³³⁻³⁵ fosfacenos,³⁵⁻³⁶ éteres corona,³⁷⁻

³⁹ y complejos de coordinación.^{37, 40} Existen diversas formas de clasificar estas moléculas orgánicas adicionadas a la mezcla de síntesis. Una de las clasificaciones más utilizadas se basa en el papel que estas moléculas desarrollan durante la cristalización. De esta forma, distinguiríamos tres tipos de especies orgánicas: aquellas que únicamente rellenan los huecos vacíos de la estructura, las que actúan como verdaderos agentes directores de estructura, y las que cumplen un *efecto plantilla*. El primer tipo está formado por moléculas orgánicas que permiten la estabilización termodinámica del sistema por llenado de sus poros, pero sin presentar ninguna selectividad hacia un tipo de estructura zeolítica determinada. El segundo grupo sí que presenta un efecto director claro, sin ser totalmente específicos de una estructura determinada; estas especies actúan incrementando la estabilidad termodinámica del sistema orgánico-inorgánico a través de sus interacciones con la red zeolítica durante el proceso de cristalización, mediante fuerzas coulombicas y de tipo Van der Waals.^{23, 41} Por último, el tercer tipo está formado por cationes más específicos, siendo la síntesis de la zeolita ZSM-18^{15, 42-45} el caso clásico de correlación estructural total entre la forma y el tamaño del ADEO con la cavidad de la estructura zeolítica, lo que se conoce como *efecto plantilla*.

El empleo de cationes orgánicos compensando los defectos de carga de la estructura zeolítica, con un volumen considerablemente mayor en contraste con los iones de naturaleza inorgánica, permite compensar una menor cantidad de carga positiva en el interior de la matriz zeolítica, reduciendo el contenido de átomos de aluminio o iones trivalentes en la red cristalina. De esta manera, la introducción de estos ADEOs en el medio de síntesis permite la preparación de zeolitas con

mayores relaciones molares Si/Al,³² pues el uso de medios precursores meramente inorgánicos sólo permite la obtención de zeolitas con gran contenido de aluminio.⁴⁴ Además de controlar el contenido de especies trivalentes en la red zeolítica, la forma, tamaño o rigidez de las moléculas orgánicas empleadas están directamente relacionados con aspectos estructurales de la zeolita final, como las dimensiones de los poros, o el volumen y forma de sus cavidades. De manera general, puede afirmarse que es común la correlación entre la forma de la molécula orgánica y los poros o cavidades de la estructura cristalina,^{32, 46-48} observándose una serie de tendencias:

1. El uso de ADEOs pequeños y esféricos favorece la cristalización de estructuras densas y cerradas, de poros muy pequeños (por ejemplo, los clatrasiles).
2. Los ADEOs lineales favorecen la formación de zeolitas monodireccionales, mientras que los ADEOs ramificados suelen dirigir la síntesis hacia zeolitas tridireccionales.
3. Cuando más voluminoso y rígido sea el ADEO utilizado, más probabilidad de obtener zeolitas de poro grande o con grandes cavidades. Los ADEOs flexibles pueden adoptar un gran número de conformaciones distintas, lo que suele resultar en la cristalización de mezclas de fases.⁴⁹⁻⁵⁰

Un ejemplo clásico de la relación entre el tamaño y la geometría de la molécula orgánica con la selectividad hacia una determinada estructura zeolítica, podemos encontrarlo en la síntesis de la familia de zeolitas de poro pequeño del tipo SSZ. Este grupo de zeolitas,

sintetizadas por Zones *et al.* utilizando ADEOs de tamaño creciente, se diferencian entre sí en el tamaño y la forma de sus cavidades zeolíticas (ver **Figura 1.2.3**).

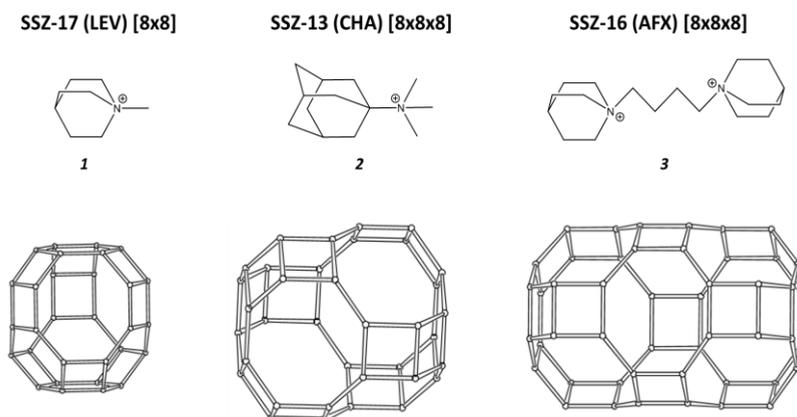


Figura 1.2.3. Zeolitas de poro pequeño de tipo SSZ con cavidades de distinto tamaño, obtenidas por Zones *et al.* utilizando ADEOs de tamaño creciente

En la **Figura 1.2.3** se representa el catión N-metilquinuclidinio (1), que permite dirigir la cristalización del gel precursor hacia el silicoaluminato SSZ-17, correspondiente a la estructura levina (LEV, sistema de canales bidireccional de poro pequeño).⁵¹ Al emplear una molécula policíclica de mayor tamaño, como es el caso del *N,N,N*-trimetil-1-adamantanonio (2), se consigue la cristalización de la zeolita SSZ-13 de estructura chabacita (CHA, sistema de canales tridireccional de poro pequeño con grandes cavidades).⁵² Finalmente, al utilizar una molécula orgánica mucho más voluminosa, como es la especie (3), se obtiene la zeolita SSZ-16 (AFX, sistema de canales tridireccional de poro pequeño con cavidades muy grandes).⁵³ Al comparar las dimensiones de las cavidades resultantes para las tres estructuras obtenidas ($8.05 \times 8.05 \times 6.95 \text{ \AA}^3$, $8.35 \times 8.35 \times 8.23 \text{ \AA}^3$ y $8.35 \times 8.34 \times 13.03 \text{ \AA}^3$ para las zeolitas

SSZ-17, SSZ-13 y SSZ-16, respectivamente) se evidencian mayores dimensiones cuanto mayor es el tamaño del ADEO utilizado. El control del tamaño de las cavidades y los poros presentes en las zeolitas es fundamental, pues determina las propiedades catalíticas y el posible uso del material zeolítico obtenido.⁵⁴

Los ADEOs no sólo actúan llenando los poros y cavidades de la zeolita, conformando su estructura en función del tamaño de la molécula o su morfología, sino que su carga o relación C/N afectará al grado de hidrofobicidad del material resultante.⁵⁵⁻⁵⁸ Por lo tanto, el uso de cationes orgánicos directores permite la síntesis de zeolitas estables hidrotérmicamente, con un mayor porcentaje de sílice, así como una fortaleza ácida y unas propiedades hidrofóbicas/hidrofílicas controladas.^{15, 44}

Sin embargo, la preparación de moléculas orgánicas voluminosas y específicas como agentes directores de estructura requiere de numerosas etapas de síntesis, encareciendo los costes asociados a su elaboración. Este incremento afecta directamente a la posible implementación industrial en la preparación del material zeolítico, pudiendo persuadir de su aplicabilidad posterior. Por ello, una parte importante de los estudios recientes sobre preparación de zeolitas se basan en la búsqueda de nuevas metodologías de síntesis utilizando ADEOs más sencillos y baratos, que reduzcan los costes relativos a la síntesis industrial de zeolitas. Uno de los objetivos de la presente tesis doctoral es el desarrollo de nuevas moléculas orgánicas directoras de fácil síntesis y menores costes de producción, utilizadas para la síntesis de zeolitas con cristales de tamaño nanométrico.

❖ **Naturaleza de los precursores inorgánicos**

Existe una gran variedad de fuentes inorgánicas utilizadas en la preparación de zeolitas. La elección de la más adecuada dependerá del grado de reactividad deseado, el cual viene determinado por el estado químico y el grado de polimerización del precursor.¹⁶ Las fuentes de sílice más empleadas son la sílice coloidal (LUDOX) y la sílice amorfa (Aerosil, sílice pirogénica), aunque pueden utilizarse otras formas alotrópicas de sílice, así como haluros (SiCl_4) o alcóxidos de silicio (como el tetraetilortosilicato, TEOS). El uso de otros precursores inorgánicos dependerá de los heteroátomos que se pretendan incorporar en la composición de la zeolita, en menores porcentajes que el silicio. Suelen tratarse de óxidos (ej.: $\text{Al}(\text{OH})_3$), haluros u oxihaluros (ej.: ZnOCl_2), o alcóxidos (ej.: $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$). El agua es el disolvente más común para llevar a cabo el proceso de mezcla de los precursores, aunque a veces se emplean pequeñas cantidades de otros disolventes (MeOH, EtOH, ...) con el fin de modular la polaridad de la mezcla final.

Tal y como se ha señalado en el apartado anterior, los primeros materiales zeolíticos sintéticos se obtuvieron en ausencia de ADEOs, resultando en zeolitas con altos contenidos de Al debido a la presencia de gran cantidad de iones alcalinos en el medio de síntesis. Estas zeolitas presentan grandes limitaciones para su aplicación industrial como catalizadores.⁵⁹⁻⁶² El uso de moléculas orgánicas directoras permite ampliar el rango de composiciones y estructuras zeolíticas, pero también implica un incremento de los costes asociados a la preparación de la zeolita. Recientemente, se han desarrollado importantes trabajos relativos al uso de pequeñas cantidades de zeolitas precrystalizadas como siembra o única fuente inorgánica, con el fin de abaratar los costes

asociados a la síntesis de zeolitas a escala industrial,⁶³⁻⁶⁷ pudiéndose sustituir parcial o totalmente el uso de especies orgánicas directoras.

Los cristales de siembra actúan como centros de nucleación preferenciales, aumentando la velocidad de cristalización al disminuir el periodo de inducción, y dirigiendo la nucleación y la cristalización hacia la estructura cristalina deseada.^{20, 68-71} De esta manera, es posible preparar un tipo de zeolita totalmente distinta a la obtenida a partir del mismo gel de partida sin siembra. Este efecto director de estructura inducido ha permitido la síntesis de distintas estructuras zeolíticas con relaciones Si/Al intermedias (entre 5 y 25).^{64, 72-74}

Otra posible estrategia, es la transformación interzeolítica. Esta metodología se basa en el empleo de un tipo de zeolita, con unidades de construcción comunes con la zeolita deseada a sintetizar, utilizada como fuente de elementos T (Si, Al, Ti, etc.). Tradicionalmente, las zeolitas se han obtenido por tratamiento hidrotermal de los aluminosilicatos y demás silicatos amorfos, usando un ADEO o el método de siembra para obtener la zeolita objetivo. En ciertas síntesis se ha descrito la aparición de estructuras intermedias cinéticamente estables, las cuales son precursoras de la fase final.⁷⁵ Por lo tanto, el uso de una zeolita cristalina como precursora de otra, puede proporcionar una ruta de síntesis eficiente y selectiva hacia una estructura zeolítica específica.⁷⁶⁻⁷⁸

Actualmente no se conoce el mecanismo exacto por el cual se producen las transformaciones interzeolíticas durante la síntesis hidrotermal. La hipótesis más aceptada aboga por la descomposición parcial de la zeolita precursora en fragmentos estructurales más sencillos, reordenándose para conformar la nueva zeolita. En la

bibliografía se recogen diversos ejemplos de transformaciones entre zeolitas con unidades de construcción secundarias comunes a ambas.⁷⁹⁻⁸¹ Sano *et al.* han centrado sus investigaciones en la zeolita FAU como precursora de un amplio rango de zeolitas con dobles anillos de seis miembros (DA6) en su estructura, en presencia o ausencia de ADEOs específicos, para la obtención de CHA,⁷⁶ LEV,⁸² o AEI,⁸³ entre otras. En la **Figura 1.2.4** se esquematiza la posible transformación entre las estructuras zeolíticas FAU y CHA, descrita por varios autores,⁸⁴⁻⁸⁵ y utilizada como metodología de preparación de la zeolita SSZ-13 nanocristalina en el **capítulo 4** de este trabajo.



Figura 1.2.4. Esquema de la transformación de la zeolita precursora (FAU) en una nueva estructura (CHA), por disolución y reordenamiento de fragmentos estructurales comunes (DA6)

❖ **Agente mineralizante / pH de síntesis**

La presencia de un agente mineralizante o movilizador es fundamental en el gel de síntesis. Se trata de una especie química capaz de aumentar la solubilidad de las especies precursoras (silicatos, aluminosilicatos, ...) a través de reacciones de solvólisis, a la vez que

promueve la ruptura y formación de los nuevos enlaces Si-O-Si durante la cristalización de la estructura zeolítica.⁸⁶ Se trata de especies nucleofílicas, tales como iones hidróxido (OH^-) e iones fluoruro (F^-), que otorgarán el carácter neutro o básico ($\text{pH} > 10$) a la mezcla final de óxidos precursores.

El agente mineralizante OH^- es el más utilizado, aunque en ciertas síntesis a temperaturas elevadas puede dar lugar a la descomposición del ADEO por degradación de Hofmann, debido a la alta basicidad del medio. Por ello, en 1978 se propuso el uso de un movilizador alternativo: la especie F^- .⁸⁷ Usando el anión fluoruro es posible controlar el pH del medio de síntesis en valores cercanos al neutro ($\text{pH} = 5.5-9$), aumentando la estabilidad de las moléculas orgánicas utilizadas en la síntesis, y permitiendo el uso de ADEOs inestables en medio básico.⁸⁸ Este agente mineralizante es capaz de formar complejos fluorados, TF_6^{n-} (donde T = Si, Al, y resto de heteroátomos), y oxofluorados a partir de los precursores inorgánicos, aumentando su solubilidad. Es importante destacar que aquellas zeolitas con un alto contenido en sílice sintetizadas empleando como agente mineralizante OH^- , presentan un elevado número de defectos estructurales, compensando las cargas positivas introducidas por el ADEO en el gel precursor. No obstante, si para la misma zeolita se utiliza F^- , estos aniones son capaces de compensar el defecto de cargas negativas por el uso de moléculas orgánicas directores, disminuyendo la densidad de defectos estructurales.⁸⁹⁻⁹⁰ Por ello, el uso de iones fluoruro como agente mineralizante resulta en la obtención de cristales más grandes y con menos defectos, más perfectos, otorgándoles un carácter más hidrófobo en comparación con aquellos obtenidos en medio muy

básico, lo que repercute directamente en las propiedades fisicoquímicas del material resultante.

Generalmente, el uso de cationes amonio cíclicos y policíclicos como agentes directores orgánicos en medios alcalinos, permite la síntesis directa de zeolitas con cavidades específicas y relaciones Si/Al intermedias.⁵¹⁻⁵³ En la literatura también se describe la preparación de zeolitas de poro pequeño pura sílice o con bajos contenidos de aluminio, utilizando ADEOs similares en geles concentrados en medio fluoruro.⁹¹⁻⁹⁴ En estos casos, los aniones fluoruro no sólo actúan solubilizando la mezcla precursora, sino que se encargan de estabilizar la formación de determinadas unidades secundarias de construcción pequeñas (ej. dobles anillos de cuatro miembros, DA4), siendo compensada su carga negativa por los cationes orgánicos empleados.⁹⁵ Entre las zeolitas de poro pequeño pura sílice sintetizadas en medio fluoruro en presencia de ADEOs, se encuentran la ITQ-12, ITQ-32 y las zeolitas de tipo DDR, junto con la estructura tipo CHA utilizando el catión *N,N,N*-trimetil-1-adamantamonio como agente director.⁹¹⁻⁹⁴

❖ **Temperatura y tiempo de cristalización**

La temperatura de síntesis es un factor determinante en la preparación de zeolitas, al estar directamente relacionada con la velocidad del proceso de cristalización y el tipo de fase formada.⁹⁶ De manera general, temperaturas de síntesis más elevadas favorecen la formación de fases más densas.⁹⁷ Aun así, ciertos tipos de estructura zeolítica requieren de temperaturas altas para superar la barrera energética de la etapa de nucleación, que también se verá disminuida según la reactividad de las especies precursoras o el uso de cationes

orgánicos específicos para la fase deseada. La velocidad de calentamiento, es decir, el tiempo que tardará el gel de síntesis en alcanzar la temperatura final, es también una variable a considerar para ciertos tipos de estructuras. En la actualidad existen alternativas a los sistemas de calentamiento convencionales para la síntesis de zeolitas, como por ejemplo la metodología de calentamiento por microondas.⁹⁸

Otra variable de importancia a tener en cuenta es el tiempo de cristalización, la duración del calentamiento al que se somete el gel de síntesis. Este factor afecta directamente a la morfología y el tamaño de los cristales finales, así como a la pureza de la fase zeolítica obtenida.⁹⁹⁻
¹⁰⁰ Tiempos de síntesis muy largos favorecen la aparición de fases termodinámicamente más estables, y puede que indeseadas (por ejemplo, fases densas como el cuarzo), mientras que tiempos de síntesis muy cortos pueden generar mezclas de fases termodinámicamente inestables o de cristalización incompleta.¹⁰¹

❖ Efecto director al introducir heteroátomos en red

La sustitución isomórfica de parte de los átomos de silicio en la red zeolítica cristalina por otros elementos tetravalentes (como Ti, Ge, Sn, Zr, ...), trivalentes (como Al, B, Ga, Fe, Cr, ...), o incluso divalentes (Zn, Be, Mg, Ba, ...) puede lograrse mediante síntesis directa, añadiendo la fuente precursora adecuada al medio de síntesis, o por tratamientos post-síntesis, sin modificación de la estructura inicial.¹⁰² La técnica de caracterización elegida para estudiar la presencia de estos átomos en la red cristalina dependerá de la naturaleza del heteroátomo, pudiendo aportar información sobre el tipo de coordinación, el posicionamiento y las distancias de enlace. Entre las técnicas más generales, están la

difracción de rayos X, la resonancia magnética nuclear, o la espectroscopia infrarroja y Raman, aunque también se emplean otras más específicas, como la resonancia de spin electrónico, la espectroscopia de reflectancia difusa de UV-visible,¹⁰³ o la espectroscopia de absorción de rayos X.¹⁰⁴

La naturaleza del tipo de heteroátomo en red conllevará asociada diferentes distancias y ángulos de enlace, los cuales afectarán directamente a la estabilidad relativa del tipo de unidades secundarias de construcción. Es decir, la introducción de heteroátomos en la estructura cristalina presenta un efecto director hacia la cristalización de aquellas estructuras zeolíticas en las que estén presentes las unidades de construcción más estables para su tipo de geometría de enlace. En este apartado se evaluará brevemente la presencia de aluminio y titanio en zeolitas, por tratarse de las especies metálicas presentes en parte de los materiales zeolíticos estudiados en esta tesis doctoral.

El aluminio es un elemento trivalente, que genera especies AlO_4^- en el cristal, aportando carga negativa a la red zeolítica y la formación de sitios ácidos de tipo Brønsted. La estabilización que estas especies aportan al sistema está basada en interacciones de tipo coulombico, al compensarse el exceso de carga que presentan con cationes inorgánicos u orgánicos del ADEO. En este último caso, las especies de aluminio suelen ubicarse en las paredes de las cavidades zeolíticas, cercanas a la posición donde se localiza la carga positiva del catión orgánico director. El ángulo del enlace Si-O-Al (138°) es muy similar al generado por la unión Si-O-Si ($140-180^\circ$),¹⁰⁵ por lo que el efecto director es menor en comparación con otros heteroátomos, y el número de zeolitas que pueden presentar aluminio en su composición es muy variado.

Por el contrario, el número de estructuras zeolíticas conocidas capaces de incorporar átomos de titanio, sustituyendo isomórficamente al silicio, está mucho más limitado. La introducción de elementos tetravalentes en la red cristalina no genera ningún tipo de carga, aunque favorece la estabilización de determinadas unidades de construcción secundarias y permite la introducción de centros ácidos de tipo Lewis. Se conocen varias zeolitas con Ti, isoestructurales a los correspondientes aluminosilicatos (TS-1 [MFI],¹⁰⁶ TS-2 [MEL],¹⁰⁷ Ti-Beta¹⁰⁸), o en estructuras totalmente nuevas para altos contenido de titanio (ETS-4,¹⁰⁹ ETS-10,¹¹⁰ etc.). La explicación de esta peculiaridad reside fundamentalmente en los distintos radios iónicos del Ti y del Si, junto con la mayor distancia del enlace Ti-O (~1.80 Å) frente a la del enlace Si-O (entre 1.61-1.63 Å), diferencias en el ángulo de enlace T-O-T, tipo de coordinación, electronegatividad, ... A consecuencia de estas semejanzas, la presencia de titanio en el gel de síntesis tiende a ralentizar la cristalización de la zeolita,¹⁰⁷ pudiendo aparecer precipitados de titanatos extrared como consecuencia de la distinta velocidad de hidrólisis y recristalización de los óxidos de silicio y titanio precursores.¹¹¹

1.3. Propiedades de las zeolitas

Las propiedades fisicoquímicas de los materiales zeolíticos son consecuencia directa tanto del tipo de estructura microporosa como de su composición química. En los siguientes apartados se describen brevemente aquellas propiedades más importantes, tales como sus características ácido-base, su elevada capacidad de intercambio catiónico, y su capacidad de adsorción.

1.3.1. Propiedades ácido-base

La sustitución isomórfica de parte de los átomos de silicio por átomos trivalentes, como el aluminio, genera un exceso de carga negativa en la red cristalina que se compensa con la presencia de cationes extra-red. Estos cationes de compensación pueden intercambiarse por iones amonio (NH_4^+), que a su vez pueden transformarse fácilmente en protones (H^+) mediante un proceso de descomposición térmica. Este procedimiento permite obtener la zeolita en su forma ácida, con protones extra-red que actúan como centros ácidos de tipo Brønsted.¹¹² Ciertas zeolitas con relaciones Si/Al medio-altas pueden ser sintetizadas directamente en ausencia de cationes de compensación, obteniéndose directamente su forma ácida mediante un simple tratamiento de calcinación para eliminar la materia orgánica remanente tras la síntesis. La fuerza ácida de este tipo de centros ácidos depende del entorno que rodea al átomo trivalente al que están asociados, y aumenta cuanto mayor es el número de sustituciones de átomos de Si en la red.¹¹³

La acidez tipo Lewis en zeolitas puede deberse a especies oxihidróxido de aluminio extra-red, presentes en la superficie de la zeolita como consecuencia directa de procesos de desaluminización tras tratamientos térmicos del material.¹¹⁴ Estos centros ácidos de tipo Lewis son más débiles que los Brønsted. Otra posible fuente de acidez Lewis es la presencia de heteroátomos en red con orbitales *d* vacíos, como Ti, Zr o Sn. Los materiales zeolíticos también pueden presentar basicidad de tipo Lewis, en función del catión de compensación inorgánico presente en la zeolita.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Estas propiedades básicas están asociadas a los oxígenos reticulares unidos directamente a los elementos trivalentes, y

su fortaleza dependerá directamente del número y las propiedades electronegativas de dichos cationes de compensación.

1.3.2. Capacidad de intercambio catiónico

Esta propiedad de las zeolitas vuelve a estar directamente relacionada con los cationes de compensación de carga presentes en el interior de los poros y las cavidades de la red cristalina. La elevada movilidad de dichos cationes favorece su intercambio por otros de distinta naturaleza. La capacidad de intercambio iónico del material será mayor cuanto mayor sea la carga negativa a compensar en la estructura, y existan un mayor número de cationes de compensación. Por lo tanto, aquellas zeolitas que presenten una menor relación molar Si/Al, mayor cantidad de aluminio reticular, presentarán una mayor capacidad de intercambio iónico frente a otras de mayor relación.¹¹⁸

1.3.3. Capacidad de adsorción

La naturaleza microporosa de las zeolitas, así como la variabilidad en las dimensiones de los canales y cavidades en el interior de su estructura, permite que estos materiales puedan adsorber selectivamente moléculas de distinta forma y tamaño, actuando como auténticos tamices moleculares inorgánicos. Este tipo de sólidos cristalinos son capaces de discriminar entre moléculas con diferencias de tamaño menores de 1 Å. Por otro lado, la capacidad de adsorción del material zeolítico vendrá determinada por su composición química y la distribución de los átomos que conforman la estructura cristalina, en función de la relación de hidrofiliicidad/hidrofobicidad del material y las especies a adsorber. De esta manera, aquellas zeolitas puramente silíceas serán altamente

hidrófobas, y presentarán una menor hidrofobicidad cuando mayor sea el número de defectos Si-OH en la red.¹¹⁹⁻¹²⁰

1.4. Principales aplicaciones de las zeolitas

Como consecuencia de las principales propiedades de las zeolitas, descritas en el apartado anterior, este tipo de sólidos presentan múltiples aplicaciones industriales. En los siguientes puntos se desarrollan brevemente las utilidades más clásicas y destacadas.

1.4.1. Adsorbentes

Las zeolitas son materiales especialmente eficientes en procesos de separación y purificación de gases y líquidos. La naturaleza microporosa, el tamaño de poro, la dimensionalidad y la configuración de los sistemas de canales, así como su capacidad de adsorción en función de la polaridad, son claves en el tipo de separación que se desee realizar. Las separaciones pueden ser termodinámicas, basadas en las diferencias de tamaño de los distintos componentes de una mezcla, o cinéticas, por diferencias en las velocidades de difusión de los adsorbatos.^{37, 121-122}

De manera general, las zeolitas suelen emplearse como adsorbentes en procesos industriales de separación de gases sencillos (CO₂, N₂, CH₄, ...), en la separación de hidrocarburos lineales y ramificados, o en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) resultantes de emisiones industriales y de automoción.^{37, 120, 123-}

1.4.2. Intercambiadores catiónicos

El uso de las zeolitas como intercambiadores catiónicos se ve favorecido por la gran movilidad que presentan los cationes de compensación alojados en el interior de los canales y cavidades de su estructura.

Esta capacidad de intercambio iónico permite el empleo de estos materiales en procesos de purificación de aguas, como por ejemplo aquellos destinados a disminuir la dureza (asociada a la presencia de iones de calcio, Ca^{2+} , y de magnesio, Mg^{2+}) de aguas para uso doméstico e industrial.¹²⁶⁻¹²⁷ Éste es el caso de la zeolita de tipo A sódica, usada habitualmente como aditivo en la composición de detergentes.¹²⁷⁻¹²⁸ Otras aplicaciones reconocidas son la eliminación de contaminantes de origen industrial en aguas residuales, como son los iones amonio^{120, 123} o especies iónicas radioactivas.¹²⁰

1.4.3. Catalizadores

La selectividad de forma para reactivos, estados de transición y productos, así como la elevada superficie específica, ambas consecuencias directas de la característica estructura microporosa de las zeolitas, junto con la facilidad de modelar sus propiedades ácidas, según la composición y el posicionamiento de los centros ácidos en su red cristalina, fundamentan el uso de estos materiales como catalizadores en importantes procesos químicos.¹²⁹ Además de su utilización en la purificación de aguas y gases, las zeolitas se emplean en la catálisis de procesos de interés medioambiental, como la reducción de emisiones de NO_x derivadas de la combustión de combustibles fósiles (por ejemplo, en

los vehículos diésel).¹³⁰⁻¹³¹ La selección del tipo de estructura cristalina y la naturaleza de sus centros activos garantiza el éxito de estos materiales como catalizadores en una gran variedad de procesos de interés industrial, maximizando la obtención de productos de interés y la disminución de subproductos no deseados, transformando la industria actual en otra más sostenible y respetuosa con el medioambiente.

Las zeolitas son ampliamente utilizadas como catalizadores ácidos en procesos de refinado del petróleo para la obtención de combustibles, lubricantes y productos derivados del mismo, compuestos básicos en el campo de la petroquímica.¹³²⁻¹³⁴ Su capacidad para actuar como tamices moleculares es un factor determinante en la catálisis de procesos de isomerización y alquilación de compuestos aromáticos, permitiendo aumentar la selectividad hacia productos determinados.¹³⁵⁻¹³⁶ Este es el caso de aquellos procesos industriales de síntesis de xilenos catalizados con zeolitas, donde ya es posible obtener diferentes distribuciones de la mezcla final de isómeros en función del tipo de estructura y la composición química del material zeolítico utilizado.¹³⁷⁻¹³⁸

Durante la última década se han realizado especiales esfuerzos en la obtención de olefinas de bajo peso molecular (etileno y propileno, fundamentalmente) a partir de metanol procedente del reformado del gas natural,¹³⁹ como alternativa al uso del petróleo como fuente de las mismas.¹⁴⁰ Este proceso se conoce como reacción de metanol a olefinas (MTO), y actualmente está descrito que los materiales con estructura CHA, de poros pequeños y grandes cavidades, son especialmente eficientes en dicho proceso.¹⁴¹ El silicoaluminofosfato SAPO-34, con estructura CHA, es el catalizador comercial en la reacción MTO. El uso de aluminosilicatos como catalizadores en este tipo de procesos también

es común, pese a presentar una desactivación más rápida debido a la mayor acidez asociada, y el consecuente depósito de coque sobre los centros activos de la zeolita.¹⁴²⁻¹⁴³

El empleo de los materiales zeolíticos como catalizadores en procesos de química fina,¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ especialmente para la obtención de productos de interés farmacéutico, o en la síntesis de moléculas aromáticas para la industria alimentaria y cosmética,¹⁴⁷⁻¹⁴⁸ son también muy reconocidos.

1.5. Referencias

1. R. M. Barrer. *Hydrothermal chemistry of zeolites*. Academic Press New York, **1982**.
2. W. Lowenstein. *American Mineralogist*, **1954**, *39*, 92.
3. <http://www.iza-structure.org/databases/>
4. C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson. *Preface. Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier Amsterdam, **2001**, 1.
5. D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, T. L. Thomas. *Journal of the American Chemical Society*, **1956**, *78*, 5963.
6. G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier. *Nature*, **1978**, *272*, 437.
7. J. B. Higgins, R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, A. C. Rohrman, J. D. Wood, G. T. Kerr, W. J. Rohrbaugh. *Zeolites*, **1988**, *8*, 446.
8. R. F. Lobo, M. Tsapatsis, C. C. Freyhardt, S. Khodabandeh, P. Wagner, C.-Y. Chen, K. J. Balkus, S. I. Zones, M. E. Davis. *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, *119*, 8474.
9. R. B. LaPierre, A. C. Rohrman jr, J. L. Schlenker, J. L. Wood, M. K. Rubin, W. J. Rohrbaugh. *Zeolites*, **1985**, *5*, 346.
10. The crystal structure of mordenite (ptilolite). *Zeitschrift für Kristallographie*, **1961**, 439.
11. P. K. Maher, F. D. Hunter, J. Scherzer. *Crystal Structures of Ultrastable Faujasites. Molecular Sieve Zeolites*. American Chemical Society, **1974**, 266.
12. M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, M. K. Rubin. *Science*, **1994**, *264*, 1910.
13. A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia. *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, *40*, 2277.

14. C. S. Cundy, P. A. Cox. *Chemical Reviews*, **2003**, 103, 663.
15. M. Moliner, F. Rey, A. Corma. *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52, 13880.
16. C. S. Cundy, P. A. Cox. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, 82, 1.
17. P. Cubillas, M. W. Anderson. *Zeolites and Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**, 1.
18. R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier. *Journal of the Chemical Society*, **1959**, 195.
19. E. M. Flanigen, D. W. Breck. *137th Meeting of the ACS, Division of Inorganic Chemistry, Cleveland (OH)* **1960**.
20. G. T. Kerr. *Journal of Physical Chemistry*, **1966**, 70, 1047.
21. G. T. Kerr. *Zeolites*, **1989**, 9, 451.
22. S. L. Burkett, M. E. Davis. *Journal of Physical Chemistry*, **1994**, 98, 4647.
23. S. L. Burkett, M. E. Davis. *Chemistry of Materials*, **1995**, 7, 920.
24. S. L. Burkett, M. E. Davis. *Chemistry of Materials*, **1995**, 7, 1453.
25. R. M. Barrer, D. A. Ibbitson. *Transactions of the Faraday Society*, **1944**, 40, 195.
26. D. W. Breck. *Journal of Chemical Education*, **1964**, 41, 678.
27. R. M. Barrer, P. J. Denny. *Journal of the Chemical Society*, **1961**, 971.
28. R. M. Barrer, P. J. Denny, E. M. Flanigen. Molecular sieve adsorbents. US 3306922, **1967**.
29. R. Aiello, R. M. Barrer. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, **1970**, 1470.
30. E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith. *Nature*, **1978**, 271, 512.

31. G. T. Kokotailo, P. Chu, S. L. Lawton, W. M. Meier. *Nature*, **1978**, 275, 119.
32. R. Lobo, S. Zones, M. Davis. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **1995**, 21, 47.
33. D. L. Dorset, G. J. Kennedy, K. G. Strohmaier, M. J. Diaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma. *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128, 8862.
34. A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, J. L. Jordá, F. Rey, G. Sastre, K. G. Strohmaier. *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130, 16482.
35. R. Simancas, J. L. Jordá, F. Rey, A. Corma, A. Cantín, I. Peral, C. Popescu. *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136, 3342.
36. R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, M. T. Navarro, A. Cantin, J. L. Jordá, G. Sastre, A. Corma, F. Rey. *Science*, **2010**, 330, 1219.
37. M. Moliner, C. Martínez, A. Corma. *Chemistry of Materials*, **2014**, 26, 246.
38. J. Dhainaut, T. J. Daou, A. Chappaz, N. Bats, B. Harbuzaru, G. Lapisardi, H. Chaumeil, A. Defoin, L. Rouleau, J. Patarin. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2013**, 174, 117.
39. D. F. Shantz, A. Burton, R. F. Lobo. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 31, 61.
40. M. Moliner. *ISRN Materials Science*, **2012**, 2012, 24.
41. T. Wakihara, T. Okubo. *Chemistry Letters*, **2005**, 3, 276.
42. J. Ciric. Synthetic zeolite ZSM-18. US 3950496, **1976**.
43. S. L. Lawton, W. J. Rohrbaugh. *Science* **1990**, 247, 1319.
44. M. E. Davis, R. F. Lobo. *Chemistry of Materials*, **1992**, 4, 756.
45. K. D. Schmitt, G. J. Kennedy. *Zeolites* **1994**, 14, 635.
46. H. Gies, B. Marker. *Zeolites*, **1992**, 12, 42.

47. S. I. Zones, Y. Nakagawa, L. T. Yuen, T. V. Harris. *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, 118, 7558.

48. G. S. Lee, Y. Nakagawa, S. J. Hwang, M. E. Davis, P. Wagner, L. Beck, S. I. Zones. *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124, 7024.

49. A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, J. L. Jorda, C. Martinez, M. Moliner. *Nature*, **2006**, 443, 842.

50. M. Moliner, M. J. Díaz-Cabañas, V. Fornés, C. Martínez, A. Corma. *Journal of Catalysis*, **2008**, 254, 101.

51. S. I. Zones, R. A. Van Nordstrand. *Zeolites*, **1988**, 8, 409.

52. S. I. Zones. Zeolite SSZ-13 and its method of preparation. US 4544538, **1985**.

53. R. F. Lobo, S. I. Zones, R. C. Medrud. *Chemistry of Materials*, **1996**, 8, 2409.

54. Y. Bhawe, M. Moliner-Marin, J. D. Lunn, Y. Liu, A. Malek, M. Davis. *ACS Catalysis*, **2012**, 2, 2490.

55. A. M. Brun, A. Harriman, Y. Tsuboi, T. Okada, N. Mataga. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1995**, 91, 4047.

56. A. W. Burton, S. I. Zones. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2007**, 168, 137.

57. M. E. Davis, S. I. Zones. *Synthesis of Porous Materials* (Eds.: M. L. Occelli, H. Kessler), Dekker, **1997**, 1.

58. Y. Kubota, M. M. Helnikamp, S. I. Zones, M. E. Davis. *Microporous Materials*, **1996**, 6, 213.

59. R. M. Milton. Molecular sieve adsorbents. US 2882244, **1959**.

60. M. Barrer R, J. Robinson D. The structures of the salt-bearing aluminosilicates, Species P and Q. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **1972**, 374.

61. W. M. Meier, J. B. Uytterhoeven. Molecular Sieves. *Advances in Chemistry, American Chemical Society*, **1973**, 652.
62. N. A. Acara, D. W. Breck. Crystalline zeolite t. US 2950952, **1960**.
63. J. Song, L. Dai, Y. Ji, F.-S. Xiao. *Chemistry of Materials*, **2006**, 18, 2775.
64. B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.-S. Xiao. *Chemistry of Materials*, **2008**, 20, 4533.
65. K. Itabashi, Y. Kamimura, K. Iyoki, A. Shimojima, T. Okubo. *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134, 11542.
66. K. Honda, M. Itakura, Y. Matsuura, A. Onda, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2013**, 13, 3020.
67. K. Iyoki, K. Itabashi, T. Okubo. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, 189, 22.
68. R. W. Thompson. *Zeolites*, **1991**, 11, 577.
69. L-Y. Hou, R. W. Thompson. *Zeolites*, **1989**, 9, 526.
70. R. D. Edelman, D. V. Kudalkar. *Zeolites*, **1989**, 9, 492.
71. L. Gora, R. W. Thompson. *Zeolites*, **1995**, 15, 526.
72. G. Majano, L. Delmotte, V. Valtchev, S. Mintova. *Chemistry of Materials*, **2009**, 21, 4184.
73. Y. Kamimura, K. Itabashi, T. Okubo. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, 147, 149.
74. H. Imai, N. Hayashida, T. Yokoi, T. Tatsumi. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, 196, 341.
75. S. I. Zones, Y. Nakagawa. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1995**, 97, 45.
76. T. Sano, M. Itakura, M. Sadakane. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **2013**, 56, 183.

77. S. Goel, S. I. Zones, E. Iglesia. *Chemistry of Materials*, **2015**, *27*, 2056.

78. L. Van Tendeloo, E. Gobechiya, E. Breynaert, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock. *Chemical Communications*, **2013**, *49*, 11737.

79. S. I. Zones. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1991**, *87*, 3709.

80. T. Inoue, M. Itakura, H. Jon, Y. Oumi, A. Takahashi, T. Fujitani, T. Sano. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, *122*, 149.

81. M. Itakura, I. Goto, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, *144*, 91.

82. A. Yashiki, K. Honda, A. Fujimoto, S. Shibata, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano. *Journal of Crystal Growth*, **2011**, *325*, 96.

83. M. Toshihiro, Y. Naoki, T. Nao, S. Masahiro, S. Tsuneji. *Chemistry Letters*, **2014**, *43*, 302.

84. H. Jon, N. Ikawa, Y. Oumi, T. Sano. *Chemistry of Materials*, **2008**, *20*, 4135.

85. I. Goto, M. Itakura, S. Shibata, K. Honda, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, *158*, 117.

86. J.-L. Guth, H. Kessler. *Catalysis and Zeolites*. Weitkamp, J., Puppe, L., Eds.; Springer Berlin Heidelberg, **1999**, 1.

87. E. M. Flanigen, R. L. Patton. Silica polymorph and process for preparing same. US 4073865, **1978**.

88. M. A. Cambor, L. A. Villaescusa, M. J. Díaz-Cabañas. *Topics in Catalysis*, **1999**, *9*, 59.

89. A. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, M. Moliner, F. Rey. *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, *45*, 8013.

90. M. A. Cambor, A. Corma, M.-J. Díaz-Cabañas, C. Baerlocher. *The Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, *102*, 44.

91. P. A. Barrett, T. Boix, M. Puche, D. H. Olson, E. Jordan, H. Koller, M. A. Cambor. *Chemical Communications*, **2003**, 2114.
92. M.-J. Diaz-Cabañas, P. A. Barrett. *Chemical Communications*, **1998**, 1881.
93. A. Cantín, A. Corma, S. Leiva, F. Rey, J. Rius, S. Valencia. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 11560.
94. C. Gucuyener, J. van den Bergh, A. M. Joaristi, P. C. M. M. Magusin, E. J. M. Hensen, J. Gascon, F. Kapteijn. *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, *21*, 18386.
95. H. Koller, A. Wölker, H. Eckert, C. Panz, P. Behrens. *Angewandte Chemie International Edition*, **1997**, *36*, 2823.
96. S. P. Zhdanov. *Molecular Sieve Zeolites-I; American Chemical Society*, **1974**, *101*, 20.
97. E. J. P. Feijen, J. A. Martens, P. A. Jacobs. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1994**, *84*, 3.
98. R. Szostak. *Molecular sieves*, Blackie Academic & Professional, London, **1998**.
99. A. Erdem, L. B. Sand. *Journal of Catalysis*, **1979**, *60*, 241.
100. I. Petrovic, A. Navrotsky, M. E. Davis, S. I. Zones. *Chemistry of Materials*, **1993**, *5*, 1805.
101. R. J. Francis, D. O'Hare. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1998**, *19*, 3133.
102. A. Corma, M. E. Davis. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 304.
103. J. A. Rabo. *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*. Eds.: E. G. Derouane, C. Naccache, F. R. Ribeiro, NATO ASI series. **1992**, *352*, 3.
104. G. Sankar, J. M. Thomas. *Topics in Catalysis*, **1999**, *8*, 1.

105. S. I. Zones, Y. Nakagawa, G. S. Lee, C. Y. Chen, L. T. Yuen. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, 21, 199.
106. A. Thangaraj, R. Kumar, S. Sivasanker. *Zeolites*, **1992**, 12, 135.
107. J. S. Reddy, R. Kumar. *Zeolites*, **1992**, 12, 95.
108. M. A. Cambor, A. Corma, A. Martínez, J. Perez-Pariente. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1992**, 8, 589.
109. G. Cruciani, P. De Luca, A. Nastro, P. Pattison. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, 21, 143.
110. M. W. Anderson, J. Rocha, Z. Lin. *Microporous Materials*, **1996**, 6, 195.
111. T. Blasco, M. A. Cambor, A. Corma, J. Perez-Pariente. *Journal of the American Chemical Society*, **1993**, 115, 11806.
112. B. Umansky, J. Engelhardt, W. K. Hall. *Journal of Catalysis*, **1991**, 127, 128.
113. R. Beaumont, D. Barthomeuf. *Journal of Catalysis*, **1972**, 26, 218.
114. A. Corma. *Chemical Reviews*, **1995**, 95, 559.
115. A. Corma, V. Fornés, R. M. Martín-Aranda, H. García, J. Primo. *Applied Catalysis*, **1990**, 59, 237.
116. D. Barthomeuf. Acidity and Basicity in Zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, G. Öhlmann, Fricke, Eds. Elsevier. **1991**, 157.
117. R. A. Schoonheydt, P. Geerlings, E. A. Pidko, R. A. van Santen. *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, 22, 18705.
118. L. B. Sand, F. A. Mumpton. *Natural zeolites: occurrence, properties, use*. Press, Ed. **1988**, 451.
119. M. A. Cambor, A. Corma, S. Valencia. *Chemical Communications*, **1996**, 2365.

120. E. M. Flanigen. *Zeolites: Science and Technology*. Ed.: F.R. Ribeiro, A. E. R., L.D.Rollman, C.Naccache, NATO ASI Series E. **1984**, 80, 3.
121. P. A. Barret, N. A. Stephenson. *Zeolites and ordered porous solids: fundamentals and application*. Ed. Universitat Politècnica de València Valencia. **2011**.
122. T. Bein, S. Mintova. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2005**, 157, 263.
123. D. W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*; Wiley, J., Ed. New York. **1974**.
124. O. Cheung, N. Hedin. *RSC Advances*, **2014**, 4, 14480.
125. M. Palomino, A. Corma, F. Rey, S. Valencia. *Langmuir*, **2010**, 26, 1910.
126. T. L. Thomas. Process for cation separation using zeolitic materials. US 3033641, **1962**.
127. L. Ayele, J. Pérez-Pariente, Y. Chebude, I. Díaz. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2015**, 215, 29.
128. J. Weitkamp. *Solid State Ionics*, **2000**, 131, 175.
129. A. Corma. *Chemical Reviews*, **1997**, 97, 2373.
130. R. M. Heck, R. J. Farrauto, S. T. Gulati. *Catalytic air pollution control: Commercial technology*. New York: Wiley-Interscience, **2002**.
131. S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff. *Catalysis Reviews*, **2008**, 50, 492.
132. T. F. Degnan, Jr. *Topics in Catalysis*, **2000**, 13, 349.
133. C. Marcilly. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2001**, 135, 37.
134. A. Corma, A. Martínez. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2005**, 157, 337.

135. C. Marcilly. *Topics in Catalysis*, **2000**, 13, 357.
136. T. F. Degnan, Jr. *Journal of Catalysis*, **2003**, 216, 32.
137. F. Moreau, S. Bernard, N. S. Gnep, S. Lacombe, E. Merlen, M. Guisnet. *Journal of Catalysis*, **2001**, 2, 402.
138. L. D. Fernandes, J. L. F. Monteiro, E. F. Sousa-Aguiar, A. Martinez, A. Corma. *Journal of Catalysis*, **1998**, 2, 363.
139. U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud. *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, 51, 5810.
140. T. Ren, M. Patel, K. Blok. *Energy*, **2006**, 31, 425.
141. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle. *Catalysis Today*, **2005**, 106, 103.
142. Y. Kumita, J. Gascon, E. Stavitski, J. A. Moulijn, F. Kapteijn. *Applied Catalysis A: General*, **2011**, 391, 234.
143. F. Bleken, M. Bjørgen, L. Palumbo, S. Bordiga, S. Svelle, K.-P. Lillerud, U. Olsbye. *Topics in Catalysis*, **2009**, 52, 218.
144. A. Corma, A. Martinez. *Advanced Materials*, **1995**, 7, 137.
145. M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra. *Zeolites and Catalysis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**, 775.
146. M. Moliner. *Dalton Transactions*, **2014**, 43, 4197.
147. M. J. Climent, A. Corma, A. Velty, M. Susarte. *Journal of Catalysis*, **2000**, 196, 345.
148. M. J. Climent, A. Corma, A. Velty. *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 263, 155.

Capítulo 2

OBJETIVOS

En la presente tesis doctoral se presentan nuevas metodologías de síntesis para la obtención de zeolitas con topologías de red, composición química y propiedades texturales controladas, adecuadas para su posterior utilización como catalizadores en procesos químicos de interés industrial y medioambiental. Con tal fin, se propone el uso de agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) específicos para la síntesis de dichos materiales microporosos. En particular, se han perseguido los siguientes objetivos:

❖ El primer objetivo de esta tesis doctoral busca la optimización de los procedimientos de síntesis de zeolitas de poro pequeño y grandes cavidades, con estructura CHA. En el presente trabajo se propone combinar el uso de ADEOs, específicos para la obtención de dicha topología de red, con fuentes de silicio y aluminio precristalizadas, permitiendo controlar sus propiedades fisicoquímicas (composición, distribución y acidez de centros activos, así como tamaño de cristal) con el fin de incrementar el tiempo de vida media de estos materiales utilizados como catalizadores en el proceso de transformación de metanol a olefinas (MTO).

❖ El segundo objetivo del trabajo se centra en la obtención de zeolitas con estructuras clásicas (MFI y BETA) y tipo MWW en sus formas nanocristalinas. Para ello se han utilizado agentes directores de estructura sencillos, amonios monocatiónicos cíclicos alquil-sustituidos, solos o en combinación con otros ADEOs más específicos. Los materiales zeolíticos obtenidos se han probado en diferentes procesos de interés industrial, como son el proceso de transformación de metanol a

olefinas (MTO), la síntesis de cumeno a partir de benceno, y la oligomerización de olefinas de bajo peso molecular, con el fin de comprobar los efectos positivos para la catálisis que supone la disminución y control del tamaño de cristal.

❖ El tercer y último objetivo de la presente tesis doctoral persigue demostrar un nuevo concepto de síntesis de zeolitas: la metodología *ab initio*. Mediante el uso de agentes directores de estructura orgánicos que se asemejen en composición, forma y posicionamiento de carga(s) a la(s) especie(s) intermedia(s) o estado de transición de una reacción química en particular, se pretende sintetizar la zeolita con las propiedades catalíticas más activas y selectivas para la obtención de los productos objetivo. De esta manera, no sólo se mejoraría el rendimiento del proceso químico, optimizándose la transformación de los reactivos de partida, sino que se disminuiría la obtención de subproductos no deseados.

Capítulo 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Síntesis de los agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs)

En este apartado se describen los procedimientos de síntesis de los compuestos orgánicos utilizados como agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) para la preparación de los materiales estudiados en la presente tesis doctoral. En la **Figura 3.1.1** se recogen las estructuras de las diferentes moléculas orgánicas, así como la denominación abreviada que se utilizará para referirse a las mismas a lo largo del presente escrito.

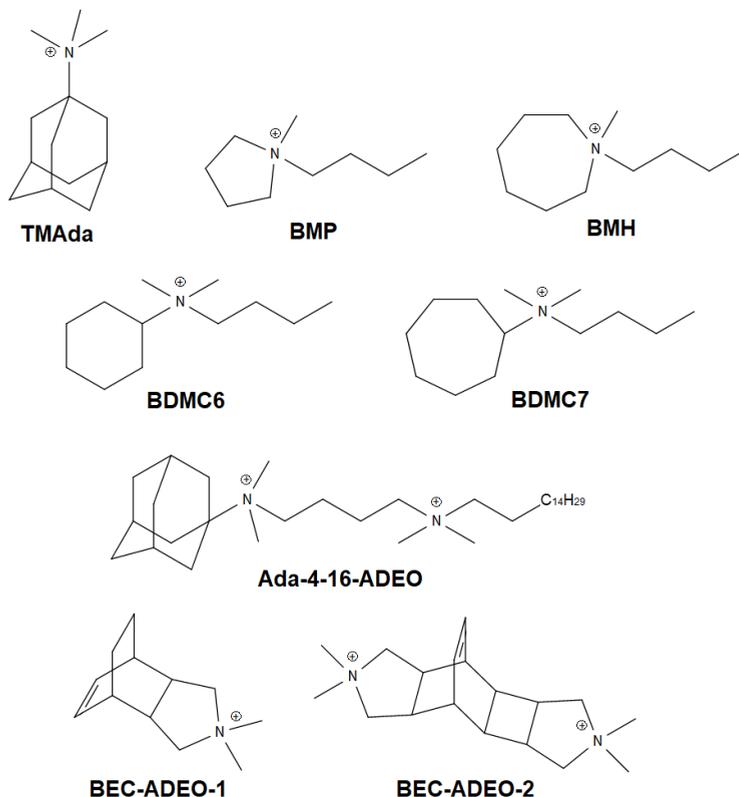


Figura 3.1.1. Moléculas orgánicas empleadas como ADEOs en la presente tesis doctoral

Todas las moléculas empleadas como ADEOs se han caracterizado mediante análisis elemental y resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , con el fin de determinar la pureza de las mismas.

Los ADEOs empleados se obtienen en forma de haluros. Generalmente, estas sales deben convertirse en sus correspondientes formas hidróxido para su uso en la síntesis de zeolitas. Para ello, se utiliza una resina de intercambio iónico (*DOWER SBR*) como fuente de aniones hidroxilo (OH^-). El intercambio se realiza disolviendo cierta cantidad conocida del ADEO en forma de haluro en agua milliQ, y añadiendo a continuación la cantidad necesaria de resina. La mezcla se deja en agitación toda la noche, para posteriormente separar por filtración la disolución acuosa de la resina de intercambio. La concentración final de la disolución acuosa del ADEO en forma hidróxido se determina por valoración ácido-base, empleando como valorante una disolución comercial de ácido clorhídrico 0.1 M (*Sigma-Aldrich*) y fenolftaleína como indicador.

3.1.1. Síntesis de yoduro de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda)

Para sintetizar el agente director de estructura TMAda (ver **Figura 3.1.1**), se mezcla una disolución de 25.2 g de clorhidrato de 1-adamantamina (99 %, *Alfa Aesar*) en 250 mL de cloroformo (99 %, *J.T. Baker*) con 250 mL de una disolución acuosa de hidróxido potásico (99 %, *Sigma-Aldrich*) al 10 % en peso. La mezcla resultante se mantiene en agitación durante dos horas. A continuación, se realiza una extracción líquido-líquido con cloroformo. La fase orgánica resultante se seca con sulfato de magnesio anhidro (*puro, Scharlau*). El sólido secante se elimina

por filtración y el cloroformo empleado como disolvente se evapora, obteniéndose un líquido puro identificado como 1-adamantamina.

La amina primaria obtenida se cuaterniza, para ello 18.2 g de 1-adamantamina y 64 g de carbonato potásico anhidro (99 %, *Sigma-Aldrich*) se disuelven en 320 mL de cloroformo. Para la metilación se añaden 10 equivalentes de yoduro de metilo (99.95 %, *Sigma-Aldrich*) gota a gota sobre la mezcla reactiva, que se mantiene en agitación en un baño de hielo. La mezcla resultante permanece en agitación a temperatura ambiente durante 3 días. El carbonato potásico remanente se elimina por filtración. La disolución se concentra y se añade dietiléter (≥ 99 %, *Sigma-Aldrich*), obteniéndose un precipitado blanco que se filtra e identifica como yoduro de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (rendimiento superior al 90 %).

3.1.2. Síntesis de yoduro de N-butil-N-metilpirrolidinio (BMP)

La preparación del agente director de estructura BMP (ver **Figura 3.1.1**) se describe a continuación. En un balón de vidrio se adicionan 15 g de 1-butilpirrolidina (98 %, *Sigma-Aldrich*) y 200 mL de cloroformo (99 %, *J.T. Baker*). Se coloca el balón en un baño de hielo (0°C) y se deja enfriar manteniendo una agitación constante. Después, se adicionan gradualmente 33.5 g de iodometano (99 %, *Sigma-Aldrich*). Una vez que el sistema alcanza la temperatura ambiente, se deja reaccionar durante 72 h. Finalizado este tiempo, se evapora el disolvente y se adiciona una mezcla de etanol-acetato de etilo para recristalizar el producto. Los cristales formados del yoduro de 1-butil-1-metilpirrolidinio se separan mediante filtración, obteniéndose 27.6 g de producto.

3.1.3. Síntesis de yoduro de N-butil-N-metilazepanio (BMH)

Para preparar el agente director de estructura BMH (ver **Figura 3.1.1**), unos 60.9 g del reactivo líquido 1-bromobutano (99 %, *Sigma-Aldrich*) se adicionan gota a gota a una disolución de 44.1 g de hexametenimina (99 %, *Sigma Aldrich*) en 250 mL de dimetilformamida anhidra (99.8 %, *Sigma Aldrich*) bajo atmósfera inerte de argón, manteniendo una agitación vigorosa. Posteriormente, se calienta la mezcla a 70°C y se deja reaccionar durante 16 h. Se deja enfriar la mezcla y se forma un sólido blanco cristalino correspondiente a la sal de bromuro de N-butilazepanio, la cual se separa mediante filtración. Los cristales se lavan con una mezcla de acetato de etilo y hexano para eliminar restos de dimetilformamida, y se secan a presión reducida. Seguidamente, se disuelven 50.4 g de dicha sal en 400 mL de agua desionizada, se adicionan 22.6 g carbonato de sodio anhidro (99 %, *Sigma-Aldrich*) y se deja reaccionar a temperatura ambiente bajo agitación fuerte. A medida que transcurre la reacción, se forma una mezcla bifásica, debido a la formación de la amina libre. La mezcla resultante se trasvasa a un embudo de decantación. Se separan las fases y se reserva la fase orgánica, la cual se lava con 100 mL de una disolución saturada de cloruro sódico (*puro, Sigma Aldrich*). Por último, se seca dicha fase con sulfato de magnesio anhidro (*puro, Scharlau*), y se filtra para separar la sal inorgánica. La N-butilhexametenimina se obtiene como un líquido denso incoloro.

Posteriormente, se disuelven 21.8 g de N-butilhexametenimina en 200 mL de cloroformo y se enfría la disolución en un baño de hielo. Una vez que la disolución alcanza los 0°C, se adicionan gota a gota 39.9

g de yodometano (99 %, *Sigma-Aldrich*). Cuando el sistema alcanza la temperatura ambiente, se deja reaccionar durante 72 h. Finalizada la reacción, se evapora el disolvente y se adiciona un gran volumen de acetato de etilo para precipitar el compuesto. Finalmente, se obtienen 40.0 g de un sólido blanco que se identifica como yoduro de N-butil-N-metilazepanio.

3.1.4. Síntesis de bromuro de N-butil-N,N-dimetilciclohexilamonio (BDMC6)

La síntesis del agente director de estructura BDMC6 (ver **Figura 3.1.1**) se describe a continuación. Primero, se disuelven 8.18 g de N,N-dimetilciclohexilamina (99 %, *Sigma-Aldrich*) en 100 mL de acetonitrilo (99 %, *Fisher*). Se adicionan cinco equivalentes de 1-bromobutano (99 %, *Sigma-Aldrich*) y se deja reaccionar durante 48 horas bajo agitación vigorosa, a temperatura de reflujo (para el acetonitrilo, aprox. 90°C). Una vez finalizada la reacción se evapora el disolvente, obteniéndose un residuo blanco cristalino. Se disuelve el sólido en una pequeña alícuota de cloroformo y se adiciona una mezcla de acetato de etilo-dietiléter para recrystalizar el producto. El compuesto se separa por filtración y por último se seca mediante vacío y calor (rendimiento superior al 95 %).

3.1.5. Síntesis de bromuro de N-butil-N,N-dimetilcicloheptilamonio (BDMC7)

La preparación del agente director de estructura orgánico BDMC7 (ver **Figura 3.1.1**) se detalla en este apartado. Inicialmente, se adicionan 11.8 g de cicloheptilamina (99 %, *Sigma-Aldrich*) a un balón de dos bocas, provisto de agitación y conectado a un refrigerante. Se enfría el matraz

en un baño de hielo (0°C), y bajo agitación constante, se añaden 6 equivalentes de formaldehído, y posteriormente 6 equivalentes de ácido fórmico. Cuando la mezcla resultante se encuentra estabilizada y a temperatura ambiente, se calienta a 80°C y se deja reaccionar durante aproximadamente 16 horas. Finalizada la reacción, se enfría la mezcla y se añade paulatinamente una disolución de NaOH 8M hasta llegar a pH = 13. Se trasvasa a un embudo de decantación y se realizan tres extracciones de 30 mL con cloroformo (99 %, *J.T. Baker*). Se reserva la fase orgánica y se seca con sulfato de magnesio anhidro (*puro, Scharlau*). A continuación, se filtra para separar las sales inorgánicas. Por último, se evapora el disolvente y se obtiene la N,N-dimetilcicloheptilamina como un líquido viscoso de color amarillo tenue (rendimiento ~97 %).

Posteriormente, se disuelven 14.4 g de N,N-dimetilcicloheptilamina en 200 mL de acetonitrilo (99 %, *Fisher*). Se añaden 5 equivalentes de 1-bromobutano (99 %, *Sigma-Aldrich*) y se deja reaccionar la disolución a temperatura de reflujo durante 16 horas. Se evapora el disolvente y el residuo obtenido se disuelve en un pequeño volumen de cloroformo. La sal de N-butil-N,N-dimetilcicloheptanamonio se obtiene por recristalización, mediante la adición de una disolución de acetato de etilo-hexano (rendimiento en torno al 50 %).

3.1.6. Síntesis de bromuro de (N',N'-dimetilhexadecilamonio)-N-butil-N,N-dimetil-1-adamantamonio (Ada-4-16-ADEO)

Para preparar el agente director de estructura Ada-4-16-ADEO (ver **Figura 3.1.1**), se disuelve cierta cantidad de clorhidrato de 1-adamantamina (99 %, *Alfa Aesar*) en un exceso de tres equivalentes

molares de una disolución acuosa comercial de formaldehído (37 %, *Sigma Aldrich*), calentando la mezcla a 100°C bajo reflujo. Se añade lentamente un exceso de tres equivalentes molares de ácido fórmico (95 %, *Sigma Aldrich*) a la mezcla durante 2 h, y se mantiene el reflujo durante 3 h más. La solución resultante se enfría a temperatura ambiente, y se lleva a pH = 14 con una disolución de hidróxido sódico 8M (*Sigma-Aldrich*). El producto, N,N-dimetil-1-adamantamina, se separa de la mezcla mediante extracción líquido-líquido utilizando dietiléter, para posteriormente secarse con carbonato potásico anhidro (99 %, *Sigma Aldrich*).

A continuación, se disuelven 2 g del compuesto obtenido en la etapa anterior en 50 mL de acetonitrilo anhidro (99.8 %, *Sigma Aldrich*), junto a un exceso de diez equivalentes molares de 1,4-dibromobutano (99 %, *Sigma Aldrich*). La mezcla se mantiene en reflujo a 82°C durante 16 h. El disolvente se evapora por rotavaporación, y la sal de bromuro resultante se recristaliza con diclorometano. El sólido obtenido, identificado como bromuro de N-bromobutil-N,N-dimetil-1-adamantamonio, se lava con dietiléter para su purificación y se separa por filtración.

Finalmente, 2 g del producto obtenido se disuelven en 50 mL de acetonitrilo anhidro junto a un exceso de tres equivalentes molares de N,N-dimetilhexadecilamina (98 %, *TCI Chemicals*), y se mantiene a reflujo a 82°C durante 16 h. El bromuro de (N',N'-dimetilhexadecilamonio)-N-butil-N,N-dimetil-1-adamantamonio se obtiene por eliminación del disolvente rotavaporándolo, y lavando el sólido obtenido con dietiléter.

3.1.7. Síntesis de yoduro de 4,4-dimetil-4-azoniapentaciclo[2.2.0^{2,6}]undec-8-enilo (BEC-ADEO-1)

Para sintetizar el agente director BEC-ADEO-1 (ver **Figura 3.1.1**) se disuelven 11.4 g de N-metilmaleimida (97 %, *Sigma Aldrich*) y 8.25 g de 1,3-ciclohexadieno en 350 mL de tolueno. La mezcla se mantiene a reflujo durante 4 días. Después de enfriar, el precipitado resultante se filtra y lava con hexano, obteniéndose el aducto de Diels-Alder correspondiente.

Para la reducción de la imida resultante de la etapa anterior, se añaden lentamente 9.75 g del aducto Diels-Alder a una suspensión de 4.58 g de LiAlH₄ (95 %, *Sigma Aldrich*) en 250 mL de tetrahidrofurano anhidro (>99 %, *Sigma Aldrich*), manteniendo la mezcla a 0°C y en atmósfera de N₂. Tras la adición, la mezcla se mantiene a temperatura ambiente en agitación durante 5 h. Para detener la reacción, se añaden 10 mL de agua desionizada, 10 mL de una disolución acuosa al 15 % en peso de hidróxido de sodio (99 %, *Sigma Aldrich*) y 10 mL adicionales de agua, dejando la mezcla resultante 30 min en agitación a temperatura ambiente. La disolución resultante se concentra parcialmente en el rotavapor, y se extrae con diclorometano (99.8 %, *Sigma Aldrich*). La fase orgánica se lava con una disolución saturada de cloruro sódico (*puro*, *Sigma Aldrich*), se seca y se concentra a sequedad obteniendo la amina reducida (rendimiento del 89 %).

Para finalizar, 5.0 g de la amina se disuelven en 85 mL de dietiléter, y se añaden 95.1 g de CH₃I (99 %, *Sigma Aldrich*) gota a gota. La mezcla se mantiene en agitación durante 3 días a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se filtra y lava con dietiléter

obteniéndose el yoduro de 4,4-dimetil-4-azoniapentaciclo[2.2.0^{2,6}]undec-8-enilo (rendimiento superior al 87 %).

3.1.8. Síntesis de yoduro de 4,4,11,11-tetrametil-4,11-diazoniapentaciclo[7.5.2.0^{2,6}.0^{4,8}.0^{9,13}]hexadec-15-enilo (BEC-ADEO-2)

Para sintetizar el catión BEC-ADEO-2 (ver **Figura 3.1.1**) se añaden 12.4 g de N-metilmaleimida (97 %, *Sigma Aldrich*) a una mezcla de 300 mL de benceno (99.8 %, *Sigma Aldrich*), 30 mL de acetofenona (≥ 99 %, *Sigma Aldrich*) y 84 mL de acetona (≥ 99.9 %, *Sigma Aldrich*). La disolución resultante se distribuye en diez tubos Pyrex, donde se burbujea N₂ durante 15 minutos. Después se lleva a cabo una reacción fotoquímica, irradiando con una lámpara de Hg de alta presión ($200 < \lambda < 90$ nm) durante 48 horas. El precipitado resultante se filtra para obtener la diimida correspondiente (40 %).

Para la reducción del compuesto resultante de la etapa anterior, se añaden lentamente 14.7 g de la diimida a una suspensión de 9.75 g de LiAlH₄ (95 %, *Sigma Aldrich*) en 300 mL de tetrahidrofurano anhidro (>99 %, *Sigma Aldrich*), manteniendo la mezcla a 0°C y en atmósfera de N₂. Posteriormente, la mezcla se mantiene a temperatura ambiente en agitación durante 5 h. Para detener la reacción, se añaden 10 mL de agua desionizada, 10 mL de una disolución acuosa al 15 % en peso de NaOH (99 %, *Sigma Aldrich*) y 10 mL adicionales de agua, dejando la mezcla resultante 30 min en agitación a temperatura ambiente. La disolución resultante se concentra parcialmente en el rotavapor, y se extrae con diclorometano (99.8 %, *Sigma Aldrich*). La fase orgánica se lava con una disolución saturada de cloruro de sodio (*puro*, *Sigma Aldrich*), se seca y

se concentra hasta sequedad, obteniéndose la diamina reducida (rendimiento del 70 %).

Finalmente, se disuelven 8.19 g de diamina en 85 mL de metanol (99.8 %, *Sigma Aldrich*), y se añaden 0.24 g de CH_3I (99.9 %, *Sigma Aldrich*) lentamente. La mezcla se mantiene en agitación durante 3 días a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, se concentra la disolución y se añade dietiléter con el fin de precipitar el yoduro de 4,4,11,11-tetrametil-4,11-diazoniapentaciclo[7.5.2.0^{2,6}.0^{4,8}.0^{9,13}]hexadec-15-enilo (rendimiento de síntesis superior al 79 %).

3.2. Síntesis de zeolitas

3.2.1. Reactivos empleados

Los reactivos empleados en la síntesis de los materiales descritos en el presente trabajo son los siguientes:

- ❖ Sílice coloidal (Ludox AS-40, 40 %, *Sigma Aldrich*)
- ❖ Sílice pirogénica - Aerosil (*Sigma Aldrich*)
- ❖ Faujasita comercial: CBV-720 ($\text{Si}/\text{Al} = 14$, *Zeolyst*)
- ❖ Faujasita comercial: CBV-760 ($\text{Si}/\text{Al} = 26$, *Zeolyst*)
- ❖ Hidróxido de aluminio [$\text{Al}(\text{OH})_3$, 63.8 %, *Sigma Aldrich*]
- ❖ Aluminato de sodio (NaAlO_2 ; Al_2O_3 , 58.9 % + Na_2O , 38.7 %; *Carlo Erba*)
- ❖ Fluoruro de amonio (NH_4F , 98 %, *Sigma Aldrich*)
- ❖ Ácido fluorhídrico (HF , 48 %, *Sigma Aldrich*)
- ❖ Hidróxido de tetrametilamonio (*TMA*, 25 %, *Sigma Aldrich*)
- ❖ Hidróxido de tetraetilamonio (*TEA*, 35 %, *Sigma Aldrich*)

- ❖ Hidróxido de tetrapropilamonio (*TPA, 40 %, Sigma Aldrich*)
- ❖ Hexametenimina (*HMI, 99 %, Sigma Aldrich*)
- ❖ Hidróxido de sodio (*NaOH, 99.9 %, Scharlau*)
- ❖ Hidróxido de potasio (*KOH, 99.9 %, Scharlau*)
- ❖ Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (*CTAB, 98 %, Sigma Aldrich*)
- ❖ Etóxido de titanio ($Ti(C_2H_5O)_4$, *Alfa Aesar*)
- ❖ Cloruro de amonio (NH_4Cl , *99.9 %, Sigma Aldrich*)
- ❖ Agua milliQ (*Millipore*)
- ❖ ADEOs en forma de haluros, o disoluciones acuosas de los ADEOs en su forma hidróxido obtenidas según los procedimientos descritos en el apartado anterior.

3.2.2. Condiciones de síntesis

La síntesis hidrotermal es la metodología utilizada para la obtención de las zeolitas estudiadas en la presente tesis doctoral. Inicialmente, se prepara un gel acuoso homogéneo con los reactivos precursores en las relaciones molares que se describen en los siguientes apartados. Estos geles de síntesis se trasvasan a fundas de teflón que se introducen en camisas de acero, actuando como autoclaves, sometándose a temperaturas comprendidas entre 100 y 200°C, y a la presión autógena del sistema. Generalmente, el proceso de calentamiento se lleva a cabo en un horno en condiciones estáticas, aunque es posible que ocurra en condiciones dinámicas empleando un horno con gradilla móvil (60 rpm).

Transcurrido el tiempo necesario de tratamiento hidrotermal, se alcanza la cristalización efectiva del sólido microporoso correspondiente. Los autoclaves se enfrían, y el contenido se filtra, se lava con abundante

agua desionizada y se seca a 100°C. La fase cristalina obtenida se caracteriza mediante difracción de rayos X en polvo. Para completar la caracterización del material sintetizado, así como su evaluación catalítica, las moléculas del agente director de estructura ocluidas en las cavidades y poros de las zeolitas deben ser eliminadas. Para ello, se somete al sólido a una etapa final de calcinación a 580°C durante 8 h en flujo de aire.

Tras cada experimento, las fundas de teflón utilizadas se limpian en su totalidad con agua y jabón. A continuación, se lavan con una disolución de HF al 20 % con el fin de eliminar completamente los restos de sílice que pudieran quedar adheridos a sus paredes, los cuales podrían actuar como siembra accidental en usos posteriores. Finalmente, se vuelven a lavar y se enjuagan con agua desionizada.

3.2.3. Procedimientos experimentales

Los siguientes apartados recogen los procedimientos de síntesis de los principales materiales microporosos obtenidos, caracterizados y estudiados durante el desarrollo de la presente tesis doctoral.

3.2.3.1. Síntesis de zeolitas con estructura CHA

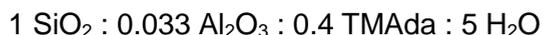
El material aluminosilicato SSZ-13 (estructura CHA) se ha preparado utilizando hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMA₃Ad) como agente director de estructura, pero variando las fuentes de Si y Al, así como la presencia o no de cationes Na⁺ en el gel de síntesis. La comparación de las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica de dichos materiales se desarrolla en profundidad en el **apartado 4.2.**

A continuación, se recogen diversas síntesis de referencia para las zeolitas SSZ-13 y el resto de sólidos estudiados en dicho apartado, divididas según las fuentes utilizadas y la presencia de iones alcalinos en el gel de síntesis.

❖ ***Síntesis de la zeolita SSZ-13 partiendo de fuentes amorfas de Si y Al, en ausencia de iones alcalinos***

La síntesis del material CHA_1 se emplea como referencia para describir el procedimiento general de síntesis de los aluminosilicatos SSZ-13 (estructura zeolítica tipo CHA) utilizando fuentes de Si y Al amorfas, en ausencia de iones alcalinos en el medio de síntesis.

En primer lugar, se mezclan 14.8 g de una disolución acuosa al 11.4 % en peso del hidróxido de TMAda (obtenido según el **apartado 3.1.1**) con 0.11 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (63.8 % en peso de Al_2O_3), y 1.2 g de sílice pirogénica. La mezcla se mantiene en agitación hasta lograr la concentración deseada de agua por evaporación. La composición final del gel es:



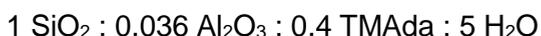
Este gel se transfiere a un autoclave de acero con funda de teflón y se somete a síntesis hidrotermal a 175°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 580°C durante 8 horas.

Esta metodología de síntesis ha sido utilizada para la obtención de materiales SSZ-13 con contenidos de aluminio correspondientes a relaciones molares Si/Al entre 15 y 30.

❖ Síntesis de la zeolita SSZ-13 usando FAU como fuente de Si y Al, en ausencia de iones alcalinos

La síntesis del material CHA_3 se emplea como referencia para describir el procedimiento general de síntesis de los aluminosilicatos SSZ-13 (estructura zeolítica tipo CHA) utilizando fuentes de Si y Al cristalinas, en ausencia de iones alcalinos en el medio de síntesis.

Inicialmente, se mezclan 23.9 g de una disolución acuosa al 6.7 % en peso del hidróxido de TMAde (ver **apartado 3.1.1**) con 2.27 g de zeolita Y comercial con relación Si/Al = 14 (CBV-720, *Zeolyst*). La mezcla se mantiene en agitación hasta lograr la concentración de agua deseada por evaporación. La composición final del gel es la siguiente:



El gel obtenido se transfiere a un autoclave de acero con funda de teflón y se mantiene a 175°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido final se calcina en aire a 580°C durante 8 horas.

Esta metodología también permite la síntesis efectiva de la zeolita SSZ-13 en su forma nanocristalina con una relación de Si/Al próxima a 25, utilizando la zeolita Y comercial FAU-760 de *Zeolyst* (material CHA_4).

❖ ***Síntesis de la zeolita SSZ-13 partiendo de fuentes amorfas de Si y Al, en presencia de iones alcalinos***

La zeolita SSZ-13 (estructura CHA) estándar, material CHA_5, se prepara de acuerdo con el procedimiento de síntesis original,¹ a partir de fuentes de Si y Al amorfas, y en presencia de iones alcalinos.

En primer lugar, se mezclan 9.39 g de una disolución acuosa al 13.5 % en peso del hidróxido de TMAde (sintetizado de acuerdo al **apartado 3.1.1**) con 1.19 g de una disolución acuosa de NaOH al 20 % en peso. A continuación, se introducen 1.8 g de sílice pirogénica y 0.16 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (63.8 % en peso de Al_2O_3), manteniendo la mezcla resultante en agitación hasta lograr la concentración de agua deseada. La composición final del gel es:



Este gel final se transfiere a un autoclave de acero con funda de teflón y se mantiene a 160°C durante 6 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración, se lava con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 580°C durante 8 horas.

❖ ***Síntesis de la zeolita SSZ-62 en su forma nanocristalina partiendo de fuentes amorfas de Si y Al, en presencia de iones alcalinos***

La muestra CHA_6 corresponde con el material SSZ-62 (estructura CHA) en su forma nanocristalina y su metodología de síntesis está descrita en la literatura.²

La síntesis se ha llevado a cabo mezclando 25 g de una disolución acuosa al 13.5 % en peso del hidróxido de TMAde (ver **apartado 3.1.1**) con 1.28 g de NaOH. A continuación, se añaden 0.44 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (63.8 % en peso de Al_2O_3) y 12.0 g de una suspensión acuosa de sílice coloidal (40 %, Ludox). El gel resultante se mantiene en agitación hasta lograr la concentración deseada, añadiendo agua si fuera necesario. La composición final del gel es:



Este gel se transfiere a un autoclave de acero con funda de teflón y se calienta a 160°C durante 2 días en condiciones estáticas. El producto final se recupera por filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina en aire a 580°C durante 8 horas.

❖ Síntesis de la zeolita SSZ-13 en su forma nanocristalina utilizando surfactantes y cationes alcalinos

La zeolita SSZ-13 en su forma nanocristalina, muestra CHA_7, se ha preparado utilizando un surfactante y cationes alcalinos en el medio de síntesis según el procedimiento de síntesis original descrito en la literatura.³

Para ello, se mezclan 23.9 g de una disolución acuosa al 6.7 % en peso del hidróxido de TMAde (obtenido según el **apartado 3.1.1**) con 0.31 g de NaOH. A continuación, se introducen 2.27 g de sílice pirogénica y 0.15 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (63.8 % en peso de Al_2O_3), manteniéndose el gel resultante en agitación, y se añade agua hasta la concentración deseada. El gel final obtenido presenta la siguiente composición:



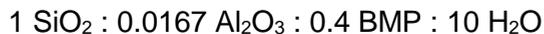
Este gel se transfiere a un autoclave de acero con funda de teflón y se somete a síntesis hidrotermal a 160°C durante un día en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, se introducen 3.31 g de CTAB (relación molar CTAB/Si = 0.12) y se mantiene el gel resultante a 160°C durante 9 días. El producto obtenido se recupera mediante filtración, lavándose con abundante agua, y se seca a 100°C. Finalmente, el sólido se calcina en aire a 580°C durante 8 horas.

3.2.3.2. Síntesis de zeolitas con estructura MFI

El material nanocristalino BMP-30 (estructura MFI), que se estudia en el **apartado 5.2**, se sintetiza de acuerdo al siguiente procedimiento:

Se mezclan 23.9 g de una disolución acuosa al 6.7 % en peso del hidróxido de BMP (obtenido de acuerdo al **apartado 3.1.2**) con 0.065 g de Al(OH)₃ (63.8 % en peso de Al₂O₃). La mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan 3.7 g de una suspensión acuosa de sílice coloidal (40 %, Ludox) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración final de agua deseada.

La composición molar final del gel de síntesis es la siguiente:

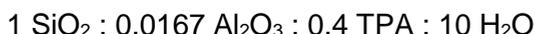


Este gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón y se somete a tratamiento hidrotermal a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. El producto final se recupera por filtración, se lava con

abundante agua y se seca a 100°C. El sólido final se calcina a 580°C durante 8 horas en aire.

Utilizando el mismo agente director de estructura, BMP, es posible sintetizar otras zeolitas nanocristalinas con estructura MFI y relaciones molares Si/Al comprendidas entre 30 y 100.

En el **apartado 5.2**, también se estudia el material TPA-30 (estructura MFI) como estándar de referencia, obtenido al utilizar el ADEO comercial hidróxido de tetrapropilamonio. Para ello, se mezclan 13.0 g de una disolución acuosa comercial al 20 % en peso del hidróxido de tetrapropilamonio (TPA) con 0.084 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (63.8 % en peso de Al_2O_3). La mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan 4.8 g de una suspensión acuosa de sílice coloidal (40 %, Ludox) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es:



Este gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, lavándose con abundante agua y se seca a 100°C. El sólido final se calcina a 580°C durante 8 horas en aire.

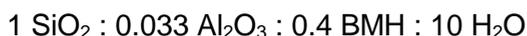
3.2.3.3. Síntesis de zeolitas con estructura BEA

La síntesis del material BMH-15, estudiado en el **apartado 5.3**, se emplea como referencia para describir el procedimiento de síntesis de las

zeolitas nanocristalinas con estructura BEA descritas en dicha parte del presente trabajo.

En primer lugar, se mezclan 6.79 g de una disolución acuosa al 7.61 % en peso del hidróxido de BMH (cuya síntesis se describe en el **apartado 3.1.3**) con 0.038 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (63.8 % en peso de Al_2O_3). La mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, se adicionan 1.06 g de una suspensión acuosa de sílice coloidal (40 %, Ludox) y se mantiene la mezcla en agitación hasta homogeneidad.

La composición molar final del gel de síntesis, tras la evaporación de la cantidad necesaria de agua, es la siguiente:

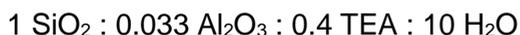


Este gel se mantiene en un autoclave con funda de teflón a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. El sólido resultante se filtra, se lava con abundante agua y se seca a 100°C. El material final se obtiene por calcinación a 580°C durante 8 horas en aire.

Utilizando los agentes directores de estructura BMH, BMD6 y BDM7 (obtenidos de acuerdo a los procedimientos descritos en los **apartados 3.1.3, 3.1.4, y 3.1.5**, respectivamente, del presente trabajo), es posible sintetizar otras zeolitas conformadas por cristales nanométricos con estructura BEA y relaciones molares Si/Al comprendidas entre 15 y 30.

El material TEA-15 (estructura BEA) se estudia en el **apartado 5.3** como estándar de referencia, al sintetizarse utilizando el ADEO comercial hidróxido de tetraetilamonio. Inicialmente, se mezclan 6.74 g de una

disolución acuosa comercial al 35 % en peso del hidróxido de tetraetilamonio (TEA) con 0.214 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (63.8 % en peso de Al_2O_3). La mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Finalmente, se adicionan 6.0 g de una suspensión acuosa de sílice coloidal (40 %, Ludox) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es:



Este gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón y se mantiene a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. El producto final se recupera por filtración, se lava con abundante agua y se seca a 100°C. El sólido final se calcina a 580°C durante 8 horas en aire.

3.2.3.4. Síntesis de zeolitas MCM-22

Una síntesis típica del material nanocristalino MCM-22(n), cuya caracterización fisicoquímica y actividad catalítica se recogen en el **apartado 5.4**, se describe a continuación:

Se disuelven 0.23 g de NaAlO_2 (porcentajes en peso: 58.9 % de Al_2O_3 , 38.7 % de Na_2O , y 2.4 % de H_2O) en 1.8 g de una disolución acuosa de NaOH al 20 % y, posteriormente, se añaden 30.9 g de agua. Una vez la mezcla está homogénea, se añaden 1.19 g de BMH en forma de haluro, cuya síntesis se ha descrito en el **apartado 3.1.2**. A continuación, se añaden 1.6 g de hexametilenoimina (HMI), y la mezcla resultante se deja 15 minutos en agitación. Finalmente, se añaden 2.4 g de sílice pirogénica, y la mezcla se mantiene en agitación durante una hora hasta obtener un gel homogéneo.

La composición molar final del gel de síntesis es:



Este gel se somete a tratamiento hidrotermal en un autoclave con una funda de teflón, a 150°C durante 10 días en condiciones dinámicas. El producto final se recupera por filtración, se lava con abundante agua y se seca a 100°C. El sólido final se calcina a 580°C durante 8 horas en aire.

En el **apartado 5.4** se comparan las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica de dicho material zeolítico con una muestra del material MCM-22 obtenida de acuerdo con el procedimiento de síntesis original.⁴ Una síntesis típica de la muestra MCM-22 se realiza partiendo de la disolución de 0.23 g de NaAlO₂ (porcentajes en peso: 58.9 % de Al₂O₃, 38.7 % de Na₂O, y 2.4 % de H₂O) en 1.8 g de una disolución acuosa de NaOH al 20 % y, posteriormente, se añaden 30.9 g de agua. A continuación, se adicionan 2.0 g de hexametilenoimina (HMI) a la disolución anterior, y la mezcla resultante se deja 15 minutos en agitación. Finalmente se añaden 2.4 g de sílice pirogénica, y la mezcla se mantiene en agitación durante una hora hasta obtener un gel homogéneo. La composición final del gel es:



Este gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón y se somete a tratamiento hidrotermal a 150°C durante 7 días en condiciones dinámicas. El producto final se recupera por filtración, se lava con abundante agua y se seca a 100°C. El sólido final se calcina a 580°C durante 8 horas en aire.

3.2.3.5. Síntesis de zeolitas para la síntesis de adamantano

Los procedimientos de síntesis de las zeolitas cuyas propiedades fisicoquímicas y actividad catalítica para la reacción de obtención de adamantano son estudiadas en el **apartado 6.2**, se recogen a continuación.

❖ Síntesis de la zeolita MCM-56

La síntesis del material zeolítico MCM-56 sigue la metodología recogida en la patente original,⁵ usando los mismos precursores, excepto una dispersión acuosa de sílice coloidal (40 %, Ludox) en vez de sílice pirogénica.

En una síntesis típica de la zeolita MCM-56, se disuelven 0.27 g de NaAlO_2 (porcentajes en peso: 58.9 % de Al_2O_3 , 38.7 % de Na_2O , y 2.4 % de H_2O) en 0.84 g de una disolución acuosa de NaOH al 20 % y, posteriormente, se añaden 9.0 g de agua. A continuación, se adicionan 1.25 g de hexametilenoimina (HMI) a la disolución anterior, y la mezcla resultante se deja 15 minutos en agitación. Finalmente, se añaden 5.4 g de una suspensión acuosa de sílice coloidal (40 %, Ludox) y la mezcla se mantiene en agitación hasta obtener un gel homogéneo.

La composición final del gel es:



Este gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón y se somete a tratamiento hidrotermal a 145°C durante 33 horas en condiciones dinámicas. El sólido final se recupera por filtración, se lava

con abundante agua y se seca a 100°C. Para finalizar, el producto resultante se calcina a 580°C durante 8 horas en aire.

❖ **Síntesis de la zeolita MCM-22**

En el **apartado 6.2** se estudian las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica de la zeolita MCM-22 utilizada como catalizador en la síntesis de adamantano. Este material ha sido obtenido según el procedimiento de síntesis original.⁴ Una síntesis de referencia ha sido descrita en la **sección 3.2.3.4** de este mismo capítulo.

❖ **Síntesis de la zeolita ITQ-2 por deslaminación de la muestra MCM-22**

La síntesis de la zeolita ITQ-2 se ha llevado a cabo por deslaminación de la muestra MCM-22, de acuerdo al procedimiento original.⁶ El material MCM-22 debe estar sin calcinar, conformado por láminas inorgánicas conectadas entre sí a través de láminas orgánicas del agente director de estructura (HMI) utilizado durante la síntesis hidrotermal.

Para empezar, se pone a reflujo una mezcla de 27 g del material de partida MCM-22 sin calcinar con 105 g de una disolución acuosa al 29 % en peso de CTAB, y 33 g de una disolución comercial al 20 % en peso del hidróxido de tetrapropilamonio (TPA) en agua, durante 16 horas a 80°C. Esto provoca el aumento de la distancia interlaminar, desde 2.7 nm hasta 4.5 nm, como puede monitorizarse por difracción de rayos X observando el pico de difracción correspondiente a dicho plano cristalográfico. A continuación, la mezcla se somete a ultrasonidos (50 W, 40 kHz) durante una hora, con el fin de forzar la deslaminación total del

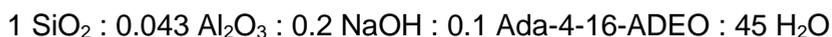
material. Finalmente, se añade la cantidad necesaria de ácido clorhídrico concentrado hasta obtener un pH final inferior a 2, se recupera el sólido por centrifugación, se lava sucesivamente con agua, y se seca a 100°C. El sólido obtenido se calcina a 580°C durante 8 horas en aire.

❖ **Síntesis de la zeolita MIT-1**

El procedimiento de síntesis del material zeolítico MIT-1 ha seguido el original descrito en la literatura.⁷

Inicialmente, se mezclan 18.6 g de una disolución acuosa al 6.7 % en peso del hidróxido de Ada-4-16-ADEO (obtenido de acuerdo al **apartado 3.1.6**) con 0.99 g de una disolución acuosa de NaOH al 20 %, y 24 g de agua. Posteriormente, 0.17 g de Al(OH)₃ (63.8 % en peso de Al₂O₃) se añaden, y la mezcla se mantiene en agitación durante 20 minutos. Para finalizar, se adicionan 3.7 g de una suspensión acuosa de sílice coloidal (40 %, Ludox) y se mantiene la mezcla en agitación durante 4 horas hasta homogeneidad.

La composición molar final del gel de síntesis es la siguiente:



Este gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón y se somete a tratamiento hidrotermal a 160°C durante 14 días en condiciones dinámicas. El producto final se recupera por filtración, se lava con abundante agua y se seca a 100°C. El sólido final se calcina a 580°C durante 8 horas en aire.

3.2.3.6. Síntesis de zeolitas para la reacción entre N-metilmaleimida y 1,3-ciclohexadieno

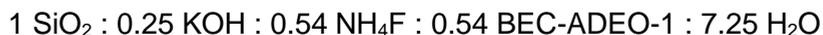
Los materiales micro y mesoporosos estudiados en el **apartado 6.3** para la reacción de cicloadición entre la N-metilmaleimida y el 1,3-ciclohexadieno, se han obtenido de acuerdo a los siguientes procedimientos de síntesis.

❖ Síntesis de la zeolita pura sílice con estructura BEC (Si-BEC)

Una síntesis típica del polimorfo C de la zeolita Beta (estructura BEC) se describe a continuación, de acuerdo al procedimiento descrito previamente.⁸

Primero, 0.45 g de una suspensión acuosa de sílice coloidal (40 %, Ludox) se añaden a 1.4 g de una disolución acuosa de hidróxido de BEC-ADEO-1 (ver síntesis en **apartado 3.1.7**) al 22.7 % en peso y 0.21 g de una disolución al 20 % de KOH. A continuación, se adicionan 0.61 g de una disolución de NH₄F al 10 %. El gel resultante se mantiene en agitación hasta obtener la cantidad de agua necesaria para alcanzar la relación deseada.

La composición del gel de síntesis final es la siguiente:



Este gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón y se somete a tratamiento hidrotérmal a 175°C durante 14 días en condiciones estáticas. El sólido final se recupera por filtración, se lava con abundante

agua y se seca a 100°C. Para finalizar, el producto resultante se calcina a 580°C durante 8 horas en aire.

❖ ***Síntesis de la zeolita pura sílice con estructura BEA (Si-Beta)***

Para la obtención del material Si-Beta (estructura BEA), se mezclan 6.73 g de una disolución acuosa comercial al 35 % en peso del hidróxido de tetraetilamonio (TEA) con 4.8 g de una suspensión acuosa de sílice coloidal (40 %, Ludox). La mezcla se mantiene en agitación durante una hora. Finalmente, se adicionan 2.96 g de una disolución acuosa de NH₄F al 20 % en peso y se mantiene la mezcla en agitación durante cuatro horas. El exceso de agua es eliminado en un liofilizador, con un sistema de condensación y de vacío acoplado.

La composición final del gel es:

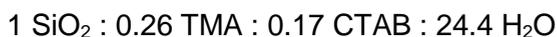


Este gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón y se mantiene a 150°C durante dos días en condiciones estáticas. El producto final se recupera por filtración, se lava con abundante agua y se seca a 100°C. El sólido final se calcina a 580°C durante 8 horas en aire.

❖ ***Síntesis del material cristalino mesoporoso MCM-41 (Si-MCM-41)***

Una síntesis típica del material mesoporoso cristalino MCM-41 se describe a continuación. Para ello, 4.74 g de una disolución acuosa al 25 % en peso del hidróxido de tetrametilamonio (TMA) se mezclan con 3.1 g de CTAB y 18.4 g de agua. La mezcla resultante se mantiene en

agitación a 40°C hasta la total clarificación de la misma. Finalmente, se añaden 3.0 g de sílice pirogénica como fuente de silicio. Tras evaporar el exceso de agua, la composición final del gel de síntesis es:



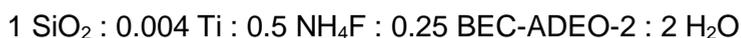
Este gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón y se somete a tratamiento hidrotérmico a 150°C durante tres días en condiciones estáticas. El sólido final se recupera por filtración, se lava con abundante agua y se seca a 100°C. Para finalizar, el producto resultante se calcina a 580°C durante 8 horas en aire.

❖ **Síntesis de la zeolita con Ti y estructura BEC (Ti-BEC)**

Siguiendo la metodología de síntesis recogida en la literatura⁹ se ha obtenido el polimorfo C de la zeolita Beta (estructura BEC) con Ti.

En una síntesis típica, 2.3 g de una suspensión acuosa de sílice coloidal (40 %, Ludox) se mezclan con 6.44 g de una disolución acuosa de hidróxido de BEC-ADEO-2 (ver síntesis en **apartado 3.1.8**) al 16.4 % en peso. Después, se adicionan 0.014 g de etóxido de titanio. A continuación, se añaden 2.85 g una disolución acuosa de NH₄F al 10 % en peso. El gel resultante se mantiene en agitación hasta que se evapora la cantidad de agua necesaria para alcanzar la relación deseada. Finalmente, se añaden 0.012 g de cristales de polimorfo C pura sílice como siembra.

La composición del gel de síntesis final es la siguiente:



Este gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón y se somete a tratamiento hidrotermal a 175°C durante 14 días en condiciones estáticas. El sólido final se recupera por filtración, se lava con abundante agua y se seca a 100°C. Para finalizar, el producto resultante se calcina a 580°C durante 8 horas en aire.

❖ **Síntesis de la zeolita con Ti y estructura BEA (Ti-Beta)**

La síntesis de la zeolita Ti-Beta (estructura BEA) se ha basado en las metodologías ya descritas para su obtención.¹⁰⁻¹¹

En una síntesis típica, 1.81 g de una disolución acuosa comercial al 35 % en peso del hidróxido de tetraetilamonio (TEA) se mezclan con 0.036 g de etóxido de titanio, y 1.2 g de una suspensión acuosa de sílice coloidal (40 %, Ludox). La mezcla resultante se mantiene en agitación durante una hora. Finalmente, se adicionan 1.55 g de una disolución acuosa de NH₄F al 10 % en peso y se mantiene la mezcla en agitación durante cuatro horas. El exceso de agua es eliminado por evaporación, hasta obtener la concentración final deseada.

La composición final del gel es:



Este gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón y se mantiene a 175°C durante 10 días en condiciones estáticas. El producto final se recupera por filtración, se lava con abundante agua y se seca a 100°C. El sólido final se calcina a 580°C durante 8 horas en aire.

❖ **Síntesis del material cristalino mesoporoso MCM-41 con Ti (Ti-MCM-41)**

Una síntesis típica del material mesoporoso cristalino MCM-41 con Ti, parte de la mezcla de 4.74 g de una disolución acuosa al 25 % en peso del hidróxido de tetrametilamonio (TMA) con 3.1 g de CTAB, 0.055 g de etóxido de titanio, y 18.4 g de agua. La mezcla resultante se mantiene en agitación a 40°C hasta la total clarificación de la misma. Finalmente, se añaden 3.0 g de sílice pirogénica como fuente de silicio. Tras evaporar el exceso de agua, la composición final del gel de síntesis es:



Este gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón y se mantiene a 150°C durante tres días en condiciones estáticas. El sólido final se recupera por filtración, lavándose con abundante agua y se seca a 100°C. El producto final se calcina a 580°C durante 8 horas en aire.

3.2.3.7. Obtención de zeolitas ácidas

Aquellos materiales zeolíticos sintetizados en presencia de cationes alcalinos (ej.: Na⁺) se han sometido a un proceso de intercambio iónico, con el fin de sustituir dichos cationes por protones (H⁺) y obtener la forma ácida de la zeolita.

Con tal fin, se prepara una suspensión de la zeolita en una disolución de cloruro amónico 1M, con una relación de 10 mg de disolución por cada gramo de zeolita. Esta mezcla se somete a 80°C durante tres horas bajo reflujo y con agitación constante. Transcurrido

ese tiempo, el sólido final se recupera por filtración y se lava repetidamente con agua desionizada. De esta forma, se logra la sustitución de los iones alcalinos por iones amonio (NH_4^+), que se descomponen fácilmente en amoníaco e hidrones cuando el sólido se calcina a 500°C durante 3 horas.

3.3. Técnicas de caracterización

Las zeolitas y sólidos cristalinos que se estudian en la presente tesis doctoral se han caracterizado por diversas técnicas fisicoquímicas.

3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X permite identificar las estructuras cristalinas sintetizadas. Todos los materiales obtenidos presentan un difractograma de rayos X característico, pudiendo confirmarse la presencia de una única fase cristalina o la mezcla de fases.

Las medidas de difracción de rayos X en polvo se llevaron a cabo empleando un difractómetro Philips modelo X'Pert de geometría Bragg-Brentano, equipado con un monocromador de grafito y una rendija de divergencia automática, usando la radiación $K\alpha$ del Cu. El equipo de difracción posee una plataforma con movimiento en los tres ejes espaciales, de manera que se pueden medir múltiples muestras en paralelo. Los patrones de difracción de rayos X se miden con la geometría Bragg-Brentano utilizando una rendija de divergencia fija ($1/16^\circ$), un goniómetro con una longitud de brazo de 240 mm, radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1.5406, 1.5441 \text{ \AA}$) y un detector X'Pixcel. El voltaje del tubo y la corriente son de 45 kV y 40 mA, respectivamente, mientras que el rango de medida

(2θ) fue desde 1.0° hasta 35.0° , con un espaciado de 0.017° (2θ) y un tiempo de 1200 s por paso.

3.3.2. Análisis elemental

El contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en las muestras se determinó mediante análisis elemental utilizando un equipo Fisons EA1108, con sulfanilamida como referencia.

3.3.3. Análisis químico por espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

La espectroscopia de emisión atómica es una técnica absoluta para identificar y cuantificar simultáneamente varios elementos químicos con buenos límites de detección (ppb). La metodología requiere de un plasma de acoplamiento inductivo, capaz de ionizar la muestra a estudiar. Los iones generados emiten radiación a diferentes longitudes de onda, características para cada elemento químico, con una intensidad directamente proporcional a la concentración de dicho elemento.

Los sólidos sintetizados han sido analizados en un equipo Varian 715-ES, lo que ha permitido determinar el contenido de Si, Al, Na, K y Ti de cada muestra. Para realizar las correspondientes medidas, las muestras sólidas (30-40 mg) deben disgregarse empleando una mezcla de ácidos ($\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{HCl}$, en proporción volumétrica 1:1:3). Es necesario utilizar disoluciones patrón comerciales (*Sigma Aldrich*) para obtener la curva de calibrado correspondiente a cada elemento, adecuando la concentración de analito en las muestras problema para evitar posibles errores por extrapolación.

3.3.4. Análisis termogravimétrico (ATG)

Mediante el análisis termogravimétrico se determina la pérdida o ganancia de masa de un material en función de la temperatura. Esta técnica permite conocer de manera aproximada el contenido orgánico del material y la cantidad de agua adsorbida.

Las muestras se analizaron en atmósfera de aire, con un rango de temperaturas comprendido entre 20-800°C que asegura la completa eliminación de toda materia orgánica ocluida en el interior de las cavidades de las zeolitas. Estas medidas se llevaron a cabo empleando un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e, partiendo de entre 5 y 10 mg de muestra, y una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

3.3.5. Análisis textural: adsorción de N₂

La fisisorción cuantitativa de gases en sólidos es la técnica empleada para estudiar las propiedades texturales de los materiales sintetizados. Permite la determinación de la superficie específica, y el volumen y distribución de tamaños de poro de sólidos porosos.

Dichos parámetros han sido obtenidos a partir de las isotermas de adsorción/desorción cuantitativas de N₂ a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C). Unos 100 mg de muestra se tamizan con un tamaño de partícula de 0.2-0.4 mm, se tratan a vacío durante 24 h, y se realizan las correspondientes medidas de fisisorción a 400°C, registrándose en un equipo Micromeritics ASAP-2020.

La superficie específica se calculó mediante el modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET).¹² El área y el volumen de microporo se obtuvieron

utilizando el procedimiento denominado como “método de la curva t ” (t -plot).¹³

3.3.6. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La información proporcionada por la espectroscopia infrarroja en la caracterización de zeolitas es fundamentalmente estructural. En la presente tesis doctoral, se ha utilizado para analizar las características ácido-base y la fortaleza ácida del material objeto de estudio. El espectrómetro de infrarrojo utilizado es un Nicolet 710 FTIR. Para obtener el espectro de infrarrojo, las muestras se diluyen en KBr, prensando la mezcla homogénea durante unos minutos hasta conseguir una pastilla transparente con un diámetro aproximado de 13 mm.

La zona del espectro correspondiente al rango de frecuencias de 3200 a 3900 cm^{-1} se utiliza para estudiar las propiedades texturales del material por las vibraciones de los grupos $-\text{OH}$. Aproximadamente a 3500 cm^{-1} aparecen las bandas correspondientes a los silanoles involucrados en los enlaces de hidrógeno con otros silanoles u oxígenos de la red zeolítica. A 3500-3650 cm^{-1} se encuentra la banda asignada a grupos hidroxilo asociados a átomos de aluminio en red, denominados como hidroxilos puente. Este tipo de hidroxilos se caracterizan por presentar un carácter de ácido fuerte, de tipo Brønsted. Entre 3660 y 3670 cm^{-1} están las bandas asociadas a hidroxilos unidos a especies aluminio extrareticulares, o debidos a sílice amorfa. Por último, las vibraciones de grupos $-\text{OH}$ correspondientes a silanoles externos o superficiales se observan entre 3700-3745 cm^{-1} , presentando un carácter ácido muy débil.

La zona del espectro IR entre 250 a 1300 cm^{-1} contiene las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de deformación de moléculas orgánicas adsorbidas en las redes zeolíticas. Mediante adsorción de moléculas sonda básicas, es posible determinar el tipo de centros ácidos Brønsted y/o Lewis presentes en la zeolita. Además, a partir de su desorción a temperaturas crecientes y el análisis de la variación de intensidades en las bandas de vibración correspondientes al tipo de molécula sonda retenida, es posible estudiar la fortaleza de esos centros ácidos. Estos experimentos de adsorción/desorción se realizan con pastillas autoconsistentes ($\sim 10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-1}$), previamente tratadas en vacío (10^{-3} Pa) a 400°C durante 2 h, con el fin de eliminar la presencia de agua y materia orgánica en el sólido. La muestra se pone en contacto con vapor de la molécula sonda ($6.5\cdot 10^2 \text{ Pa}$), a temperatura ambiente durante unos minutos. La desorción se realiza por calentamiento durante una hora y a vacío, a la(s) temperatura(s) prefijadas, registrándose en todos los casos el correspondiente espectro a temperatura ambiente. Todos los espectros IR estudiados se normalizan considerando el peso real de muestra utilizado.

La utilización de piridina como molécula sonda está limitada a estructuras con un tamaño de poro suficientemente grande, de manera que la molécula sea capaz de entrar y acceder a todos los centros ácidos. En el caso de las zeolitas estudiadas en esta tesis, la accesibilidad es total. La desorción se estudia a tres temperaturas, 150, 250 y 350°C . La cantidad de centros ácidos Brønsted y Lewis se determinó en base a las intensidades de las bandas localizadas a 1545 y 1450 cm^{-1} , respectivamente, usando los coeficientes de extinción molar de Emeis.¹⁴

En el presente trabajo también se ha utilizado la 2,6-diterbutilpiridina como molécula sonda básica, sólo accesible a los centros ácidos más superficiales. Para esta molécula sonda únicamente se estudia la desorción a 150°C. La especie formada de la protonación de la 2,6-diterbutilpiridina presenta una banda característica a 3360 cm⁻¹, de mayor intensidad cuanto mayor es la acidez superficial del material.¹⁵

3.3.7. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica de caracterización de gran importancia para el análisis de estructuras moleculares. Su fundamento se basa en la interacción de los momentos magnéticos nucleares de determinados núcleos atómicos magnéticamente activos, con un campo magnético externo. Estos momentos magnéticos nucleares presentarán diferentes orientaciones, lo cual produce un desdoblamiento entre los estados de energía de un núcleo con espín distinto de cero. La transición entre estos estados de energía consecutivos, así como la modificación de la orientación de los momentos magnéticos del núcleo con respecto al campo magnético, se producen al pasar una corriente de radiofrecuencia a través de la muestra.

La interacción de los momentos magnéticos entre núcleos cercanos produce modificaciones en los niveles de energía, provocando variaciones en la posición y la forma de las señales que componen el espectro de RMN. Esto permite la identificación del entorno químico del núcleo atómico de interés. En el caso de la resonancia magnética nuclear de líquidos, las interacciones nucleares se promedian debido al rápido

movimiento de las moléculas, lo que da lugar a espectros de líneas estrechas. Sin embargo, en el RMN de sólidos las señales de los espectros se ensanchan y se pierde resolución.¹⁶ Las interacciones responsables del ensanchamiento de estas señales son la anisotropía del desplazamiento químico, las interacciones dipolares (homo y heteronucleares) y el acoplamiento cuadrupolar. Sin embargo, se han desarrollado técnicas que permiten obtener espectros de alta resolución, reduciendo al máximo estas interacciones y conservando la información asociada. Es el caso del método de rotación con ángulo mágico (MAS, del inglés *Magic Angle Spinning*), el cual permite eliminar las interacciones dipolares entre distintos núcleos y las interacciones cuadrupolares de primer orden, así como reducir la anisotropía del desplazamiento químico. Este método se basa en girar la muestra con un ángulo de $54^{\circ}44'$ respecto al eje del campo magnético externo. Además, para mejorar la relación señal/ruido en aquellos espectros de núcleos poco abundantes y tiempos de relajación largos, se emplea la transferencia de polarización de núcleos abundantes, normalmente ^1H , a otros menos abundantes mediante el uso de la técnica de la polarización cruzada.

Los núcleos estudiados en esta tesis doctoral han sido: ^1H , ^{13}C , ^{27}Al y ^{29}Si .

La espectroscopia de RMN de los núcleos ^1H , y ^{13}C se ha empleado para caracterizar los agentes directores de estructura utilizados en el presente trabajo, así como método de análisis y seguimiento de reacciones catalizadas. Los espectros de RMN de líquidos de ^1H se obtuvieron a una frecuencia de 300 MHz y los espectros

de ^{13}C a una frecuencia de 75 MHz, empleando en ambos casos un espectrómetro Bruker Avance-300 Ultrashield.

Las medidas de RMN de sólidos de ^{27}Al y ^{29}Si permiten identificar la presencia de aluminio y silicio en diferentes estados de coordinación. Los desplazamientos químicos del aluminio, según se encuentre tetracoordinado, pentacoordinado, hexacoordinado u octacoordinado, son muy diferentes. Lo mismo ocurre con los desplazamientos químicos del silicio en red, en función del tipo de átomos y especies a las que esté unido en las diferentes posiciones cristalográficas.

Los espectros de RMN MAS de sólidos, se realizaron en un espectrómetro Bruker AV-400. Para el ^{27}Al , las medidas fueron registradas a 104.2 MHz, con un giro de 10 KHz, una duración de pulso de 0.5 μs , y un tiempo entre pulsos de 1 s, usando como referencia para los desplazamientos químicos la especie $\text{Al}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$. En el caso del ^{29}Si , las medidas se adquirieron a 79.5 MHz, con un giro de 5 KHz, una duración de pulso de 3.5 μs , y un tiempo entre pulsos de 180 s, usando como referencia el tetrametilsilano.

3.3.8. Espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible

Esta técnica se basa en el estudio de la radiación reflejada por la muestra problema tras irradiarla con radiación electromagnética de las regiones visible y ultravioleta, es decir, con una longitud de onda comprendida entre 200 nm y 800 nm. Al incidir la radiación sobre la muestra, una parte es absorbida por sus átomos, provocando transiciones electrónicas. Este tipo de espectroscopia permite obtener

información de las especies metálicas y su entorno, siempre que presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV-Vis.

El espectrómetro utilizado para realizar las medidas de UV-Vis de los materiales sólidos sintetizados es un Perkin-Elmer (Lambda 19) equipado con una esfera de integración, utilizando BaSO₄ como referencia.

3.3.9. Microscopia electrónica

❖ Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite obtener información sobre la morfología y tamaño de cristal, así como la presencia de impurezas por coexistencia de la fase cristalina principal con otras minoritarias.¹⁷⁻¹⁹ Esta técnica se ve implementada con el uso de microscopios electrónicos de barrido de emisión de campo (FESEM), de mayor resolución gracias al mayor rango energético utilizado durante las medidas, lo cual permite distinguir tamaños de cristal en la escala nanométrica. Además, la técnica de FESEM permite trabajar a bajos potenciales (0.02-5 KV), evitando problemas asociados a la carga y los daños producidos en las muestras más sensibles.

Las imágenes de microscopía electrónica que se muestran en la presente tesis doctoral han sido obtenidas utilizando un microscopio Zeiss Ultra-55, operando a un voltaje de 1.2 KV y empleando muestras en polvo dispersas sobre una cinta adhesiva de carbono de doble cara adherida al portamuestras, sin ningún tipo de recubrimiento.

El equipo empleado permite analizar la composición de las muestras utilizando un detector de rayos X (técnica de microanálisis por EDX). Los rayos X generados son característicos de cada elemento, lo que posibilita obtener información analítica, cualitativa y cuantitativa de áreas puntuales o globales de la muestra.

❖ **Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)**

En el microscopio electrónico de transmisión se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, ...). El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina, y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

Para que se produzca la transmisión de electrones a través del material a analizar es necesario que éste sea delgado, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor, ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra, mejor calidad de imágenes se puede obtener.

Las muestras se prepararon sobre una rejilla especial de cobre con una capa de carbono como soporte. Para ello se disgregó una pequeña cantidad de zeolita en un vial con isopropanol y se sometió a 20 min de ultrasonidos para que la muestra estuviera totalmente dispersada. El HRTEM utilizado fue el modelo JEM 2100F de JEOL.

3.4. Ensayos catalíticos

A continuación, se resumen las condiciones de reacción empleadas en los diferentes procesos de interés industrial y reacciones objetivo estudiados para evaluar la actividad catalítica de los materiales zeolíticos sintetizados y caracterizados a lo largo de la presente tesis.

3.4.1. Reacción de metanol a olefinas (MTO)

El catalizador se peletiza con un tamaño de partícula comprendido entre 0.2-0.4 mm. Se introducen 50 mg del sólido junto con 1.97 g de cuarzo (Fluka) en un reactor tubular isoterma de lecho fijo de 7 mm de diámetro. El metanol se vaporiza mediante burbujeo de N₂ (flujo de 20 mL·min⁻¹) en un depósito de metanol a -17°C, siendo la velocidad espacial másica (WHSV, *Weight Hourly Space Velocity*) de 0.8 h⁻¹ para los materiales de estructura CHA, y de 10 h⁻¹ para las zeolitas de tipo ZSM-5. Inicialmente, el catalizador se activa con un flujo de nitrógeno de 80 mL·min⁻¹ durante una hora a 540°C. Después, la temperatura del reactor se disminuye hasta la propia de las condiciones de reacción (350°C para las muestras tipo CHA; 450°C para los materiales ZSM-5). La salida del reactor se controla a 150°C y los productos se analizan con un cromatógrafo de gases conectado a la línea (BRUKER 450GC). El cromatógrafo consta de dos columnas capilares (PONA, L = 50 m y

diámetro interno = 0.25 mm, para separar hidrocarburos C1-C12 con un programa de temperatura de 35 a 250°C; y PLOT-Al₂O₃, L = 30 m y diámetro interno = 0.53 mm, para separar hidrocarburos C2-C4 con un programa de temperaturas de 50 a 180°C) y dos detectores de tipo FID. Tras la reacción, el catalizador se regenera a 540°C en 80 mL de aire durante 3 horas, tras lo cual la reacción se repite. Tanto la conversión como las selectividades se calculan en base al contenido total en peso de carbono.

3.4.2. Síntesis de cumeno: alquilación de benceno con propileno

El sólido a estudiar se peletiza seleccionando un tamaño de partícula entre 0.25 y 0.42 mm. En torno a 200 mg de muestra se diluyen con carburo de silicio (0.59-0.84 mm) hasta un volumen de lecho catalítico total de 3.6 mL. El catalizador diluido se introduce en un reactor tubular de acero de 1 cm de diámetro, y se activa en flujo de nitrógeno (100 mL·min⁻¹) a 200°C durante 2 horas. A continuación, se baja la temperatura hasta la temperatura de reacción de 125°C en flujo de N₂, se interrumpe el flujo de N₂ y se alimenta una mezcla de benceno:n-octano (relación 15:1 en peso) hasta conseguir una presión de 3.5 MPa, donde el n-octano es inerte en las condiciones experimentales utilizadas y se utiliza como patrón interno. En este punto, se aísla el reactor para alimentar una mezcla de benceno:n-octano (655 μL·min⁻¹) y propileno (165 μL·min⁻¹), siendo la relación molar benceno:propileno de 3.5, por una conducción paralela hasta conseguir una composición constante, momento en que la alimentación se pasa de nuevo a través del reactor. Ese momento se considera el inicio de la reacción. En estas condiciones

experimentales el benceno se encuentra en fase líquida. La velocidad espacial (WHSV, *Weight Hourly Space Velocity*) referida al propileno se ajusta en función del grado de actividad del sólido estudiado como catalizador. En este trabajo, se han utilizado velocidades espaciales de 25 h^{-1} para los materiales con estructura zeolítica tipo Beta y de 100 h^{-1} para las muestras de tipo MWW. La composición de la corriente a la salida del reactor se ha analizado por cromatografía de gases en un Varian-450 conectado en línea, equipado con una columna capilar de 30 m de 5 % fenil / 95 % dimetilpolisiloxano y con un detector de ionización de llama (FID).

3.4.3. Oligomerización de 1-penteno

Inicialmente, la muestra se peletiza con un tamaño de partícula entre 0.25 y 0.42 mm. Se diluyen 130 mg del sólido con carburo de silicio (0.64-0.82 mm) hasta un volumen de lecho catalítico total de 4.0 mL. El catalizador diluido se introduce en un reactor tubular de acero de 1 cm de diámetro interno, y se activa subiendo a una temperatura de 520°C en flujo de nitrógeno ($200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), manteniéndose a esta temperatura en flujo de aire ($200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) durante 5 horas. A continuación, se baja la temperatura hasta la temperatura de reacción, 200°C , y se presuriza el sistema con N_2 hasta la presión de trabajo de 40 bar. En ese momento se aísla el reactor y se alimenta la mezcla reactante (1-penteno:*n*-heptano, en una relación molar 60:40) por una conducción paralela hasta conseguir una composición constante, momento en que la alimentación se pasa de nuevo a través del reactor, y que se considera el inicio de la reacción. La velocidad espacial (WHSV, *Weight Hourly Space Velocity*) referida al 1-penteno, se ha variado en el intervalo de 14.3 a 25 h^{-1} . En

estas condiciones experimentales, la mezcla se encuentra en fase líquida.

A la salida del reactor la corriente de productos se despresuriza y se vaporiza para ser analizada en línea en un cromatógrafo de gases Varian 3800, equipado con una columna CP-Sil 5 CB de 25 m, un detector de ionización de llama (FID), y utilizando el n-heptano, inerte en las condiciones experimentales, como patrón interno.

Además, la mezcla de productos C_{5+} se condensa y se analiza por destilación simulada (excluyendo el n-heptano de la fracción de nafta) para la determinación de la selectividad en líquidos. Los puntos de corte para las fracciones consideradas son los siguientes:

- Nafta: hasta 173.9°C.
- Diésel: 173.9 – 391.1°C.
- Fracción pesada: 391.1 – 1000 °C.

3.4.4. Síntesis de adamantano: isomerización de endo-triciclododecano

Los experimentos catalíticos se han llevado a cabo utilizando un reactor de tipo Batch para altas presiones de la marca Parr, con agitación mecánica. 30 mg de muestra se activan directamente en el reactor en atmósfera de N_2 , a 300°C y durante 3 h. A continuación, se presuriza el sistema con nitrógeno hasta 1 MPa, y se introducen 8 g de una disolución 0.147 M de endo-triciclododecano (*ABCR*) en ciclohexano (*Sigma Aldrich*). La presión final se ajusta hasta 6 MPa con N_2 , y se mantiene el sistema a 300°C y 1200 rpm durante el tiempo deseado. El análisis de la

alimentación y las mezclas finales de reacción se ha realizado por cromatografía de gases en un equipo Agilent 7890A, con una columna capilar HP-5 de 30 m de longitud, y con un detector de ionización de llama (FID). Se ha utilizado dodecano como patrón externo.

3.4.5. Diels-Alder: reacción entre N-metilmaleimida y 1,3-ciclohexadieno

La reacción entre dieno y dienófilo se realiza en reactores de vidrio de tipo Batch, con agitación magnética. La muestra que se desea ensayar como catalizador (30 mg) se activa en vacío a 150°C durante 3 h. El sólido se enfría hasta temperatura ambiente en atmósfera inerte de N₂, y se introducen 22.9 mg de N-metilmaleimida (97 %, *Sigma Aldrich*) y 2 mL de CDCl₃ (*Sigma Aldrich*). La mezcla se mantiene en agitación hasta obtener una mezcla homogénea, y se fija la temperatura a 60, 80 y 100°C, según el experimento catalítico que se va a llevar a cabo. A continuación, se añaden 25 µL de 1,3-ciclohexadieno (96 %, *Sigma Aldrich*), considerando este momento como el inicio de la reacción. Se ha utilizado 1,4-dinitrobenceno (98 %, *Sigma Aldrich*) como patrón interno. Con el fin de obtener la información necesaria para calcular velocidades iniciales y constantes de velocidad, se toman alícuotas de la mezcla de reacción a diferentes tiempos (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 180 min) y se realizan medidas de ¹H en el espectrómetro de RMN líquidos. La reacción de Diels-Alder entre N-metilmaleimida y 1,3-ciclohexadieno sigue una cinética de segundo orden, de primer orden respecto a cada uno de los reactivos. Utilizando la correspondiente ecuación de velocidad integrada, es posible calcular las constantes de velocidad cinéticas (k) y las velocidades iniciales para cada catalizador a una temperatura dada.

La energía de activación, E_a , puede calcularse a partir de la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (\text{ec. 1})$$

dónde: k es la constante de velocidad observada; A es el factor pre-exponencial; E_a es la energía de activación ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$); R es la constante universal de los gases ideales ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); y T es la temperatura (K).

La ec. 1 puede ser linealizada mediante transformación logarítmica respecto a la variable dependiente:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{ec. 2})$$

Por lo tanto, la representación de $\ln(k)$ frente a $1/T$ permite el cálculo del factor pre-exponencial, A , de la ordenada en el origen, y la energía de activación, E_a , de la pendiente de la recta obtenida.

Por otro lado, la entalpía de activación, ΔH^\ddagger , y la entropía de activación, ΔS^\ddagger , pueden calcularse considerando la ecuación de Eyring-Polanyi:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (\text{ec. 3})$$

dónde: k es la constante de velocidad observada; k_B es la constante de Boltzmann ($1.381\cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$); h es la constante de Planck ($6.626\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$); ΔG^\ddagger es la energía de Gibbs de activación ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$); R es la constante universal de los gases ideales ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); y T es la temperatura (K).

La energía de Gibbs de activación durante la reacción es igual a la variación de la entalpía menos el producto de la temperatura por la variación de entropía en el sistema.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (\text{ec. 4})$$

De manera que la combinación de la ec. 3 y la ec. 4 puede linealizarse como:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (\text{ec. 5})$$

Al representar los valores experimentales de $\ln(k/T)$ frente a $1/T$, es posible obtener la ecuación lineal correspondiente, con el fin de calcular la entalpía de activación, ΔH^\ddagger , de la pendiente, y la entropía de activación, ΔS^\ddagger , de la ordenada en el origen de dicha recta.

3.5. Cálculos computacionales

El estudio computacional llevado a cabo en el presente trabajo tiene como objetivo evaluar la influencia de la presencia de la especie TMAda y/o de iones sodio como cationes de compensación durante la síntesis del material zeolítico SSZ-13 (estructura CHA) sobre la distribución del aluminio en red. Para ello se ha hecho uso de la teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory*, DFT).

Para la localización de los cationes TMAda y Na^+ en la estructura de tipo CHA, se han realizado optimizaciones de geometría utilizando algoritmos de minimización de la energía y un modelo periódico de la red zeolítica. Los cálculos se han realizado utilizando el funcional de intercambio-correlación de Perdew-Wang (PW91) dentro de la

aproximación del gradiente generalizado (*generalized gradient approach*, GGA)²⁰⁻²¹ implementada en el código VASP.²²⁻²³ La densidad de valencia se expandió en una base de ondas planas establecida con un corte de energía cinética de 450 eV, y el efecto de los electrones de core en la densidad de valencia se tuvo en cuenta mediante el formalismo de la onda aumentada proyectada (*projected augmented wave*, PAW).²⁴ La integración en el espacio recíproco se llevó a cabo en el Γ k-punto de la zona de Brillouin. Las energías electrónicas se convergieron a 10^{-6} eV y las geometrías se optimizaron hasta que las fuerzas sobre los átomos fueron inferiores a 0.015 eV/Å. Durante las optimizaciones de la geometría, se permitió que las posiciones de todos los átomos en el sistema se relajaran sin ninguna restricción. La estructura tipo CHA se modeló considerando una celda unidad hexagonal con parámetros de red: $a = b = 13.8026$ Å, $c = 15.0753$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$, conteniendo 36 átomos de Si y 72 átomos de O. Para estudiar la ubicación preferencial de las especies de TMAda y Na^+ como cationes de compensación respecto a los átomos de aluminio en red, se ha considerado que únicamente se sustituye un átomo de Si de la red por Al en cada celda unidad, de manera que se generan modelos de catalizador con una relación de $\text{Si/Al} = 35$. Para estudiar la estabilidad relativa de los diferentes tipos de pares de Al, se han reemplazado dos átomos de Si por aluminio por cada celda unidad, generándose modelos de catalizador con relaciones molares de $\text{Si/Al} = 17$. Finalmente, con el fin de estudiar la influencia del catión de compensación en la distribución global del aluminio, se han sustituido tres átomos de Si por cada celda unidad por especies de aluminio, dando como resultado modelos de catalizadores con una relación molar de $\text{Si/Al} = 11$. La estabilidad relativa (E_{rel}) de todas las estructuras con la misma composición química se calculó de acuerdo

con la ecuación: $E_{\text{rel}} = E_X - E_M$, donde E_X y E_M son las energías totales de la estructura a considerar (X) y la más estable (M), respectivamente.

3.6. Referencias

1. S. I. Zones. Zeolite SSZ-13 and its method of preparation. US 4544538, **1985**.
2. S. I. Zones, L. T. Yuen, S. J. Miller. Small crystallite zeolite CHA. US 6709644B2, **2004**.
3. Z. Li, M. T. Navarro, J. Martinez-Triguero, J. Yu, A. Corma. *Catalysis Science & Technology*, **2016**, 6, 5856.
4. A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente. *Zeolites*, **1995**, 15, 2.
5. A. S. Fung, S. L. Lawton, W. J. Roth. Synthetic layered MCM-56, its synthesis and use. US 5362697, **1994**.
6. A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass. *Nature*, **1998**, 396, 353.
7. H. Y. Luo, V. K. Michaelis, S. Hodges, R. G. Griffin, Y. Román-Leshkov. *Chemical Science*, **2015**, 6, 6320.
8. A. Cantin, A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, J. L. Jordá, M. Moliner, F. Rey. *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, 45, 8013.
9. M. Moliner, P. Serna, A. Cantín, G. Sastre, M. Díaz-Cabañas, A. Corma. *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112, 19547.
10. T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, J. M. Guil, A. Martínez, J. A. Perdigón-Melón, S. Valencia. *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, 102, 75.
11. A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1994**, 147.
12. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. *Journal of the American Chemical Society*, **1938**, 60, 309.

13. J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T. J. Osinga. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1966**, 21, 405.
14. C. A. Emeis. *Journal of Catalysis*, **1993**, 141, 347.
15. K. Góra-Marek, K. Tarach, M. Choi. *Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, 118, 12266.
16. M. Stöcker. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1994**, 85, 429.
17. S. E. Wanke. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **1988**, 66, 349.
18. J. L. G. Fierro. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1990**, 57, 1.
19. J. R. Anderson, K. C. Pratt. *Introduction to characterization and testing of catalysis*. Academic Press, Australia, **1985**, 353.
20. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais. *Physical Review B*, **1992**, 46, 6671.
21. J. P. Perdew, Y. Wang. *Physical Review B*, **1992**, 45, 13244.
22. G. Kresse, J. Hafner. *Physical Review B*, **1993**, 47, 558-561.
23. G. Kresse, J. Furthmüller. *Physical Review B*, **1996**, 54, 11169.
24. P. E. Blöchl. *Physical Review B*, **1994**, 50, 17953.

Capítulo 4

SÍNTESIS DE ZEOLITAS NANOCRISTALINAS DE PORO PEQUEÑO CON UNA DISTRIBUCIÓN HOMOGÉNEA DE CENTROS ACTIVOS

4.1. Reacción de metanol a olefinas (MTO) utilizando la zeolita SSZ-13

El proceso de metanol a olefinas (MTO) permite la producción eficiente de olefinas de bajo peso molecular, tales como etileno, propileno y buteno, productos químicos intermedios de gran importancia en la industria petroquímica.¹⁻² En la actualidad, la mayor parte de las olefinas se generan a través de procesos que requieren materias primas derivadas del petróleo, como son las reacciones de craqueo con vapor (*Steam Cracking*) y el craqueo catalítico en lecho fluidizado (proceso FCC).²⁻⁷ Sin embargo, considerando las limitaciones de las reservas de petróleo, la reacción de metanol a olefinas es un método alternativo de gran interés para la obtención de productos de alto valor añadido como son las olefinas ligeras.¹ En dicho proceso, el metanol de partida puede producirse a partir del llamado gas de síntesis (mezcla de CO y H₂), que podría obtenerse del reformado de vapor de materias primas no derivadas del petróleo, como el gas natural, el carbón o la biomasa.⁸

Los catalizadores más selectivos para la conversión del metanol en olefinas ligeras son las zeolitas ZSM-5 (estructura MFI) y silicoaluminofosfatos como el SAPO-34 (estructura CHA).⁹⁻¹² Las zeolitas de poro pequeño con grandes cavidades en su estructura, como corresponde a las de tipo CHA, son catalizadores especialmente activos y muy estables para el proceso MTO.¹³⁻¹⁴ La presencia de grandes cavidades internas favorece la formación y estabilización de intermedios aromáticos voluminosos de tipo polimetilbenceno, de gran importancia en el mecanismo de *hydrocarbon pool* (HP),¹⁵ mientras que la existencia de poros de tamaño pequeño entre dichas cavidades permite únicamente la

difusión de olefinas ligeras lineales, principalmente etileno y propileno, generadas por sucesivas metilaciones y rupturas de los intermedios HP (ver **Figura 4.1.1**).¹⁶⁻¹⁷ La transformación de metanol en olefinas ligeras puede producir subproductos no deseados de mayor peso molecular, fruto de procesos de oligomerización y craqueo.¹⁸ Las olefinas ligeras producidas reaccionarían entre sí, formando cadenas hidrocarbonadas de mayor longitud, o con los intermedios HP, formando especies poliaromáticas como naftalenos y fenantrenos. Estos productos secundarios pueden actuar impidiendo la difusión de los productos de interés, bloqueando las cavidades y poros de los cristales, y provocando la desactivación del catalizador por formación de coque.^{17, 19-20}

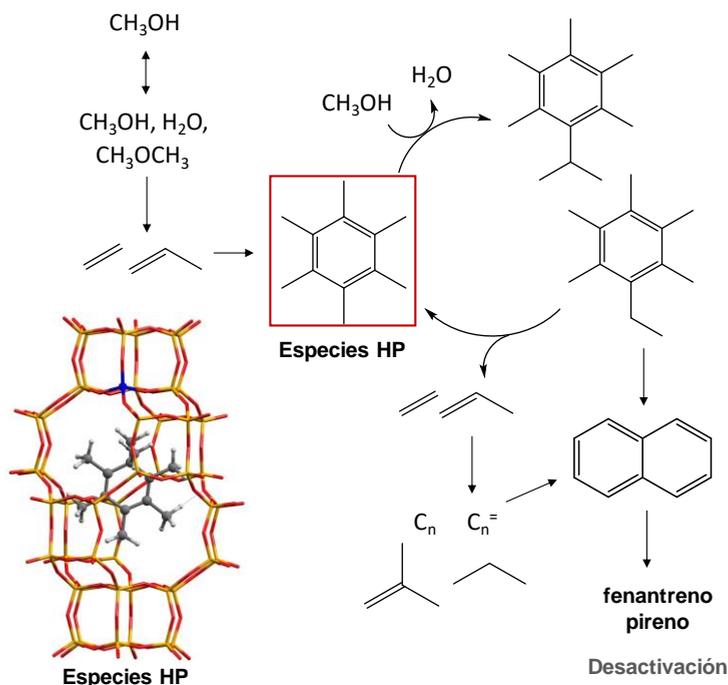


Figura 4.1.1. Mecanismo propuesto para la reacción de MTO, mostrando las especies intermedias formadas en el interior de la cavidad de la zeolita CHA (hydrocarbon pool species, especies HP) y la posible desactivación del catalizador por formación de hidrocarburos policíclicos aromáticos

Hasta el momento, el material silicoaluminofosfato con estructura CHA, denominado como SAPO-34,²¹ es el catalizador por excelencia para el proceso MTO,¹⁰⁻¹² debido a que muestra una baja tendencia a la desactivación por formación excesiva de subproductos aromáticos de gran tamaño a temperaturas de reacción moderadas-altas (450-500°C).¹⁶ Además, este material puede prepararse con un tamaño de cristal y una composición química perfectamente controladas, utilizando ADEOs sencillos de bajo coste. Su isomorfo, el aluminosilicato SSZ-13, se caracteriza por una mayor actividad catalítica en condiciones de menor temperatura (350-375°C), presentando como inconveniente principal su menor estabilidad a tiempos de reacción largos.^{20, 22} Con el fin de mejorar las propiedades catalíticas del aluminosilicato SSZ-13 en el proceso MTO²³ y convertirlo en una alternativa atractiva frente al material SAPO-34, las investigaciones más recientes han tratado de reducir los caminos de difusión de reactivos y productos a través del material. Para ello, se han empleado estrategias como la disminución del tamaño de sus cristales hasta la escala nanométrica,²⁴⁻²⁵ o la producción de altas mesoporosidades intracristalinas.²⁶⁻²⁹

La obtención de la zeolita SSZ-13 nanocristalina se ha descrito en la literatura utilizando el catión *N,N,N*-trimetiladamantamonio (TMAda) como ADEO en medios alcalinos. Entre los diversos procedimientos, destacan la combinación de la especie directora TMAda con fuentes amorfas de silicio y aluminio en geles de síntesis altamente básicos,²⁴ obteniéndose nanocristales (~ 50 nm) con estructura CHA, correspondientes a la zeolita SSZ-62. Otros métodos utilizan fuentes precrystalizadas de silicio y aluminio, como la zeolita FAU, que junto al efecto director del TMAda permiten la síntesis de cristales de SSZ-13 con

un tamaño medio de cristal en el rango de 100-150 nm.²⁵ Los materiales tipo CHA presentan estructuras de poro pequeño tridireccionales, con unas dimensiones de poro de 3.8x3.8 Å y grandes cavidades elipsoidales de 8.35 Å.³⁰ Además de las grandes cavidades características de este tipo de materiales, destacan en su estructura los dobles anillos de seis (DA6) como unidades de construcción secundarias, los cuales favorecen su obtención por transformación interzeolítica utilizando la zeolita FAU como fuente precristalizada de silicio y aluminio.

En general, la preparación de aluminosilicatos con estructura tipo CHA y tamaño de cristal pequeño se encuentra limitada en cuanto a su composición química, más específicamente respecto al contenido de aluminio en red (relaciones molares de Si/Al ~ 15).¹⁴ Además, todas las metodologías de síntesis de nanozeolitas SSZ-13 descritas hasta el momento requieren de la presencia de cationes sodio (Na⁺) en el medio de síntesis. La cantidad y la distribución de los centros ácidos de tipo Brønsted, generados por la presencia de aluminio en la red zeolítica, son factores determinantes para el uso del material como catalizador. De acuerdo con el mecanismo *hydrocarbon pool*,¹⁵ cada cavidad en una estructura de tipo CHA podrá albergar únicamente una especie HP aromática de polimetilbenceno durante la reacción de metanol a olefinas. Esta especie se encontrará interactuando con un único aluminio en la red, como se esquematiza en la **Figura 4.1.1**. La distribución de átomos de aluminio en la red zeolítica puede modularse con el tipo de metodología de síntesis empleada. En este sentido, recientemente se ha descrito que la presencia de especies Na⁺ en el gel de síntesis juega un rol fundamental en la distribución final del aluminio durante la cristalización de las zeolitas SSZ-13 (ver **Figura 4.1.2**).³¹⁻³²

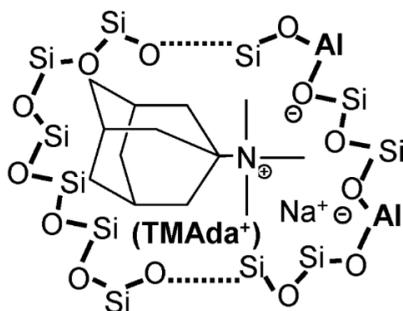


Figura 4.1.2. Propuesta de configuración de los átomos de Si y Al durante el proceso de cristalización de zeolitas CHA, utilizando el ADEO TMAda y en presencia de especies Na⁺

Por ejemplo, para una relación molar de Si/Al = 15, la cantidad de pares de átomos de aluminio, definidos como la pareja de átomos de aluminio colindantes en la estructura y separados únicamente por uno o dos átomos de Si (Al-O(-Si-O)_x-Al, donde x = 1, 2), sería mayor cuando aumentara el contenido de cationes sodio en el gel de partida.³¹ En ese caso, se ha descrito en la literatura que la presencia de especies Na⁺ en el medio de síntesis obliga a que alrededor del 10-20 % de las especies de aluminio tetraédricamente coordinadas del material SSZ-13 se encuentren próximas a otro aluminio, residiendo en la misma cavidad de la estructura tipo CHA.³¹ Este resultado supondría un importante número de cavidades sin aluminio en sus paredes, limitando la cantidad de centros ácidos disponibles para estabilizar los intermedios aromáticos necesarios en la reacción MTO.³¹ Por lo tanto, el desarrollo de una metodología de síntesis que consiga la obtención del aluminosilicato SSZ-13 nanocrystalino en ausencia de iones alcalinos, lo cual permitiría una distribución más uniforme del aluminio y maximizaría el número de cavidades con centros aislados de aluminio, sería clave para mejorar la catálisis y el tiempo de vida media del catalizador en el proceso de transformación del metanol a olefinas ligeras.

4.2. Zeolita de poro pequeño SSZ-13 (CHA) en su forma nanocristalina

En este capítulo, se propone la síntesis del aluminosilicato SSZ-13 (estructura zeolítica CHA) en su forma nanocristalina, con una distribución homogénea de las especies de aluminio en la red cristalina. Para ello se ha utilizado el agente director de estructura TMAda, molécula orgánica clásica para la síntesis de este material,²⁴⁻²⁵ en ausencia de iones sodio y utilizando la zeolita FAU como única fuente de Si y Al.^{25, 33} En los siguientes apartados se expondrán las condiciones de síntesis utilizadas, así como el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos. Finalmente, se evaluará su actividad catalítica en la reacción de transformación de metanol a olefinas, comparando los resultados con los obtenidos utilizando otros materiales de estructura CHA sintetizados utilizando el catión TMAda.

4.2.1. Síntesis de la zeolita SSZ-13 utilizando fuentes de Si y Al cristalinas (FAU)

Tal y como se describió en la introducción de este capítulo, hasta el momento todos los materiales SSZ-13 nanocristalinos y mesoporosos recogidos en la literatura y evaluados como catalizadores para la reacción MTO requieren de la existencia de iones sodio en sus procedimientos de síntesis.^{25-29, 33} Considerando que la presencia de especies Na⁺ en el medio de síntesis favorece una distribución heterogénea del aluminio en las cavidades de tipo CHA,³¹⁻³² la actividad catalítica mostrada por dichos materiales SSZ-13 nanocristalinos o mesoporosos en la transformación de metanol en olefinas podría estar parcialmente enmascarada por una

disminución del número de cavidades con aluminio en sus paredes, reduciéndose la formación de las especies HP. Cabe destacar que las especies aromáticas intermedias HP de la reacción MTO actúan como verdaderos co-catalizadores de la reacción, de manera que el incremento del número de dichas especies indudablemente tendrá una influencia directa en el tiempo de vida del catalizador.

Con el fin de lograr la obtención del material nanocristalino SSZ-13, se ha propuesto el uso de zeolitas tipo FAU comerciales con un alto contenido de sílice (CBV-720 y CBV-760, relaciones molares Si/Al = 14 y 26 respectivamente) como fuentes precristalizadas de silicio y aluminio, en ausencia de iones alcalinos, y utilizando el catión TMA⁺ como agente director de estructura. Recientemente, otras zeolitas nanocristalinas se han sintetizado de manera eficiente utilizando procedimientos de transformación interzeolíticas similares.³⁴⁻³⁷ El uso de fuentes precristalizadas, en comparación a las fuentes amorfas convencionales, puede permitir la obtención de redes cristalinas totalmente diferentes, ya que los mecanismos de disolución/agregación implicados en el proceso de cristalización no son los mismos.³⁸⁻⁴² En particular, es especialmente efectivo el uso de la zeolita faujasita (FAU) como única fuente de silicio y aluminio para la obtención de zeolitas de poro pequeño, al presentar la gran mayoría de dichas estructuras dobles anillos de seis (DA6) como unidad de construcción secundaria. Además, la utilización de la especie TMA⁺, cuya capacidad directora hacia estructuras de tipo CHA está ampliamente demostrada,²⁴⁻²⁵ favorece el éxito en la obtención del material SSZ-13.

En base a lo anterior, la búsqueda del aluminosilicato SSZ-13 nanocristalino se realizó de acuerdo con las condiciones de síntesis recogidas en la **Tabla 4.2.1**.

Tabla 4.2.1. *Diseño de experimentos para la síntesis del material SSZ-13 nanocristalino, en ausencia de iones sodio, y utilizando TMAde como ADEO*

Variables	Valores
TMAde(OH)/Si	0.4
H ₂ O/Si	5 - 20
Fuente de Si y Al	FAU (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =28 - 52)
Temperatura	175 °C
Tiempo	10 - 14 días

Todas las condiciones experimentales condujeron a la cristalización efectiva de la estructura tipo CHA en su forma aluminosilicato, pero únicamente aquellos geles más concentrados permitieron la síntesis operativa de cristales en la escala nanométrica, tal y como se muestra en la caracterización fisicoquímica de estos materiales en el **apartado 4.2.2**. Los rendimientos de síntesis obtenidos en todos los casos son superiores al 90 %, de manera que el pH resultante de la mezcla de precursores y el ADEO parece suficiente para la disolución de los sólidos de partida y su posterior movilización durante la cristalización. De acuerdo a la metodología de síntesis propuesta con la menor relación de agua, se han sintetizado las muestras CHA_3 y CHA_4, correspondientes a la transformación de las FAUs comerciales con relación Si/Al = 16 y 24, respectivamente.⁴³ Un ejemplo de síntesis típica para estos materiales se ha descrito en el **apartado 3.2.3.1** de este trabajo.

Estas relaciones molares Si/Al efectivas utilizadas para la preparación de las nanozeolitas SSZ-13 en ausencia de sodio, también se han estudiado en otras preparaciones hidrotermales sustituyendo la fuente FAU por precursores amorfos de silicio y aluminio. En estas condiciones, se obtuvieron zeolitas SSZ-13 con relaciones molares Si/Al teóricas de 15 y 25 (muestras CHA_1 y CHA_2, respectivamente), con tamaños de cristal superiores a los 100 nm. En el **apartado 3.2.3.1** se ha descrito con más detalle la síntesis de dichos sólidos.

Con el fin de comparar las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de las muestras SSZ-13 anteriores, se han preparado otros aluminosilicatos con estructura tipo CHA de conocida actividad en el proceso MTO. Estos materiales se obtienen a partir de mezclas precursoras con iones alcalinos en su composición, por lo que serán utilizados para evaluar la influencia de la distribución del aluminio en catalizadores tipo CHA para la reacción MTO.

La zeolita SSZ-13 estándar (CHA_5) se sintetizada siguiendo el procedimiento descrito en la patente original de Zones.⁴⁴ Esta metodología emplea el catión TMAda como ADEO, fuentes amorfas de silicio y aluminio como precursores inorgánicos, y requiere de la presencia de iones sodio en el gel de síntesis. Los detalles experimentales para la preparación de la muestra CHA_5 se recogen en el **apartado 3.2.3.1**. La composición del gel de síntesis resultante es:

CHA_5: 1 SiO₂ : 0.033 Al₂O₃ : 0.2 TMAda : 0.2 NaOH : 44 H₂O

También se ha preparado la zeolita nanocristalina SSZ-62,²⁴ utilizando la especie TMAda como agente director, fuentes

convencionales de Si y Al, y la presencia de Na⁺ en la mezcla reactiva. Esta zeolita está nombrada en el presente trabajo como muestra CHA_6, cuyas condiciones de síntesis experimentales se describen en el **apartado 3.2.3.1**. El gel de síntesis presenta la siguiente composición:

CHA_6: 1 SiO₂ : 0.033 Al₂O₃ : 0.2 TMAda : 0.4 NaOH : 20 H₂O

La muestra CHA_7, cuya preparación se describe en el **apartado 3.2.3.1**, sigue el procedimiento de síntesis descrito por Li *et al.*²⁸ En dicho procedimiento se hace uso de una molécula de tipo surfactante (CTAB), introducida tras un tratamiento de envejecimiento previo para prevenir el crecimiento excesivo del cristal. Este método permite la síntesis de la zeolita SSZ-13 nanocristalina, empleando TMAda como ADEO y en presencia de cationes alcalinos. La composición del gel de síntesis es:

CHA_7: 1 SiO₂ : 0.025 Al₂O₃ : 0.2 TMAda : 0.2 NaOH : 44 H₂O

4.2.2. Propiedades fisicoquímicas de los materiales CHA

Con el fin de facilitar la comprensión de este apartado y posteriores, en la **Tabla 4.2.2** se recogen las muestras tipo CHA objeto de estudio de acuerdo al tipo de fuentes precursoras, la relación molar Si/Al teórica, el contenido de iones sodio y el ADEO empleado en su preparación.

Todas las muestras estudiadas presentan como única fase cristalina la estructura tipo CHA de acuerdo a sus difractogramas de rayos X en polvo, que se muestran en la **Figura 4.2.1**.

Tabla 4.2.2. Fuentes inorgánicas y relaciones molares teóricas del gel de síntesis para la preparación de las zeolitas tipo CHA estudiadas

Muestra	Fuente de Si / Fuente de Al	Si/Al	NaOH/Si	ADEO
CHA_1	SiO ₂ /Al(OH) ₃	15	0.0	TMAda
CHA_2	SiO ₂ /Al(OH) ₃	25	0.0	TMAda
CHA_3	FAU (CBV-720)	14	0.0	TMAda
CHA_4	FAU (CBV-760)	26	0.0	TMAda
CHA_5	SiO ₂ /Al(OH) ₃	15	0.2	TMAda
CHA_6	SiO ₂ /Al(OH) ₃	15	0.4	TMAda
CHA_7	SiO ₂ /Al(OH) ₃	15	0.2	TMAda + CTAB

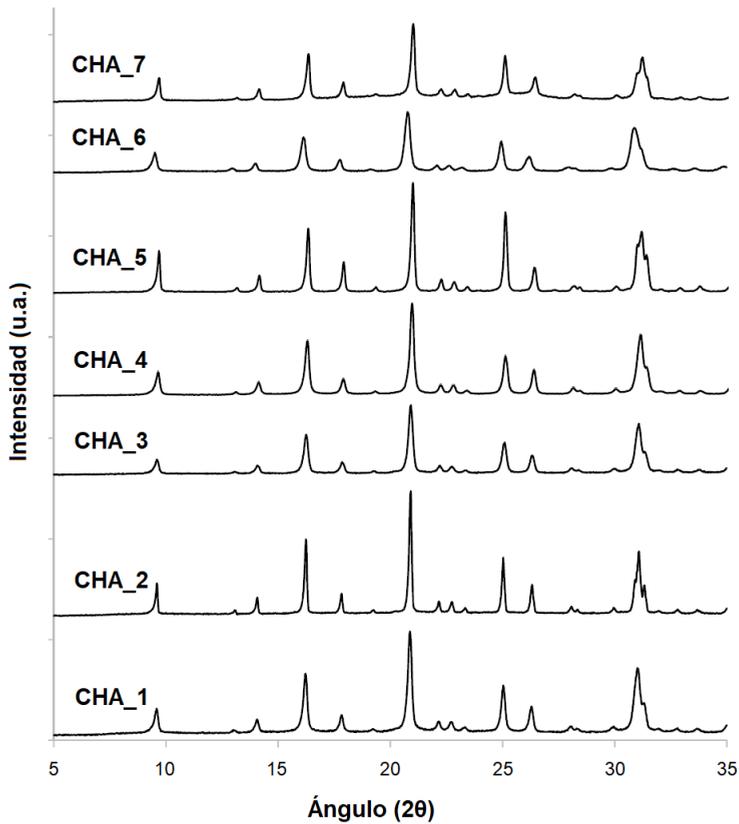


Figura 4.2.1. Difractogramas de rayos X en polvo de las muestras tipo CHA sintetizadas

El análisis químico por ICP-AES de los sólidos permite determinar la relación molar Si/Al final (ver **Tabla 4.2.3**). Las muestras presentan contenidos de aluminio próximos a las composiciones del gel de síntesis, tanto para las obtenidas de fuentes amorfas como para las transformadas a partir de la zeolita FAU, excepto en el caso de la nanozeolita SSZ-62 CHA_6. Todas las preparaciones presentan rendimientos finales próximos al 95 % o superiores, excepto para la muestra CHA_6, que es inferior al 60 %. Ese menor rendimiento observado para el material CHA_6 podría deberse a que parte de las especies silicato permanecen solubles en el medio de síntesis tras el proceso de cristalización, debido a las condiciones altamente alcalinas del gel de síntesis, resultando en una relación Si/Al final menor de la esperada.

Tabla 4.2.3. Análisis químico y elemental, así como tamaños de cristal de las muestras tipo CHA en su forma ácida

Muestra	Si/Al _{ICP}	Na/TO ₂	Na/cavidad	ADEO/cavidad	Tamaño de cristal (µm)
CHA_1	17.4	-	-	0.98	0.80-1.00
CHA_2	26.7	-	-	1.03	0.70-1.00
CHA_3	14.2	-	-	1.13	0.05-0.07
CHA_4	24.1	-	-	1.08	0.07-0.09
CHA_5	14.9	0.022	0.26	0.91	1.00-1.50
CHA_6	8.5	0.037	0.44	0.93	0.02-0.03
CHA_7	17.0	n.c.	n.c.	n.c.	0.05-0.20

n.c. = no calculado

Combinando el análisis químico y elemental, se han podido determinar diferentes parámetros de interés para la evaluación catalítica posterior, como son la relación Na/TO₂, o el número de especies Na⁺ y de agente director por cavidad de tipo CHA. Los resultados se recogen

en la **Tabla 4.2.3**. En la red cristalina tipo CHA existen tres grandes cavidades y 36 átomos T por celda unidad. Todas las muestras presentan únicamente una molécula de TMAda por cavidad, lo cual confirma el efecto director del ADEO utilizado, ampliamente descrito en la bibliografía. Además, en aquellos materiales sintetizados en presencia de sodio, la relación final Na/cavidad es acorde a la mezcla de partida.

En la **Figura 4.2.2** se muestran las imágenes de FESEM para las zeolitas tipo CHA analizadas, y en la **Tabla 4.2.3** se recogen los valores medios del tamaño de cristal. En las imágenes de microscopía (ver **Figura 4.2.2**) se observa como las muestras CHA_1 y CHA_2, sintetizadas a partir de fuentes amorfas y en ausencia de iones sodio, están formadas por cristales micrométricos (~ 0.7-1 μm). Por el contrario, las muestras CHA_3 y CHA_4, preparadas por transformación de la zeolita FAU en ausencia de sodio, presentan una cristalinidad nanométrica homogénea, con tamaños entre 60-80 nm. Hay que señalar que la única diferencia en el procedimiento de síntesis para ambos tipos de muestras es la fuente de silicio y aluminio utilizada, de manera que el empleo del precursor precristalizado FAU parece ser la clave para la disminución del tamaño de cristal hasta la escala nanométrica. Por otro lado, se observa que las muestras CHA_5, CHA_6 y CHA_7 se han reproducido con tamaños medios análogos a los descritos en la bibliografía. El sólido CHA_5 presenta cristales superiores a 1 μm , mientras que CHA_6 y CHA_7 son en promedio de naturaleza nanométrica (<50 nm), y de menor tamaño que las muestras de SSZ-13 nanocristalinas CHA_3 y CHA_4.

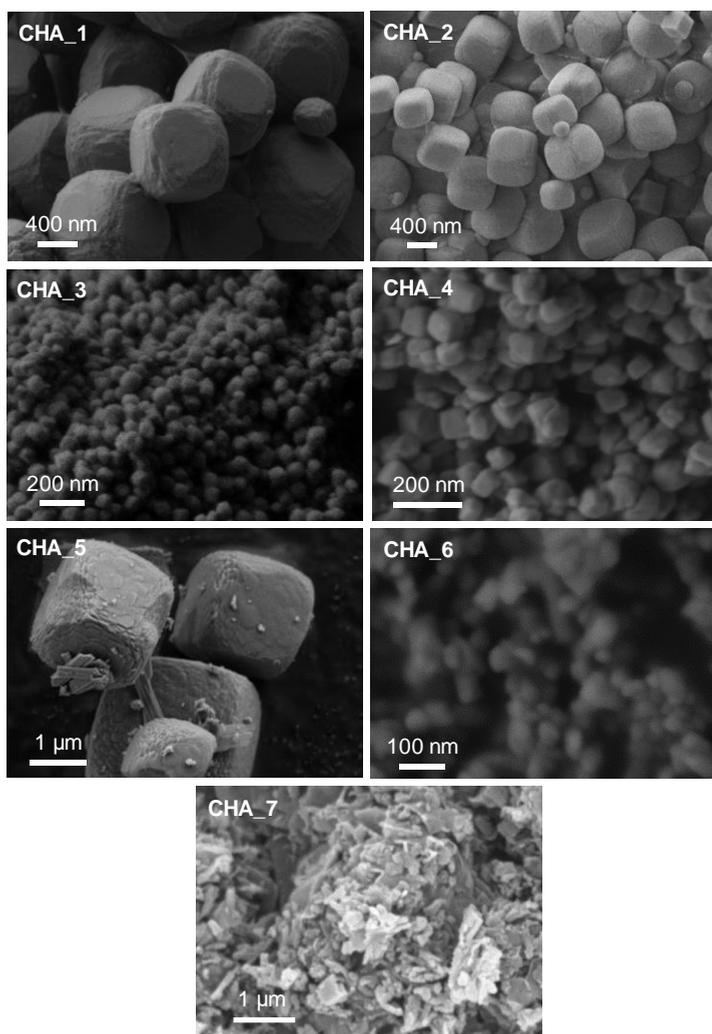


Figura 4.2.2. Imágenes FE-SEM de los materiales tipo CHA sintetizados

Los materiales micro y nanométricos obtenidos se han calcinado a 580°C, con el fin de eliminar las moléculas de TMAoA ocluidas en su interior, y permitir su evaluación como catalizadores. Además, las muestras CHA_5, CHA_6 y CHA_7 se han sometido a un tratamiento de intercambio con cloruro amónico (descrito en el apartado 3.2.3.7), con el

fin de eliminar los iones sodio y obtener su forma ácida. Estos tratamientos térmicos pueden conducir a la desaluminización del material, y por ello se ha estudiado la coordinación de las especies de Al en red para las muestras calcinadas y ácidas por espectroscopia de RMN de sólidos para el núcleo ^{27}Al (ver **Figura 4.2.3**). Los espectros resultantes muestran que la mayor parte del aluminio se encuentra tetraédricamente coordinado dentro de la red cristalina (señal próxima a 55 ppm), y proporciones inferiores al 5 % del total corresponderían a aluminio en posiciones extrared (señal a 0 ppm).

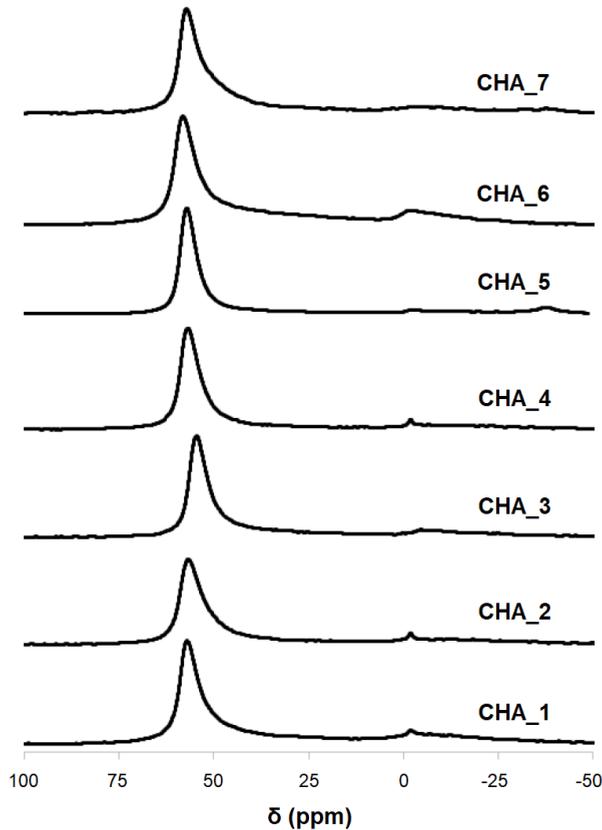


Figura 4.2.3. Espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al para las zeolitas tipo CHA en su forma ácida

En la **Tabla 4.2.4** se recogen los resultados del análisis textural de las muestras por adsorción-desorción de N₂. Los valores son acordes a los tamaños de cristal extraídos del estudio por microscopía electrónica, de manera que un menor tamaño de cristal implica un aumento del área superficial externa de dicho material. De esta manera, la muestra nanométrica CHA_7 presenta la mayor superficie externa accesible, mientras que la naturaleza micrométrica de CHA_5 resulta en una superficie externa mucho menor. Las nanozeolitas CHA_3, CHA_4 y CHA_6 presentan valores intermedios-altos de área superficial externa. El volumen de microporo es comparable en todas las muestras analizadas.

Tabla 4.2.4. Propiedades texturales de las zeolitas tipo CHA en su forma ácida

Muestra	Área BET (m ² ·g ⁻¹)	Área de microporo (m ² ·g ⁻¹)	Área superficial externa (m ² ·g ⁻¹)	Volumen de microporo (cm ³ ·g ⁻¹)
CHA_1	472	448	24	0.26
CHA_2	596	586	10	0.28
CHA_3	577	495	82	0.25
CHA_4	634	570	64	0.25
CHA_5	520	517	3	0.25
CHA_6	630	570	60	0.26
CHA_7	530	401	129	0.20

En resumen, las muestras analizadas presentan la estructura tipo CHA en fase pura, y solamente difieren en el contenido de aluminio y el tamaño de cristal. La naturaleza micro y nanocristalina, así como la presencia o ausencia de iones sodio durante la síntesis hidrotérmica, determinarán el comportamiento catalítico de estos materiales.

4.2.3. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales CHA nanocristalinos en el proceso MTO

La actividad y estabilidad de las muestras CHA sintetizadas se evalúa en la reacción de metanol a olefinas, bajo las condiciones de reacción descritas en el apartado 3.4.1 de este trabajo.

En la **Figura 4.2.4** se muestran las curvas de conversión del metanol frente al tiempo. Se observa que todos los materiales sintetizados presentan inicialmente una conversión de metanol completa. Sin embargo, el perfil de desactivación frente al tiempo de reacción es muy diferente. La **Figura 4.2.4a** recoge los resultados para los aluminosilicatos sintetizados en ausencia de iones sodio (muestras CHA_1, CHA_2, CHA_3 y CHA_4) en comparación con la muestra micrométrica estándar de SSZ-13 (CHA_5). Fijándose en las zeolitas SSZ-13 sintetizadas en ausencia de sodio, se observa que los materiales nanocristalinos (CHA_3 y CHA_4, con relaciones Si/Al = 14 y 24, respectivamente) presentan un considerable incremento de su tiempo de vida media como catalizadores en comparación con sus análogos micrométricos (CHA_1 y CHA_2, con relaciones Si/Al = 17 y 27, respectivamente). Para los dos contenidos de aluminio estudiados, se produce un incremento del tiempo de vida de entre 4-5 veces al reducir el tamaño de las zeolitas empleadas a la escala nanométrica (para X_{95} en **Tabla 4.2.5**, CHA_3/CHA_1 ~ 4.2 y CHA_4/CHA_2 ~ 4.8). Estos resultados cumplen el objetivo de obtener materiales SSZ-13 más estables frente a la desactivación en el proceso MTO, gracias a la preparación de nanozeolitas con caminos difusionales de menor longitud. La mejora en la difusión de reactivos y productos supone la disminución

de los procesos secundarios de oligomerización de las olefinas ligeras formadas, evitando la desactivación de los centros activos por deposición de coque.

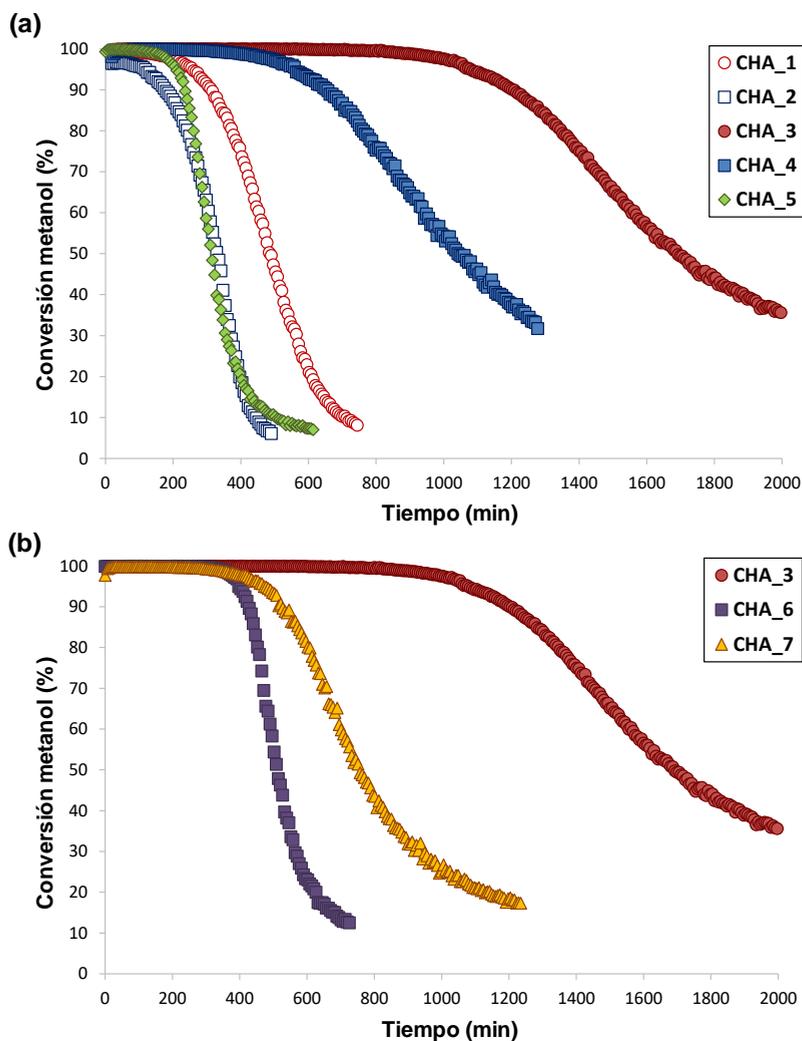


Figura 4.2.4. Conversión de metanol frente al tiempo para las zeolitas tipo CHA sin Na en el medio de síntesis comparados con la muestra estándar, CHA_5, (a), y comparación de materiales CHA nanocristalinos con similar contenido de Al teórico (b) (condiciones de reacción: T = 350°C, WHSV = 0.8 h⁻¹, masa de catalizador = 50 mg)

Tabla 4.2.5. Propiedades catalíticas para los materiales tipo CHA en la reacción MTO (condiciones de reacción: T = 350°C, WHSV = 0.8 h⁻¹, masa de catalizador = 50 mg)

Muestra	Tiempo de vida media del catalizador (min)		Selectividad (%) al X ₉₅		
	X ₉₅ ^{(a)*}	X ₅₀ ^{(b)*}	C ₂	C ₃	C ₄
CHA_1	260	490	45.1	37.0	12.4
CHA_2	117	335	44.1	36.6	13.0
CHA_3	1085	1693	47.1	34.2	12.1
CHA_4	564	1048	46.8	35.1	12.3
CHA_5	210	316	39.3	37.8	15.4
CHA_6	397	514	42.3	40.6	11.9
CHA_7	472	757	43.2	37.4	14.2

* Tiempo cuando la conversión de metanol baja al 95 %, (a), y al 50 %, (b).

El comportamiento catalítico de las muestras obtenidas sin cationes Na⁺ es peor en aquellos materiales preparados con una relación molar Si/Al ≈ 25, en comparación con aquellos obtenidos con un mayor contenido del metal trivalente, Si/Al ≈ 15. Esta observación podría explicarse por el menor número de cavidades con aluminio cuando aumenta la relación Si/Al, y por lo tanto de centros ácidos activos de acuerdo con el mecanismo del proceso MTO. Para evaluar esta hipótesis, se lleva a cabo un experimento en el que se aumenta la masa del catalizador CHA_4 (Si/Al = 24) hasta conseguir el mismo número de especies aluminio que en el test catalítico llevado a cabo con la muestra CHA_3 (Si/Al = 14). Las curvas de conversión de metanol frente al tiempo se recogen en la **Figura 4.2.5**, mostrando una actividad prácticamente idéntica cuando el contenido de aluminio en el reactor es similar.

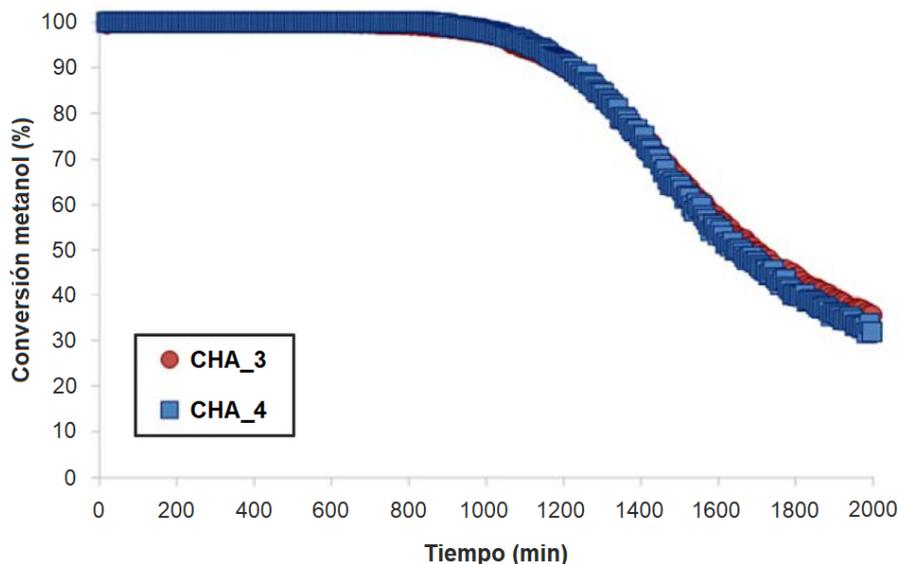


Figura 4.2.5. Conversión de metanol frente al tiempo para las muestras nanocrystalinas CHA_3 y CHA_4 a igualdad de contenido de aluminio (condiciones de reacción: T = 350°C, WHSV = 0.8 h⁻¹; masa de catalizador CHA_3 = 50 mg, masa de catalizador CHA_4 = 83 mg)

Cuando se estudia la actividad catalítica del material microcrystalino CHA_5 en el proceso MTO, se obtiene que la conversión de metanol decae al 95 % y 50 % después de 210 y 316 minutos, respectivamente (ver **Figura 4.2.4a** y **Tabla 4.2.5**). Estos valores son más bajos que aquellos obtenidos para el catalizador micrométrico sintetizado en ausencia de sodio, CHA_1 (para X_{95} y X_{50} en **Tabla 4.2.5**, 260 y 490 min respectivamente). Ya que ambos materiales presentan tamaños de cristal y relaciones molares Si/Al similares (ver **Tabla 4.2.3**), podemos hipotetizar que la presencia de Na⁺ durante la preparación de la zeolita estándar CHA_5 tiene una importante influencia en la distribución del aluminio en los cristales. Además, la muestra micrométrica CHA_2, sintetizada en ausencia de sodio y con un contenido de aluminio menor (Si/Al = 26), muestra un perfil de conversión de metanol similar al de la

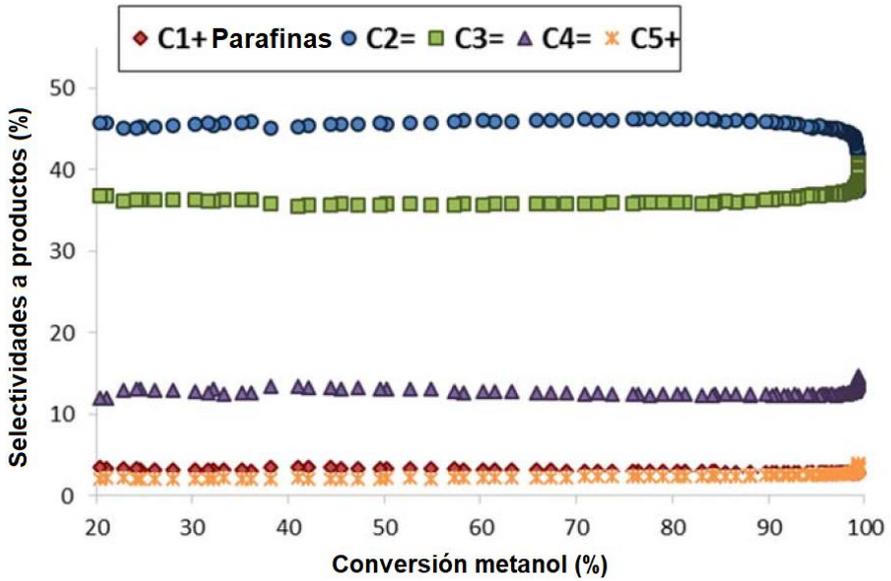
zeolita CHA_5 (para X_{50} , ~ 320-335 min, ver **Tabla 4.2.5**), pese a que la muestra estándar de SSZ-13 presenta una relación molar Si/Al significativamente menor (Si/Al = 14.9). Los resultados expuestos contribuyen a confirmar el efecto negativo de la presencia de sodio en el medio de síntesis. La ausencia de estos iones alcalinos durante la síntesis hidrotérmal parece ser un factor determinante para conseguir una distribución homogénea de los átomos de aluminio en la red cristalina, aumentando el número de cavidades CHA con aluminio, lo cual presenta implicaciones directas en las propiedades catalíticas del material para el proceso de transformación del metanol en olefinas.

En la **Figura 4.2.4b** se comparan los resultados de conversión para algunos de los materiales de morfología nanocristalina con mayor contenido de aluminio (Si/Al \approx 15), muestras CHA_3, CHA_6 y CHA_7. Las dos muestras nanocristalinas de CHA sintetizadas en presencia de sodio muestran una clara mejora del tiempo de vida media como catalizadores (X_{50} ~ 514 y 757 min para CHA_6 y CHA_7, respectivamente, ver en **Tabla 4.2.5**) en comparación con el estándar micrométrico CHA_5, también sintetizado en presencia de especies Na^+ (X_{50} ~ 316 min, ver **Tabla 4.2.5**). Sin embargo, la muestra nanocristalina CHA_3 presenta una clara mejora de la actividad catalítica, mostrando tiempos de vida media ~ 3 veces mayores en comparación con los catalizadores CHA_6 y CHA_7, pese a que estos materiales presentan un tamaño de cristal análogo o incluso inferior (ver **Figura 4.2.2**). De nuevo, el control de la homogeneidad en la distribución del aluminio para la zeolita CHA_3, obtenida en ausencia de sodio, parece ser la clave para explicar su mejor comportamiento catalítico. Gounder *et al.* ya habían descrito previamente que el número de pares de aluminio en red aumenta

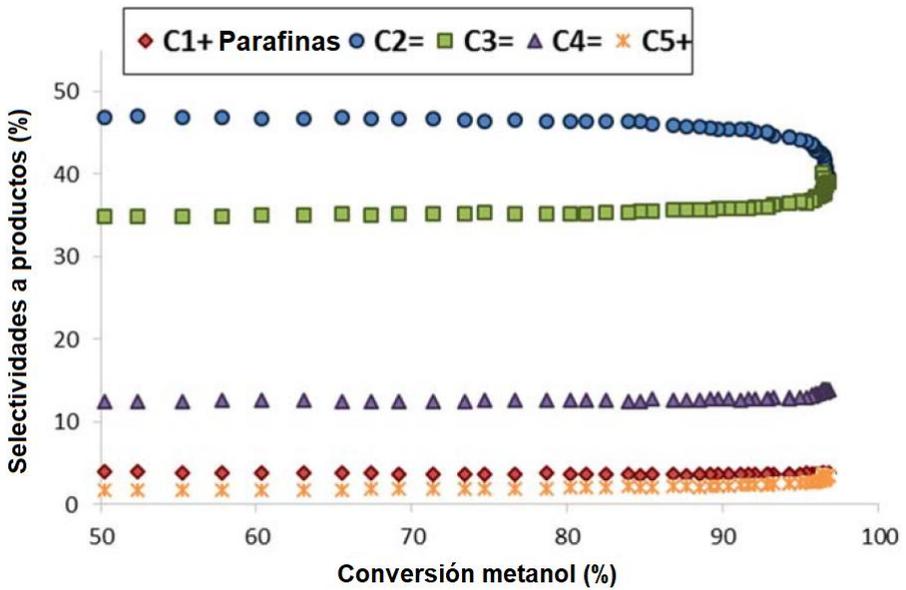
cuanto mayor es el contenido de Na⁺ en una zeolita para una relación molar Si/Al determinada.³¹ De acuerdo con ese trabajo previo, la evaluación catalítica mostrada en este apartado indica que posiblemente la eliminación del sodio en las metodologías de síntesis sería el principal factor controlante de la distribución del aluminio en la preparación de zeolitas SSZ-13. Por el contrario, la muestra CHA_6 presenta una rápida desactivación, como consecuencia directa del mayor contenido de aluminio (Si/Al = 8.5) y la presencia de pares del mismo.

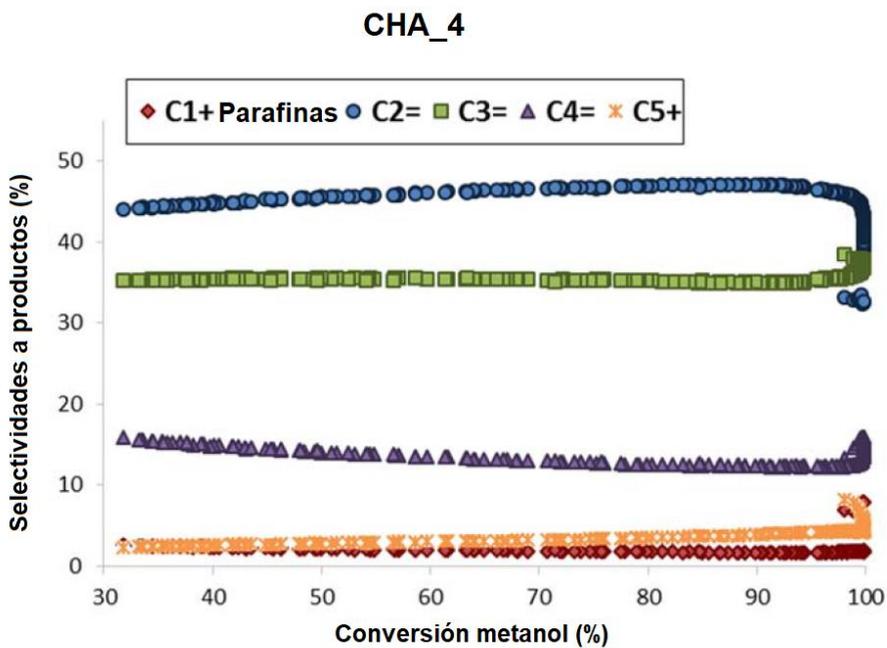
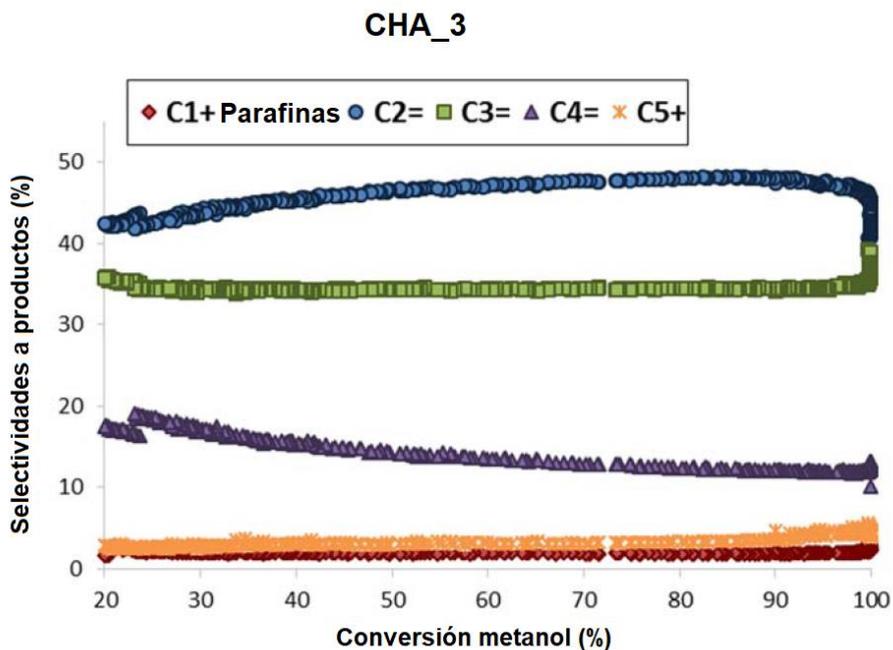
Si se comparan las selectividades para los distintos materiales tipo CHA evaluados, se observan distribuciones de productos similares, independientemente del tamaño de cristal o la metodología de síntesis utilizada (ver **Figura 4.2.6** y **Tabla 4.2.5**). En todos los casos, los productos principales son etileno y propileno, con selectividades superiores al 40 % y 35 %, respectivamente. En conclusión, las selectividades a productos parecen no verse influenciadas por el bloqueo de los poros durante la desactivación del catalizador, y por lo tanto, no se ven controladas por difusión durante dicho proceso de desactivación.

CHA_1

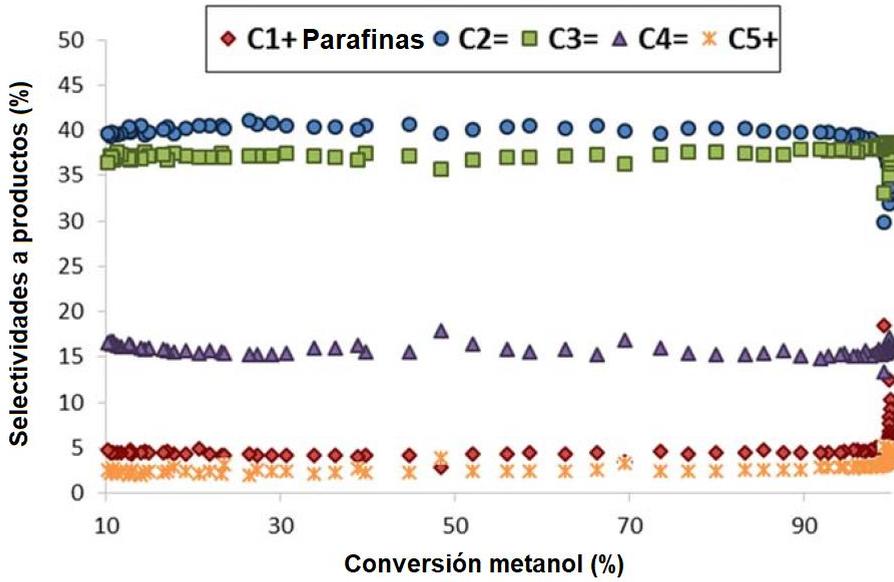


CHA_2

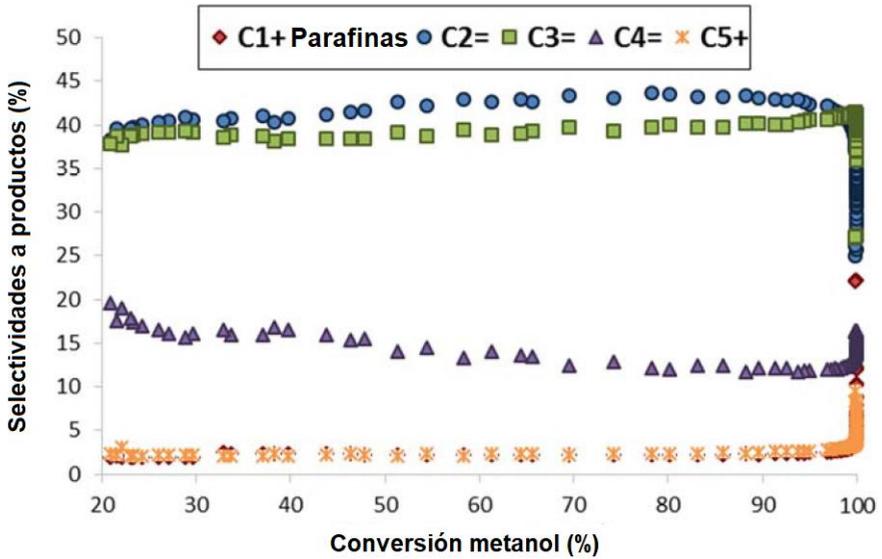




CHA_5



CHA_6



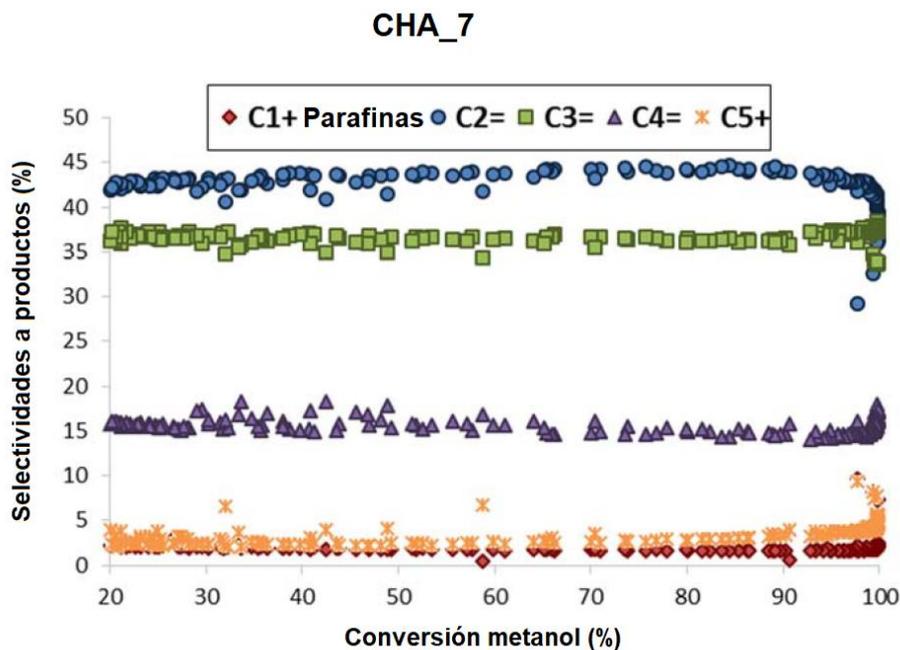


Figura 4.2.6. Selectividades a productos para los materiales tipo CHA en la reacción MTO (condiciones de reacción: $T = 350^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 0.8 \text{ h}^{-1}$, masa catalizador = 50 mg)

Con el fin de analizar la influencia del sodio en la distribución del Al para la zeolita SSZ-13, se han realizado cálculos teóricos (DFT, *density functional theory*) para determinar la estabilidad de diferentes distribuciones conteniendo TMAda, Na^+ , o una combinación de ambos como cationes de compensación. Las especies TMAda siempre ocupan el centro de las grandes cavidades de la estructura tipo CHA, estabilizando preferentemente los átomos de aluminio localizados cerca de los grupos metilo unidos directamente al átomo de nitrógeno (ver **Figura 4.2.7a**). Por otro lado, los cationes Na^+ generalmente se sitúan en el centro de los dobles anillos de seis (DA6), correspondientes a las cavidades pequeñas, formando enlaces de naturaleza fuerte con los átomos de oxígeno de la estructura zeolítica (ver **Figura 4.2.7b**). Los

pares de Al, definidos como la pareja de átomos de aluminio colindantes en la estructura y separados únicamente por uno o dos átomos de Si ($\text{Al-O}(-\text{Si-O})_x\text{-Al}$, donde $x = 1, 2$), requieren de la presencia de dos cationes de compensación próximos entre sí. Por razones espaciales, no es posible que dos moléculas de TMA₄ se sitúen en una misma cavidad, pudiéndose encontrar únicamente en cavidades contiguas. Por lo tanto, sólo algunos tipos especiales de pares de aluminio pueden ser estabilizados por estos cationes. Las estructuras propuestas con dos átomos de Al en el mismo anillo de 6 miembros son $> 5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ menos estables que aquellas distribuciones con los dos aluminios en diferentes cavidades. Además, los pares de aluminio con un solo átomo de Si de separación son claramente inestables (ver valores en **Figura 4.2.7c**). Aun así, la presencia de Na^+ en las unidades secundarias DA6 favorece la presencia de cationes TMA₄ próximos (ver valores en **Figura 4.2.7d**), permitiendo la estabilización de estructuras que contengan dos átomos de Al en dichas cavidades pequeñas.

Considerando estas tendencias, se ha procedido al estudio de dieciocho posibles distribuciones de aluminio en un material SSZ-13 con una relación de $\text{Si}/\text{Al} = 11$, correspondiente a tres aluminios por celda unidad, considerando la especie TMA₄ aislada o en combinación con Na^+ como catión de compensación. Como se observa en la **Tabla 4.2.6**, cuando sólo se utiliza el ADEO TMA₄ como catión de compensación, las estructuras más estables son aquellas que contienen únicamente un átomo de aluminio por cavidad (estructuras de 1 a 5, ver **Figura 4.2.8**), de manera que sólo es posible una distribución con un par de aluminios estabilizado por cationes TMA₄ situados en cavidades vecinas (estructura 6). El resto de distribuciones consideradas corresponden a

situaciones significativamente menos estables. En contraste, cuando uno de los tres átomos de Al en red es compensado por un catión Na^+ situado en una unidad DA6, la mayoría de distribuciones conteniendo pares de Al son estables. Entre todas las posibles configuraciones estudiadas, la estructura 6 es la que presenta una mayor estabilidad frente a otros sistemas con átomos de aluminio colindantes (como las estructuras 10 y 11), compitiendo en estabilidad con aquellas situaciones de mayor dispersión correspondientes a la ausencia de iones sodio (estructuras de 1 a 3, ver **Figura 4.2.8**).

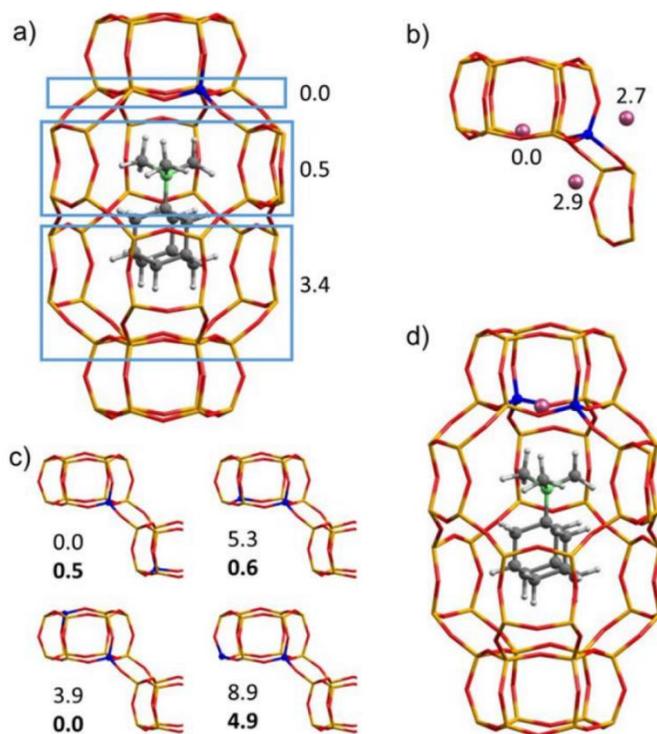


Figura 4.2.7. Representación de la estructura CHA con un átomo de Al compensado por el catión TMAc⁺ (a), o solamente iones Na^+ (b), junto a posibles distribuciones de pares de Al (c), compensadas por la combinación de cationes TMAc⁺ + Na^+ (d) (2 TMAc⁺ en tipografía normal, y TMAc⁺ + Na^+ en negrita). Valores de energías relativas de compensación en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

Del estudio DFT puede concluirse que, desde un punto de vista termodinámico, la presencia de iones Na^+ junto con especies TMAde favorece el incremento de la concentración de pares de aluminio en la estructura zeolítica de tipo CHA. Este resultado apoya la observación descrita por Gounder *et al.*, quienes afirman que el número de pares de Al aumenta cuanto mayor es el contenido de cationes sodio en la zeolita para una determinada relación molar Si/Al.³¹

Tabla 4.2.6. Estabilidad relativa de diferentes distribuciones de aluminio en la zeolita SSZ-13 (Figura 4.2.8) en función de los cationes de compensación TMAde y Na^+

	Átomos de Al en la misma:				Pares de Al		Estabilidad relativa (kcal·mol ⁻¹)	
	Cavidad	DA6	8A	6A	x = 1	x = 2	TMAde	TMAde+Na ⁺
1	1	1	1	1	0	0	0.0	3.4
2	1	1	1	1	0	0	3.6	6.4
3	1	1	1	1	0	0	2.0	2.6
4	1	2	1	1	0	0	0.9	1.2
5	1	2	1	1	0	0	0.9	0.6
6	2	2	1	2	0	1	1.4	0.0
7	2	1	1	1	0	2	9.4	10.1
8	2	2	1	1	0	2	6.9	7.8
9	2	2	2	1	1	0	8.5	9.1
10	2	3	1	2	1	2	12.6	4.3
11	2	3	1	2	2	0	14.7	5.0
12	2	3	1	2	1	2	10.9	8.6
13	2	3	1	2	3	0	21.7	11.6
14	3	2	1	2	1	1	15.5	7.3
15	3	2	2	2	1	1	12.0	7.9
16	3	2	2	2	2	0	9.7	9.7
17	3	2	1	1	3	0	20.4	20.2
18	3	3	1	3	3	0	15.6	8.0

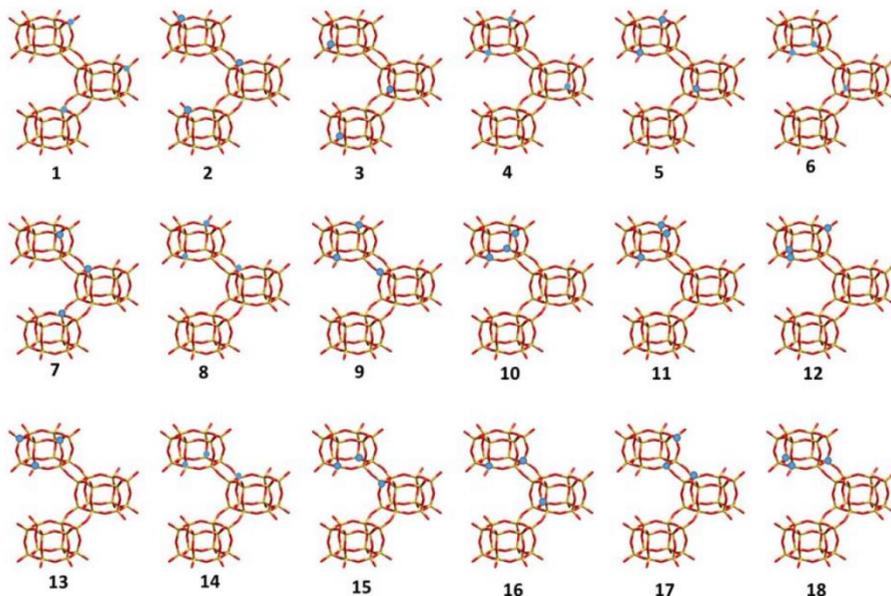


Figura 4.2.8. Resumen de las posibles distribuciones de aluminio para una zeolita SSZ-13 con una relación molar Si/Al = 11

En definitiva, las zeolitas nanocristalinas SSZ-13 obtenidas en ausencia de iones sodio han mostrado una excelente actividad y estabilidad catalítica para el proceso MTO, especialmente el material zeolítico con una relación molar Si/Al próxima a 15. Dicho material presenta un tiempo de vida media entre 3-5 veces superior al material SSZ-13 convencional y otras nanozeolitas de tipo CHA descritas en la literatura. El efecto de las especies Na^+ parece ser clave en la distribución del aluminio para aquellos materiales basados en la estructura de tipo CHA, poniendo en valor la elección de una metodología de síntesis adecuada para el control de los centros activos en materiales de tipo zeolítico. Los resultados obtenidos demuestran que la combinación de un tamaño nanocristalino con una distribución homogénea de aluminio en la

zeolita SSZ-13 permite una mejora significativa de su rendimiento catalítico para la reacción de transformación del metanol en olefinas.

4.3. Conclusiones

En este capítulo se ha logrado la síntesis del aluminosilicato SSZ-13 (estructura CHA) en su forma nanocristalina, empleando como ADEO el catión TMAda y zeolitas FAU como única fuente de silicio y aluminio. El procedimiento de síntesis llevado a cabo se realiza en ausencia de iones inorgánicos de compensación en el medio, lo que permite una distribución homogénea de las especies de aluminio en la red cristalina para zeolitas con contenidos medios-bajos de este elemento trivalente.

La metodología de transformación de la zeolita FAU en presencia del agente director TMAda y en ausencia de cationes alcalinos en el gel de síntesis, permite obtener el aluminosilicato SSZ-13 con buenos rendimientos de síntesis y un tamaño de cristal en la escala nanométrica (60-80 nm).

La actividad catalítica de las muestras CHA_3 y CHA_4 se ha evaluado en el proceso MTO, comparándose su comportamiento con otros materiales con la misma estructura cristalina y sintetizados utilizando TMAda como agente director, pero de diferentes propiedades fisicoquímicas por el tipo de síntesis (precursores, presencia de iones alcalinos y/o uso de surfactantes).

El catalizador CHA_3 nanocristalino presenta un tiempo de vida media superior al de los otros catalizadores con estructura CHA y contenido de aluminio equiparable. El uso de un material nanocristalino con una distribución adecuada de los centros ácidos maximiza la

formación de los intermedios hidrocarbonados necesarios para el proceso MTO, mientras que la disminución del tamaño de cristal excluye la existencia de caminos difusionales excesivos que favorezcan una desactivación rápida del catalizador por formación de coque.

4.4. Referencias

1. P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu. *ACS Catalysis*, **2015**, 5, 1922.
2. W. Xieqing, X. Chaogang, L. Zaiting, Z. Genquan. Catalytic Processes for Light Olefin Production. *Practical Advances in Petroleum Processing*, Hsu, Robinson Eds.: Springer New York, **2006**, 149.
3. A. Corma, E. Corresa, Y. Mathieu, L. Sauvanaud, S. Al-Bogami, M. S. Al-Ghrami, A. Bourane. *Catalysis Science and Technology*, **2017**, 7, 12.
4. A. Corma, J. Mengual, P. J. Miguel. *Applied Catalysis A: General*, **2012**, 417, 220.
5. Y. Yoshimura, N. Kijima, T. Hayakawa, K. Murata, K. Suzuki, F. Mizukami, K. Matano, T. Konishi, T. Oikawa, M. Saito, T. Shiojima, K. Shiozawa, K. Wakui, G. Sawada, K. Sato, S. Matsuo, N. Yamaoka. *Catalysis Surveys from Japan*, **2001**, 4, 157.
6. J. Biswas, I. E. Maxwell. *Applied Catalysis*, **1990**, 63, 197.
7. P. O'Connor. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2007**, 166, 227.
8. G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma. *Chemical Reviews*, **2006**, 106, 4044.
9. J. Li, Y. Wei, G. Liu, Y. Qi, P. Tian, B. Li, Y. He, Z. Liu. *Catalysis Today*, **2011**, 171, 221.
10. T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre. *Catalysis Today*, **2012**, 179, 27.

11. I. Yarulina, S. Bailleul, A. Pustovarenko, J. R. Martinez, K. D. Wispelaere, J. Hajek, B. M. Weckhuysen, K. Houben, M. Baldus, V. Van Speybroeck, F. Kapteijn, J. Gascon. *ChemCatChem*, **2016**, *8*, 3057.
12. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle. *Catalysis Today*, **2005**, *106*, 103.
13. U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud. *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, *51*, 5810.
14. M. Moliner, C. Martínez, A. Corma. *Chemistry of Materials*, **2014**, *26*, 246.
15. M. Stöcker. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *29*, 3.
16. S. Wilson, P. Barger. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *29*, 117.
17. K. Hemelsoet, J. Van der Mynsbrugge, K. De Wispelaere, M. Waroquier, V. Van Speybroeck. *ChemPhysChem*, **2013**, *14*, 1526.
18. M. Stöcker. Methanol to Olefins (MTO) and Methanol to Gasoline (MTG). *Zeolites and Catalysis*, Wiley. **2010**, 687.
19. J. F. Haw, D. M. Marcus, *Topics in Catalysis*, **2005**, *34*, 41.
20. F. Bleken, M. Bjørgen, L. Palumbo, S. Bordiga, S. Svelle, K.-P. Lillerud, U. Olsbye. *Topics in Catalysis*, **2009**, *52*, 218.
21. B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen. *Journal of the American Chemical Society*, **1984**, *106*, 6092.
22. Z. Li, J. Martínez-Triguero, J. Yu, A. Corma. *Journal of Catalysis*, **2015**, *329*, 379.
23. N. Katada, K. Nouno, J. K. Lee, J. Shin, S. B. Hong, M. Niwa. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, *115*, 22505.

24. S. I. Zones, L. T. Yuen, S. J. Miller. Small crystallite zeolite CHA. US 6709644, **2004**.
25. T. Takata, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, 225, 524.
26. L. Wu, V. Degirmenci, P. C. M. M. Magusin, B. M. Szyja, E. J. M. Hensen. *Chemical Communications*, **2012**, 48, 9492.
27. L. Wu, V. Degirmenci, P. C. M. M. Magusin, N. J. H. G. M. Lousberg, E. J. M. Hensen. *Journal of Catalysis*, **2013**, 298, 27.
28. Z. Li, M. T. Navarro, J. Martinez-Triguero, J. Yu, A. Corma. *Catalysis Science & Technology*, **2016**, 6, 5856.
29. X. Zhu, N. Kosinov, J. P. Hofmann, B. Mezari, Q. Qian, R. Rohling, B. M. Weckhuysen, J. Ruiz- Martínez, E. J. M. Hensen. *Chemical Communications*, **2016**, 52, 3227.
30. J. Smith. *Acta Crystallographica*, **1962**, 15, 835.
31. J. R. Di Iorio, R. Gounder. *Chemistry of Materials*, **2016**, 28, 2236.
32. J. R. Di Iorio, C. T. Nimlos, R. Gounder. *ACS Catalysis*, **2017**, 7, 6663.
33. N. Martín, M. Moliner, A. Corma. *Chemical Communications*, **2015**, 51, 9965
34. D. Xie, S. I. Zones, R. J. Saxton. Small crystal LTL type zeolites. US 9573122, **2016**.
35. N. Martín, Z. Li, J. Martinez-Triguero, J. Yu, M. Moliner, A. Corma. *Chemical Communications*, **2016**, 52, 6072.
36. S. I. Zones. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1991**, 87, 3709.
37. T. M. Davis. Method for preparing high-silica lev-type zeolites. WO/2014/007874, **2014**.

38. H. Jon, K. Nakahata, B. Lu, Y. Oumi, T. Sano. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2006**, 96, 72.
39. T. Inoue, M. Itakura, H. Jon, Y. Oumi, A. Takahashi, T. Fujitani, T. Sano. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, 122, 149.
40. H. Jon, N. Ikawa, Y. Oumi, T. Sano. *Chemistry of Materials*, **2008**, 20, 4135.
41. L. Van Tendeloo, E. Gobechiya, E. Breynaert, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock. *Chemical Communications*, **2013**, 49, 11737.
42. R. Nedyalkova, C. Montreuil, C. Lambert, L. Olsson. *Topics in Catalysis*, **2013**, 56, 550.
43. E. M. Gallego, C. Li, C. Paris, N. Martin, J. Martinez-Triguero, M. Boronat, M. Moliner, A. Corma. *Chemistry – A European Journal*, **2018**, 24, 14631.
44. S. I. Zones. Zeolite SSZ-13 and its method of preparation. US 4544538, **1985**.

Capítulo 5

SÍNTESIS DE ZEOLITAS NANOCRISTALINAS DE PORO MEDIO Y GRANDE UTILIZANDO ADEOs SENCILLOS

5.1. Nuevas metodologías para la síntesis de zeolitas nanocristalinas

La gran versatilidad de los materiales zeolíticos, en lo que se refiere a topologías de poro, tipos de cavidades, composición química y propiedades morfológicas,¹⁻² ha permitido su implementación industrial en aplicaciones de muy diversa índole (adsorción y separación de gases, industria petroquímica, química fina, medicina, electrónica, medioambiente, etc).³⁻⁸ Entre las características fisicoquímicas más importantes a considerar durante la síntesis de zeolitas, caben destacar la morfología y las propiedades texturales del material resultante, entre las que se encuentra el control del tamaño de cristal.⁹⁻¹⁰ Desde un punto de vista de aplicabilidad catalítica, dicho tamaño de partícula puede influir notoriamente en la actividad y las selectividades a productos en determinados procesos químicos. Particularmente, esta propiedad es de gran importancia para aquellas reacciones donde las especies químicas involucradas son voluminosas, o donde la existencia de caminos difusionales largos a través del material zeolítico pueden favorecer la aparición de reacciones consecutivas indeseadas.¹¹⁻¹⁵ Durante los últimos 30 años se han buscado metodologías eficientes para la síntesis de zeolitas con tamaños de cristal en la escala nanométrica (tamaño de cristal < 100 nm), lo que se conoce como zeolitas nanocristalinas o nanozeolitas.⁹⁻¹⁰ No sólo se buscan procedimientos competentes, sino procesos de obtención con buenos rendimientos de síntesis y un control completo de la composición química del material final, bien sea por síntesis directa o mediante tratamientos post-sintéticos.^{7-8,12-21} Además, hay que considerar el coste asociado a la producción de la nanozeolita, factor crítico para su escalado industrial, buscando metodologías

económicas que disminuyan el número de etapas de síntesis y controlen eficazmente la cinética durante el crecimiento cristalino.²²

Los procedimientos de síntesis y la aplicabilidad catalítica de algunas estructuras clásicas, como la zeolita ZSM-5 (estructura MFI) y la zeolita Beta (estructura BEA), han sido ampliamente estudiados en las últimas décadas.²³⁻²⁷ El gran número de aplicaciones industriales²⁸⁻³⁰ justifica el enorme interés por desarrollar metodologías que permitan su preparación como nanocristales, lo que supondría importantes mejoras de su comportamiento catalítico en dichos procesos químicos. La síntesis de la zeolita Beta nanocristalina, con tamaños dentro del rango de los 10-100 nm, se describió por primera vez en los años noventa del siglo pasado utilizando como agente director de estructura la molécula orgánica comercial tetraetilamonio (TEA).²³ Sin embargo, esta metodología de síntesis presenta bajos rendimientos ($\leq 50\%$) cuando se intenta sintetizar la zeolita Beta nanocristalina con altas relaciones Si/Al (>15), resultando en relaciones molares significativamente menores que las del gel de partida.^{16, 23-24} En el caso de la nanozeolita ZSM-5, también se han buscado procedimientos para su obtención empleando como ADEO el catión comercial tetrapropilamonio (TPA). Pese al esfuerzo realizado, sólo se han descrito cristales de nanoZSM-5 con tamaños entre los 70-100 nm, con altos contenidos de aluminio y rendimientos de síntesis mejorables ($\sim 80\%$), de manera que existen pocas síntesis optimizadas utilizando TPA.²⁶ En general, las metodologías de preparación de zeolitas nanocristalinas que consiguen una disminución efectiva del tamaño de partícula con buenos rendimientos de síntesis suelen requerir el uso de moléculas orgánicas directoras voluminosas y con largas cadenas en su estructura.^{17-21, 31-34} Por ejemplo, se ha descrito

la síntesis del material Beta con un alto contenido en sílice ($\text{Si/Al} = 10\text{-}30$), nanocristalino ($\sim 50\text{-}100$ nm) y con rendimientos de síntesis aceptables (en torno al 85 %) utilizando como ADEO especies tales como 4,4'-trimetilenebis(N-metil,N-bencil-piperidinio),³¹ dicloruro de 3,10-diazoniabicyclo[10.2.2]hexadeca-12,14,15-triene-3,3,10,10-tetrametilo,³² o cloruro de polidialildimetilamonio.³³ En el caso de la zeolita ZSM-5, destaca su síntesis con una morfología final de nanoláminas (espesor entre 5-10 nm) usando como agentes directores moléculas dicatiónicas bifuncionales, con una larga cadena alifática en su estructura ($\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{13}$).^{17, 34} En este ejemplo en particular, se ha tratado de explicar la nucleación considerando que el ADEO interacciona como si de un surfactante se tratara: la zona del diamonio en la molécula dirigiría la síntesis hacia la formación de la estructura MFI, mientras que la larga cadena alifática hidrofóbica actuaría previniendo el crecimiento cristalino direccionalmente, en una conformación de tipo micelar.¹⁷

Entre las 235 estructuras zeolíticas reconocidas por la IZA, la Asociación Internacional de Zeolitas,³⁵ la zeolita MCM-22 (estructura MWW) es otro de los pocos sólidos zeolíticos que se encuentran actualmente en aplicación comercial.³⁰ La estructura MWW se caracteriza por presentar dos sistemas de canales independientes, uno formado por cavidades conectadas a través de poros de tamaño medio, y otro definido por un canal circular de poro medio.³⁶ La superficie externa de los cristales de tipo MCM-22 expone la mitad geométrica de las cavidades correspondientes al primer canal,³⁶ generando *copas externas* de gran accesibilidad, las cuales se han descrito como sitios especialmente activos en ciertos tipos de reacciones.^{5, 37-38} En la literatura se recogen

diferentes tratamientos post-sintéticos para aumentar la fracción expuesta de *copas externas* del material MCM-22 (ver **Figura 5.1.1**). Entre estos tratamientos, destacan la pilarización para obtener la estructura MCM-36³⁹ o la deslaminación con surfactantes para conseguir monolaminas de MWW o capas, correspondientes a la zeolita ITQ-2.⁴⁰ En los últimos años, se han desarrollado nuevas estrategias de síntesis directa de este tipo de estructuras zeolíticas MWW, basadas en el uso de cationes bifuncionales de tipo tensioactivo con largas cadenas alifáticas, solos o en combinación con el agente director de estructura orgánico clásico para la preparación de la zeolita MCM-22, la molécula hexametileneimina (HMI). Estos métodos han permitido la síntesis eficiente de sólidos de tipo MWW con un alto grado de deslaminación, como son los materiales MIT-1 y DS-ITQ-2.^{38, 41}

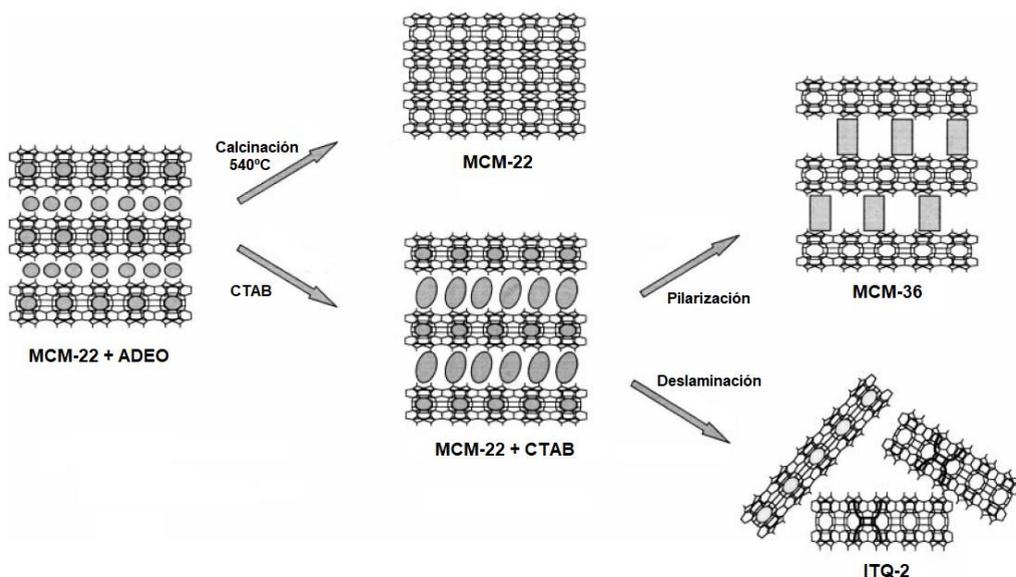


Figura 5.1.1. Esquema de preparación de las zeolitas MCM-36 y ITQ-2, obtenidas a partir de la estructura zeolítica precursora MCM-22

Pese a que los métodos descritos hasta el momento, utilizando ADEOs de gran tamaño y longitud, permiten controlar y sintetizar nanozeolitas con propiedades fisicoquímicas bien definidas (tamaño de cristal y composición química), sigue existiendo un gran interés en la preparación de zeolitas nanocristalinas con un rango de composiciones más amplio y/o utilizando metodologías más generales. Desde una perspectiva más reciente, Mintova *et al.* han recopilado los retos en la síntesis de zeolitas nanocristalinas para los próximos años,⁴² destacando como uno de los desafíos más importantes la potencial implementación de este tipo de materiales en aplicaciones industriales reales. Una posible vía resolutiva sería el desarrollo de ADEOs más sencillos y asequibles, que permitieran reducir los costes de manufacturación asociados a su preparación, o incluso realizar las síntesis en ausencia de agente director.⁴²

Recientemente, se ha descrito la síntesis efectiva de las zeolitas ZSM-5 y Beta en su forma nanocristalina, para un amplio rango de relaciones molares Si/Al y con buenos rendimientos de síntesis (> 90 %), utilizando moléculas dicatiónicas alquil-sustituidas como ADEOs.^{15, 43} La naturaleza dicatiónica de estas moléculas combinada con las cadenas alquílicas, principalmente cadenas butílicas o pentílicas, sugiere que estos agentes directores actuarían como las moléculas orgánicas de tipo surfactante, de manera que la hidrofobicidad de la parte alquílica sería la responsable de la reducción del tamaño del cristal. Estas moléculas orgánicas son más simples y menos costosas en comparación con las descritas anteriormente en los procedimientos controlados de síntesis de nanozeolitas, pero los costes asociados a su preparación y purificación

todavía pueden ser sensiblemente mejorados si se utilizaran moléculas aún más sencillas.

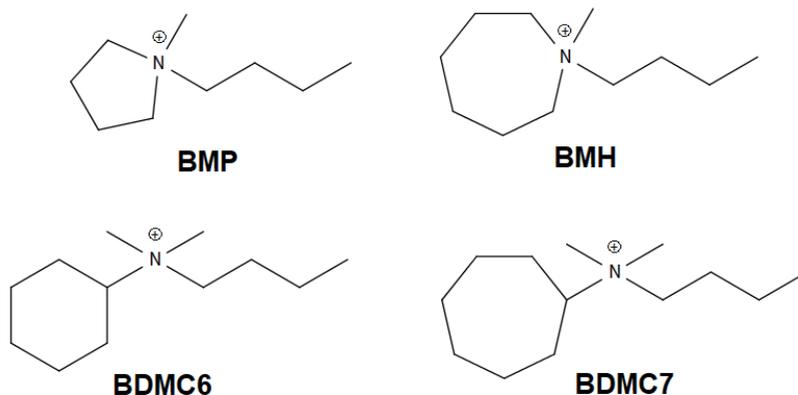


Figura 5.1.2. Amonios monocatiónicos cíclicos butil-sustituidos propuestos como agentes directores de estructura orgánicos para la síntesis de zeolitas nanocristalinas

En este capítulo se estudia la preparación, caracterización y actividad catalítica de zeolitas nanocristalinas de tipo ZSM-5, Beta y MCM-22 en su forma aluminosilicato. Para su obtención se ha propuesto el empleo de amonios monocatiónicos cíclicos butil-sustituidos sencillos como agentes directores (ver **Figura 5.1.2**), lográndose un buen control de las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas resultantes ($\text{Si/Al} \approx 15\text{-}30$) y altos rendimientos de síntesis ($> 90\%$).

La nueva metodología mostrada sigue la tendencia de las investigaciones más recientes en el campo,^{15, 43} usando ADEOs que combinan un grupo cíclico director y una cadena alquílica corta (en este estudio, un C4), pero simplificando su estructura al emplear sus análogos monocatiónicos. El tamaño y la naturaleza del fragmento cíclico está directamente relacionado con el tipo de estructura final, observándose la evolución del efecto director desde zeolitas de poro medio (ZSM-5) a poro

grande (Beta) al aumentar el tamaño de dicho grupo cíclico.⁴⁴ Por otro lado, la combinación de estos ADEOs con agentes directores clásicos parece tener un efecto modificador del crecimiento en determinados planos cristalográficos, permitiendo la preparación de nanozeolitas laminares de poro medio (MCM-22).⁴⁵ Los resultados obtenidos reafirman el interés de desarrollar metodologías directas y generales para la síntesis de estructuras zeolíticas nanométricas utilizando ADEOs sencillos y de bajo coste, lo cual haría más atractiva su implementación a escala industrial. Las nanozeolitas obtenidas se han evaluado como catalizadores en diferentes reacciones de relevancia industrial, especialmente en aquellas donde la reducción de los caminos de difusión permite mejorar el comportamiento catalítico, tanto en términos del tiempo de vida media del catalizador como en la selectividad hacia los productos deseados.³ La comparativa catalítica se ha realizado respecto a los materiales obtenidos utilizando los agentes directores comerciales, en semejantes condiciones de síntesis, o respecto a catalizadores comerciales.

5.2. Zeolita de poro medio ZSM-5 (MFI) en su forma nanocristalina

A continuación, se describe la síntesis de la zeolita de poro medio ZSM-5 en su forma nanocristalina, utilizando la molécula orgánica sencilla BMP como agente director de estructura. Sus propiedades físicoquímicas y su actividad como catalizador para la reacción de metanol a olefinas se comparará con la zeolita ZSM-5 obtenida utilizando hidróxido de tetrapropilamonio (TPA) en condiciones de síntesis análogas.

5.2.1. Síntesis de la zeolita ZSM-5 utilizando BMP y TPA como ADEOs

Las metodologías eficientes para la preparación de la zeolita ZSM-5 (estructura MFI) nanocristalina descritas hasta el momento tienden a requerir del empleo de ADEOs voluminosos y de alto coste.^{17, 34} Por ello, se ha propuesto como agente director el amonio monocatiónico butil-sustituido con un anillo pirrolidínico que se muestra en la **Figura 5.2.1** (BMP). Esta especie presenta un esqueleto molecular análogo a algunos ADEOs dicatiónicos que recientemente han permitido la síntesis de nanozeolitas con estructura MFI.^{15, 43}

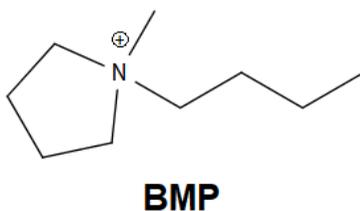


Figura 5.2.1. Agente director de estructura orgánico (ADEO) utilizado para la síntesis de nanozeolitas con estructura MFI

Con el fin de lograr la obtención de la zeolita ZSM-5 nanocristalina utilizando el catión BMP, se han estudiado las condiciones de síntesis que se muestran en la **Tabla 5.2.1**. Las preparaciones se han llevado a cabo utilizando fuentes amorfas de silicio y aluminio, para diferentes contenidos de metal trivalente y concentraciones del gel final, en ausencia de iones alcalinos o alcalinotérreos. La alcalinidad del medio es proporcionada por la forma hidróxido del ADEO utilizado.

Tabla 5.2.1. Diseño de experimentos para la síntesis de la zeolita ZSM-5 nanocristalina utilizando la molécula orgánica BMP como ADEO

Variables	Valores
BMP / Si	0.4
Si / Al	15 - 100
H ₂ O / Si	10 - 25
Temperatura	150 °C
Tiempo	10 - 14 días

En las condiciones propuestas, se obtienen sólidos ZSM-5 formados por cristales nanométricos (ver caracterización en **apartado 5.2.2**) cuando se utilizan aquellos geles más concentrados ($H_2O/Si = 10$) y con un rango de acidez correspondiente a relaciones molares Si/Al entre 30 y 100. Los rendimientos de síntesis de las muestras nanocristalinas sintetizadas son superiores al 95 %, lo que indicaría que el pH aportado por el ADEO es suficiente para la movilización de los precursores utilizados. Para este trabajo, se han estudiado las propiedades de la nanozeolita ZSM-5 obtenida con una relación molar Si/Al = 30, muestra BMP-30, cuya preparación se describió en el **apartado 3.2.3.2**. El contenido de aluminio elegido corresponde al óptimo descrito para el uso de estos materiales en el proceso de metanol a olefinas, reacción que ha sido elegida para comprobar el efecto de la disminución del cristal en el comportamiento catalítico de zeolitas de tipo ZSM-5. A la vista de los resultados, parece que el catión BMP es un ADEO eficaz en la preparación de materiales con estructura MFI nanocristalinos, y la naturaleza butílica del sustituyente de dicha molécula directora suficiente para evitar la formación de grandes cristales.

El hidróxido de tetrapropilamonio es el ADEO comercial de bajo coste comúnmente utilizado para la síntesis de zeolitas de tipo MFI.⁴⁶ Por ello, se ha utilizado como agente director en una síntesis hidrotermal clásica bajo las mismas condiciones de preparación con las que se ha obtenido la zeolita BMP-30, con una relación Si/Al = 30. El procedimiento de síntesis ha sido descrito en el **apartado 3.2.3.2**, obteniéndose la muestra TPA-30. En este caso, el rendimiento final de síntesis es inferior al 80 %, y no muestra naturaleza nanométrica, como se denota de su estudio por microscopía electrónica. La caracterización y la actividad catalítica de este material se comparará en los siguientes apartados con las correspondientes a la muestra obtenida utilizando el ADEO BMP.

5.2.2. Propiedades fisicoquímicas de los materiales MFI

En la **Figura 5.2.2** se muestran los difractogramas de rayos X en polvo de las muestras BMP-30 y TPA-30. Ambos sólidos son cristalinos y presentan los picos de difracción propios de la estructura MFI, corroborando que se trata de zeolitas ZSM-5 en fase pura. Resalta el perfil que presenta el material preparado a partir del agente director BMP, con picos anchos y de baja intensidad, lo cual sugiere que podría presentar una morfología de cristal nanométrica.

Para comprobar el tamaño de los cristales y la morfología de los materiales BMP-30 y TPA-30, las muestras se han estudiado mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión de emisión de campo. En la **Figura 5.2.3** se muestran las imágenes de FE-SEM de las mismas. Estas imágenes confirman la naturaleza nanométrica de la zeolita BMP-30, de gran homogeneidad para toda la muestra. Los cristales del sólido TPA-30 presentan una geometría de prisma octogonal con tamaños

medios entre los 200-250 nm. La imagen de TEM seleccionada confirma la homogeneidad para el material BMP-30 (ver **Figura 5.2.4**) y permite medir un tamaño promedio de nanocristal en torno a los 10-15 nm.

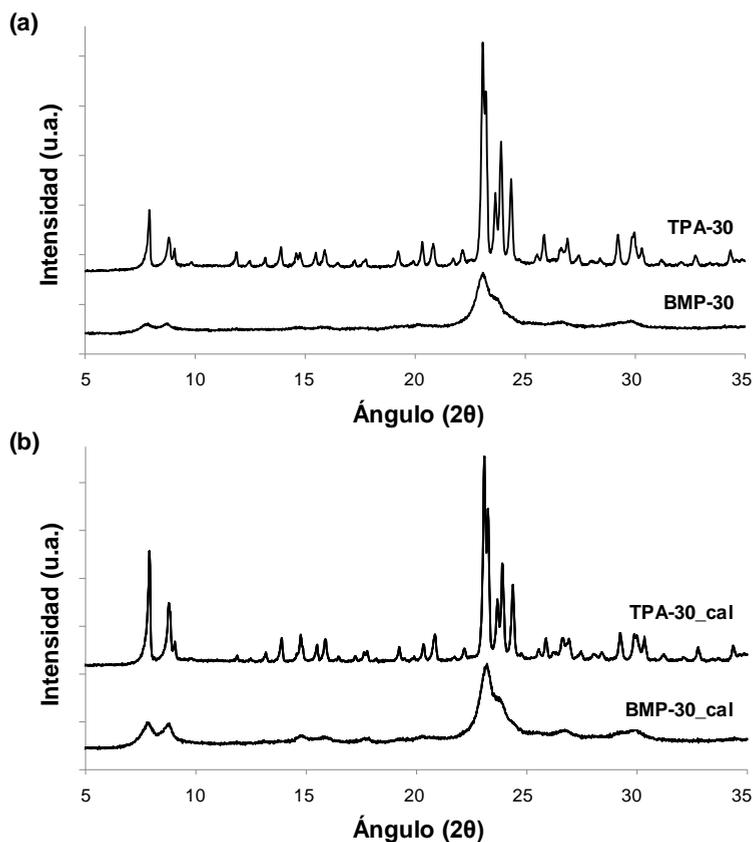


Figura 5.2.2. Difractogramas de rayos X en polvo de las zeolitas ZSM-5 recién sintetizadas (a) y tras su calcinación (b)

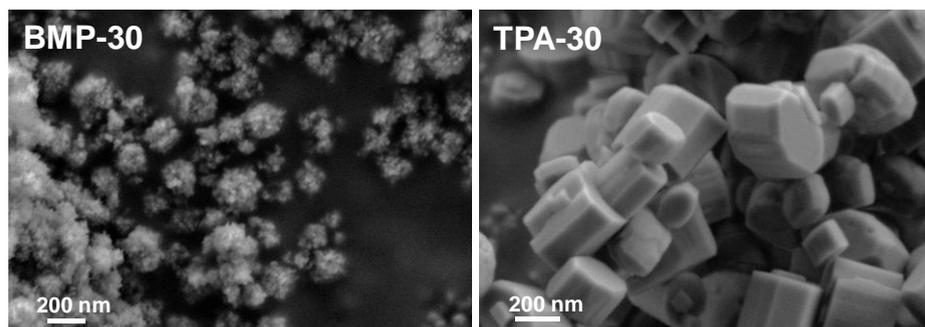


Figura 5.2.3. Imágenes de FE-SEM de los materiales tipo ZSM-5 sintetizados

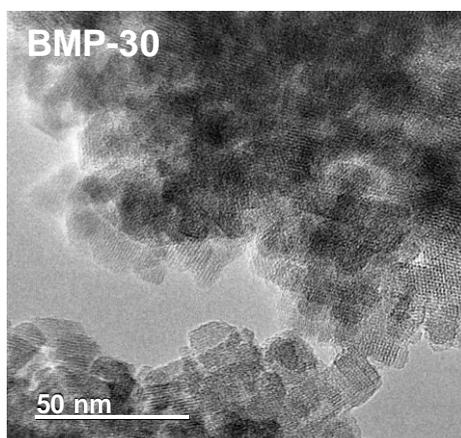


Figura 5.2.4. Imágenes de TEM de los materiales tipo ZSM-5 sintetizados

El contenido final de aluminio (medido por ICP-AES), el rendimiento de síntesis, los tamaños medios de cristal (a partir de las imágenes de microscopía electrónica), y las propiedades texturales de los materiales (obtenidas por adsorción de N_2), se recogen en la **Tabla 5.2.2**. Las relaciones Si/Al de los sólidos estudiados son similares a las introducidas en los geles de partida, confirmando la perfecta incorporación del aluminio en los sólidos cristalinos. Por otro lado, la muestra BMP-30 presenta una mayor área BET y área superficial que la

TPA-30 (514 y 194 m²·g⁻¹ frente a 360 y 11 m²·g⁻¹, respectivamente), propias de una muestra formada por nanocristales. Esta diferencia puede tener importantes implicaciones catalíticas, pues la accesibilidad de reactivos a los centros activos, así como la disminución de problemas difusionales tanto para reactivos como para productos, será mejor al reducir el tamaño de cristal.

Tabla 5.2.2. Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas tipo ZSM-5 sintetizadas

Muestra	Si/Al _{ICP}	Rend. (% masa)	Tamaño cristal (nm)	Área BET (m ² ·g ⁻¹)	Área de microporo (m ² ·g ⁻¹)	Área superficial externa (m ² ·g ⁻¹)
BMP-30	33.2	92	10-15	514	320	194
TPA-30	31.8	68	200-250	360	349	11

Los materiales micro y nanométricos obtenidos se han calcinado a 580°C, para eliminar las moléculas orgánicas ocluidas en sus poros y cavidades. Estos tratamientos térmicos pueden conducir a la desaluminización del material, y por ello se ha estudiado la coordinación de las especies de Al en red para las muestras sin calcinar y calcinadas por espectroscopia de RMN de sólidos para el núcleo ²⁷Al (ver **Figura 5.2.5**). En la **Figura 5.2.5a**, correspondiente a los materiales sin calcinar, se observa una única banda centrada a 55 ppm, demostrando que todo el aluminio se encontraría en posiciones tetraédricas de la red zeolítica. En cambio, tras la calcinación, la muestra BMP-30 presenta una baja señal a 0 ppm (ver **Figura 5.2.5b**), correspondiente a un pequeño porcentaje de aluminio (<5 %) en coordinación octaédrica. El carácter nanocristalino de esta muestra facilita la extracción de un contenido

mínimo de aluminio de la red cristalina, lo que no se observa para la muestra TPA-30, con un tamaño de cristal mucho mayor.

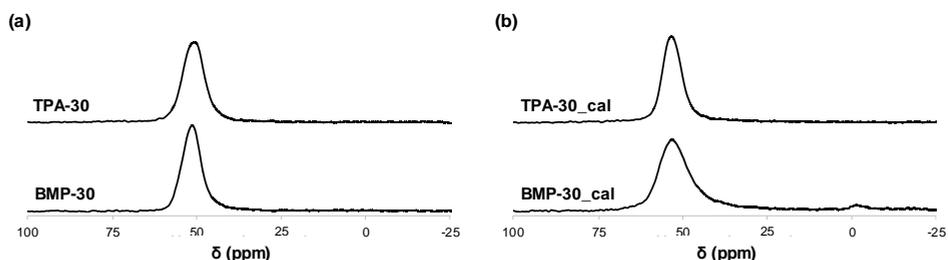


Figura 5.2.5. Espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al para las zeolitas ZSM-5 recién sintetizadas (a) y tras su calcinación (b)

La acidez de tipo Brønsted y Lewis para las muestras BMP-30 y TPA-30, medidas por adsorción/desorción de la molécula sonda básica piridina a diferentes temperaturas, se recogen en la **Tabla 5.2.3**. Cuantificando las variaciones de intensidad y áreas de las bandas de IR centradas a 1545 y 1455 cm^{-1} , es posible cuantificar el número de centros ácidos de tipo Brønsted y Lewis por gramo de zeolita, respectivamente.⁴⁷ La muestra nanométrica BMP-30 presenta una acidez de tipo Brønsted ligeramente mayor, particularmente cuando se analiza tras temperaturas de desorción altas (ver B250 y B350 para BMP-30 y TPA-30 en **Tabla 5.2.3**), correspondientes a centros ácidos de mayor fuerza. Por otro lado, el catalizador TPA-30 muestra una acidez de tipo Lewis menor que la muestra BMP-30 (ver **Tabla 5.2.3**), observación directamente relacionada con la aparente ausencia de especies de aluminio en coordinación octaédrica para el material calcinado TPA-30 (ver la señal centrada a 0 ppm en su correspondiente espectro de RMN-MAS del ^{27}Al en la **Figura 5.2.5b**).

Tabla 5.2.3. Propiedades ácidas de las zeolitas tipo ZSM-5 sintetizadas, medidas a partir de FT-IR por adsorción/desorción de piridina (Temperaturas de desorción (°C) = 150, 250, 350)

Muestra	Acidez Brønsted ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)			Acidez Lewis ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	B150	B250	B350	L150	L250	L350
BMP-30	349	314	242	171	159	151
TPA-30	311	264	174	75	62	38

Los resultados de caracterización mostrados en este apartado demuestran el efecto director del catión BMP para la obtención de zeolitas ZSM-5 con cristales muy pequeños (~ 15 nm), en comparación con los obtenidos utilizando el ADEO comercial TPA.

5.2.3. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales MFI nanocristalinos en el proceso MTO

En los últimos años, la producción de olefinas de bajo peso molecular a partir de metanol se ha convertido en una reacción clave para la industria química, especialmente desde que el metanol puede obtenerse eficientemente a partir de fuentes no derivadas del petróleo, como el gas natural, el carbón o la biomasa.⁴⁸ Entre los distintos tipos de materiales catalíticamente activos para el proceso MTO, la zeolita ZSM-5 es una de las pocas que se emplea en la actualidad para el proceso de metanol a propileno (MTP).⁴⁹ El tamaño del cristal en los sólidos cristalinos empleados como catalizadores MTO se ha descrito como un factor determinante en lo que respecta a su comportamiento catalítico. El uso de materiales con morfologías de cristal de pequeño tamaño favorece la transferencia de masa tanto de reactivos como de productos, al

disminuir la longitud de los caminos de difusión y las velocidades de desactivación por la formación excesiva de coque en su interior,¹⁴ a la vez que se incrementa la selectividad al producto intermedio propileno. Con el fin de evaluar sus propiedades catalíticas, las zeolitas ZSM-5 con distinto tamaño sintetizadas en este trabajo se han analizado para la reacción de MTO. En el **apartado 3.4.1** se describieron las condiciones de reacción empleadas para dicho proceso.

La actividad catalítica de los materiales MFI se evalúa para el proceso de metanol a olefinas, de manera que todos los materiales sintetizados presentan inicialmente una conversión de metanol completa (ver **Figura 5.2.6**). No obstante, la zeolita nanocristalina ZSM-5 sintetizada con el catión BMP muestra un tiempo de vida media como catalizador mucho mayor que la zeolita ZSM-5 preparada utilizando el agente director clásico TPA. La muestra BMP-30 es casi ocho veces más activa que la TPA-30, como se observa en los correspondientes tiempos de reacción para conversiones de metanol en torno al 50 % (ver **Figura 5.2.6**, aprox. 3900 min frente a 500 min, respectivamente). De acuerdo con la caracterización fisicoquímica de ambas muestras, sus contenidos de aluminio y la acidez de tipo Brønsted son equiparables (ver **Tablas 5.2.2 y 5.2.3**). Por lo tanto, la significativa diferencia de actividad mostrada debe ser consecuencia de los distintos tamaños de cristal (200-250 nm para la muestra TPA-30 frente a los 15 nm para el material BMP-30). La presencia de cristales considerablemente más pequeños permite la difusión de las moléculas implicadas, disminuyendo la excesiva oligomerización de las olefinas ligeras formadas.

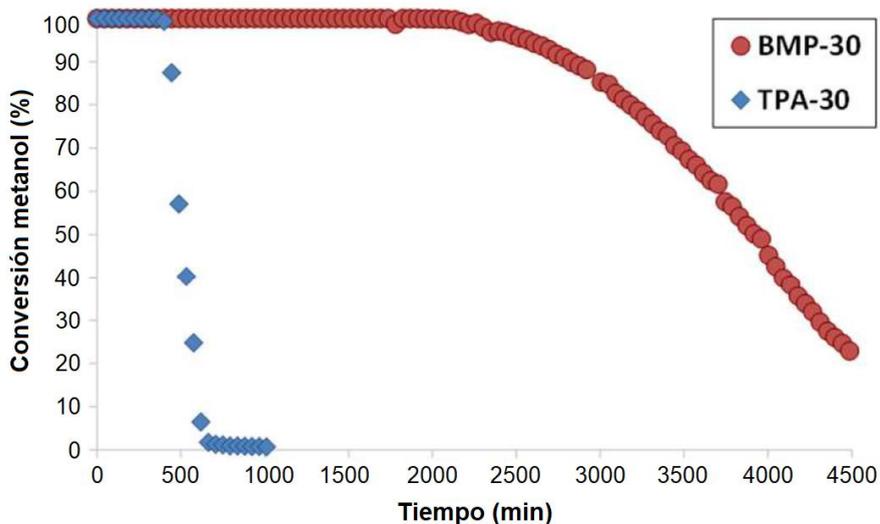


Figura 5.2.6. Conversión de metanol frente al tiempo para las zeolitas ZSM-5 sintetizadas (condiciones de reacción: T = 450°C, WHSV = 10 h⁻¹, masa catalizador = 50 mg)

Las selectividades a productos frente al tiempo están recogidas en la **Figura 5.2.7**. Ambas muestras presentan una distribución de productos similar, aunque se observa que la nanozeolita BMP-30 proporciona ligeras mejoras en las selectividades hacia productos de tipo C3-C5 (C3: 39– 41 %, C4: 25–28 %, C5: 9–12 %, ver **Figura 5.2.7a**) en comparación con la zeolita ZSM-5 convencional (C3: 35–37 %, C4: 23–25 %, C5: 7–9 %, ver **Figura 5.2.7b**).

Además, el catalizador BMP-30 presenta relaciones de transferencia de hidrógeno mucho menores (medidas como relaciones de parafinas/olefinas, ver **Figura 5.2.8a** y **Figura 5.2.8b** para los catalizadores BMP-30 y TPA-30, respectivamente), lo que implica mejores rendimientos durante más tiempo hacia las olefinas ligeras de mayor interés, especialmente al propileno, el butileno y el penteno. Para

ambas muestras, se puede observar como los mayores valores de transferencia de hidrógeno se dan cuando la conversión de metanol es completa, mientras que luego decaen por la pérdida de actividad del catalizador.⁵⁰ Inicialmente, en el proceso MTO se estaría produciendo la formación de intermedios aromáticos de tipo hexametilbenceno, lo cual implicaría la ciclación y transferencia de hidrógeno de un precursor olefínico que se desorbería como parafina (p.e. propano). Una vez que el conjunto de intermedios estuviera formado en el interior de las cavidades, la ciclación generaría especies monoaromáticas que conducirían a la desactivación progresiva del catalizador, correspondientes a las conversiones de metanol por debajo del 100 %.

En resumen, el agente director cíclico butil-sustituido BMP permite la preparación eficiente de nanozeolitas ZSM-5, con unas propiedades fisicoquímicas bien controladas y un buen rendimiento de síntesis. La disminución del tamaño de cristal es una clara estrategia de mejora de la estabilidad del catalizador frente a la desactivación para el proceso MTO, tal y como se extrae de los resultados catalíticos mostrados en este apartado.

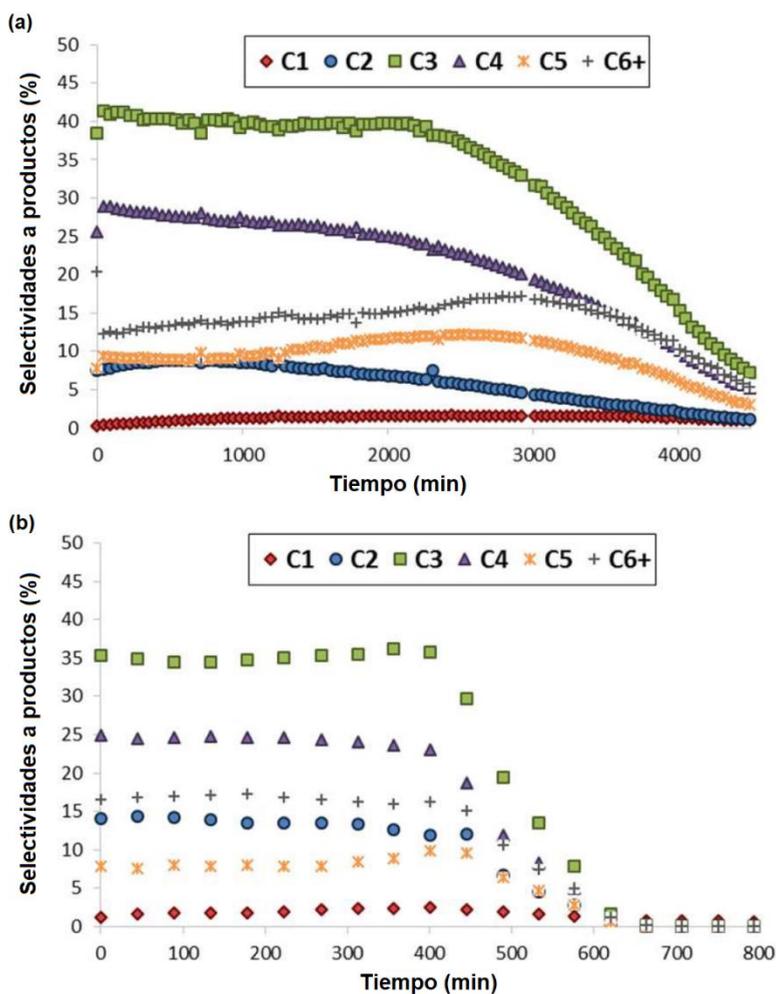


Figura 5.2.7. Selectividades observadas a diferentes tiempos cuando la reacción MTO se lleva a cabo a 450°C y $\text{WHSV} = 10 \text{ h}^{-1}$, utilizando como catalizadores los materiales BMP-30 (a) y TPA-30 (b)

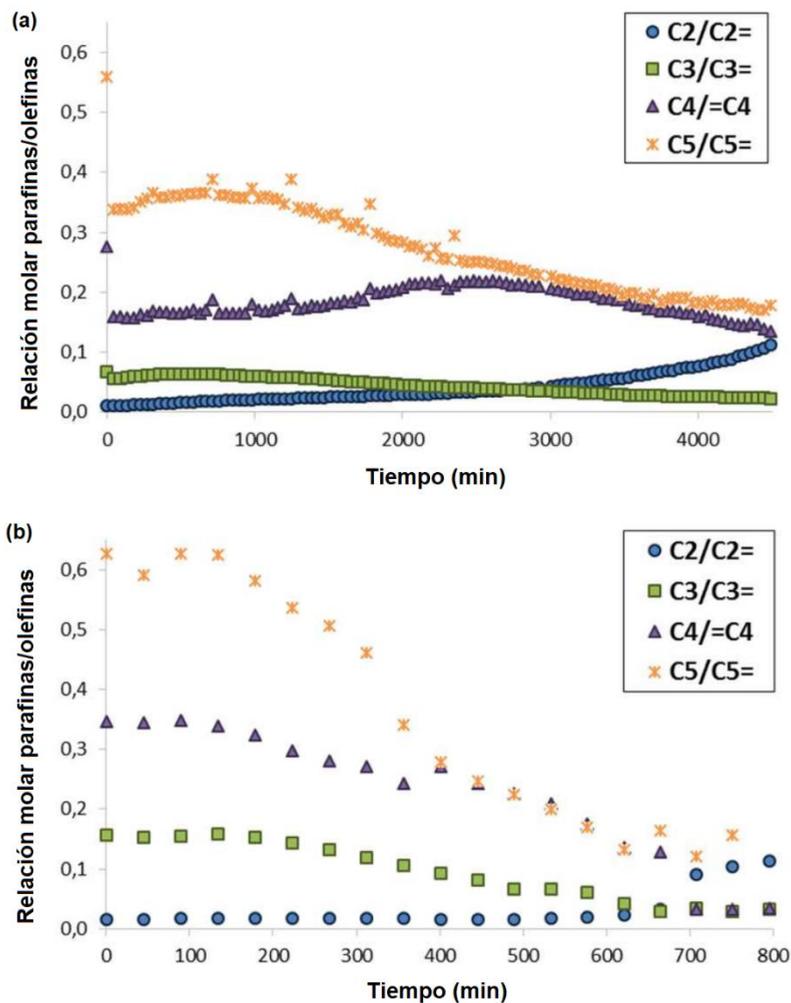


Figura 5.2.8. Relación molar del contenido total de parafinas (C2, C3, C4 y C5) frente a sus respectivas olefinas (C2=, C3=, C4= y C5=) en función del tiempo (relación de transferencia de hidrógeno) para la reacción MTO llevada a cabo a 450°C y WHSV = 10 h⁻¹, utilizando como catalizadores los materiales BMP-30 (a) y TPA-30 (b)

5.3. Zeolita de poro grande Beta (BEA) en su forma nanocristalina

En este apartado se estudia la síntesis de la zeolita de poro grande Beta en su forma nanocristalina, utilizando amonios monocatiónicos cíclicos alquil-sustituidos sencillos como ADEOs (BMH, BDMC6 y BDMC7). Las propiedades físicoquímicas de los materiales sintetizados se compararán con las de la zeolita Beta obtenida utilizando hidróxido de tetraetilamonio (TEA) en condiciones de síntesis análogas. La actividad catalítica de estos materiales se evaluará en reacciones de interés industrial con limitaciones de tipo difusional, como son la síntesis de cumeno a partir de benceno y la oligomerización de 1-penteno.

5.3.1. Síntesis de la zeolita Beta utilizando BMH, BDMC6, BDMC7 y TEA como ADEOs

En la literatura se han descrito diversas metodologías para la síntesis de la zeolita Beta (estructura BEA) en su forma nanocristalina. El ADEO comercial tetraetilamonio permite la obtención de nanoBetas, pero generalmente su preparación con altas relaciones Si/Al (>15) presenta bajos rendimientos de síntesis.^{16, 23-24} Sin embargo, preparaciones con buenos rendimientos de síntesis y control de las propiedades físicoquímicas finales requieren normalmente del uso de ADEOs voluminosos, con altos costes asociados a su preparación.³¹⁻³³ Con el objetivo de encontrar agentes directores más sencillos y económicos para la obtención de la zeolita Beta nanocristalina, se han propuesto los agentes directores cíclicos butil-sustituidos BMH, BDMC6 y BDMC7, representados en la **Figura 5.3.1**. La estructura de estos amonios es

similar a los ADEOs dicatiónicos propuestos recientemente para la síntesis de nanozeolitas con estructura MFI y BEA.^{15, 43}

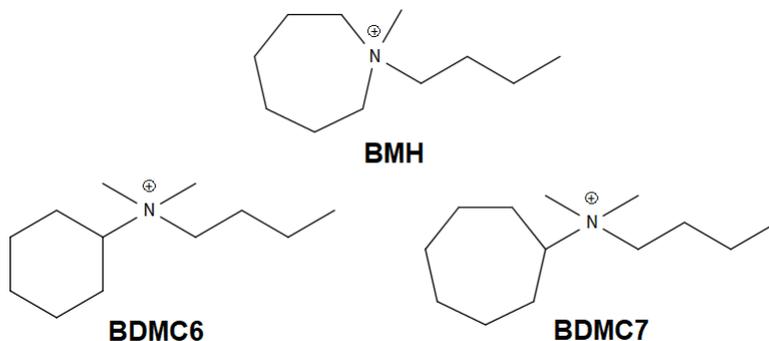


Figura 5.3.1. Agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) utilizados para la síntesis de nanozeolitas con estructura BEA

Los cationes BMH, BDMC6 y BDMC7 se han utilizado en su forma hidróxido como ADEOs en las condiciones de síntesis hidrotérmal que se recogen en la **Tabla 5.3.1**. Todos los geles de síntesis se han preparado utilizando precursores amorfos de silicio y aluminio, con diferentes contenidos de aluminio y agua, sin la presencia de iones alcalinos o alcalinotérreos. El pH de las mezclas reactivas viene determinado por el contenido de agente director, pues es la única especie movilizante en el medio.

Tabla 5.3.1. Diseño de experimentos para la síntesis de la zeolita Beta nanocristalina utilizando las moléculas orgánicas BMH, BDMC6 y BDMC7 como ADEOs

Variables	Valores
ADEO / Si	0.4
Si / Al	15 - 100
H ₂ O / Si	10 - 25
Temperatura	150 °C
Tiempo	10 - 14 días

Los ADEOs propuestos permiten la síntesis de materiales con estructura Beta nanocristalina (ver caracterización en **apartado 5.3.2**) únicamente para las relaciones más bajas de agua ($H_2O/Si = 10$) y relaciones molares de Si/Al en el rango entre 15 y 30. En los siguientes apartados se mostrará la caracterización composicional, morfológica y textural de las muestras obtenidas utilizando el catión BMH y contenidos de aluminio correspondientes a relaciones Si/Al = 15 y 30 (muestras BMH-15 y BMH-30, respectivamente), con el catión BDMC6 y similar rango de aluminio en red (muestras BDMC6-15 y BDMC6-30, respectivamente), así como la muestra BDMC7-15, obtenida usando la molécula BDMC7 en un gel de síntesis con una relación molar Si/Al = 15. Cabe resaltar que todos estos sólidos se han obtenido con altos rendimientos de síntesis, superiores al 95 %. En el **apartado 3.2.3.3** se describió una preparación típica de la zeolita BMH-15.

De acuerdo con los resultados de síntesis mostrados en este punto y el **apartado 5.2.1**, donde se describía la síntesis de la zeolita nanocristalina ZSM-5 utilizando el ADEO BMP, se ha mostrado la influencia del tamaño de la parte cíclica de estos cationes en la cristalización de las zeolitas. El empleo de amonios pirrolidínicos (BMP), con un ciclo de 5 átomos, permite la cristalización de una zeolita de poro medio, como la ZSM-5. En cambio, ADEOs con anillos de 6 o más miembros (BMH, BDMC6 y BDMC7) favorecen la cristalización de la zeolita Beta. El aumento del tamaño de la parte cíclica conlleva la obtención de zeolitas con poros grandes. El uso de estas moléculas monocatónicas bifuncionales como agentes directores apenas se ha explorado en la síntesis de zeolitas, y de acuerdo a los resultados

sintéticos obtenidos, parece ser un buen método para la preparación de distintos materiales zeolíticos en la escala nanométrica.

Por razones comparativas, la síntesis de otro material con estructura Beta se ha llevado a cabo bajo idénticas condiciones a aquellas empleadas para la preparación de las muestras BMH-15, BDMC6-15 y BDMC7-15, pero utilizando el ADEO comercial de bajo coste descrito de manera clásica para la síntesis de la estructura BEA, es decir, el hidróxido de tetraetilamonio.⁵¹ El procedimiento de síntesis se ha descrito en el **apartado 3.2.3.3**, obteniéndose la muestra TEA-15. Destacar que el rendimiento de sólido final para esta síntesis es bastante bajo, en torno al 50 %, en línea con los de estudios previos en la literatura.²³⁻²⁴ El comportamiento catalítico y la estabilidad de este material se compararán con los de la muestra BDMC6-15 en próximos puntos de este capítulo.

5.3.2. Propiedades fisicoquímicas de los materiales BEA

Los difractogramas de rayos X en polvo de las zeolitas tipo Beta sintetizadas se recogen en la **Figura 5.3.2**. Todas las muestras presentan picos anchos y de baja intensidad. No obstante, se aprecia que la zeolita obtenida con el ADEO comercial TEA, TEA-15, muestra un patrón de difracción más definido, indicando un mayor grado de cristalinidad.

En la **Figura 5.3.3** se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo para las muestras estudiadas. Estas imágenes confirman la naturaleza nanométrica de los sólidos, tal y como parecían indicar sus patrones de difracción.

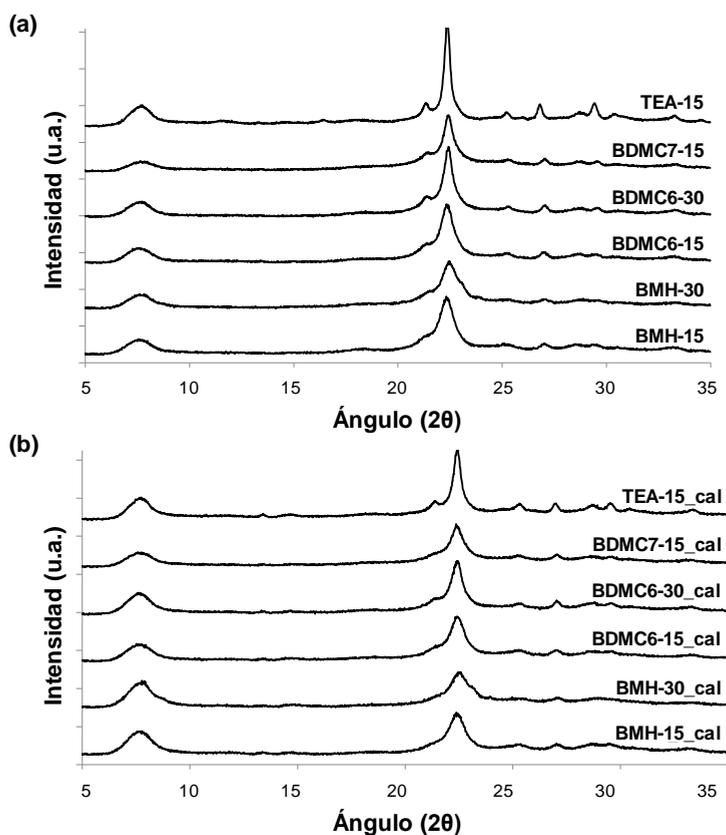


Figura 5.3.2. Difractogramas de rayos X en polvo de las zeolitas Beta recién sintetizadas (a) y tras su calcinación (b)

Para comprobar la homogeneidad y conocer el tamaño medio de los nanocristales, las muestras se han estudiado mediante microscopía electrónica de transmisión de emisión de campo (ver **Figura 5.3.4**). El mayor tamaño de cristal se observa para la nanozeolita TEA-15, con valores en torno a los 40 nm. En cambio, las muestras nanocrystalinas obtenidas utilizando los amonios cíclicos butil-sustituidos como ADEOs presentan tamaños medios de cristal menores, entre 10-20 nm. Pese a que todas las muestras caracterizadas en este apartado son nanocrystalinas, las diferencias de tamaño observadas son especialmente

significativas, y podrían presentar una clara repercusión en sus propiedades catalíticas.

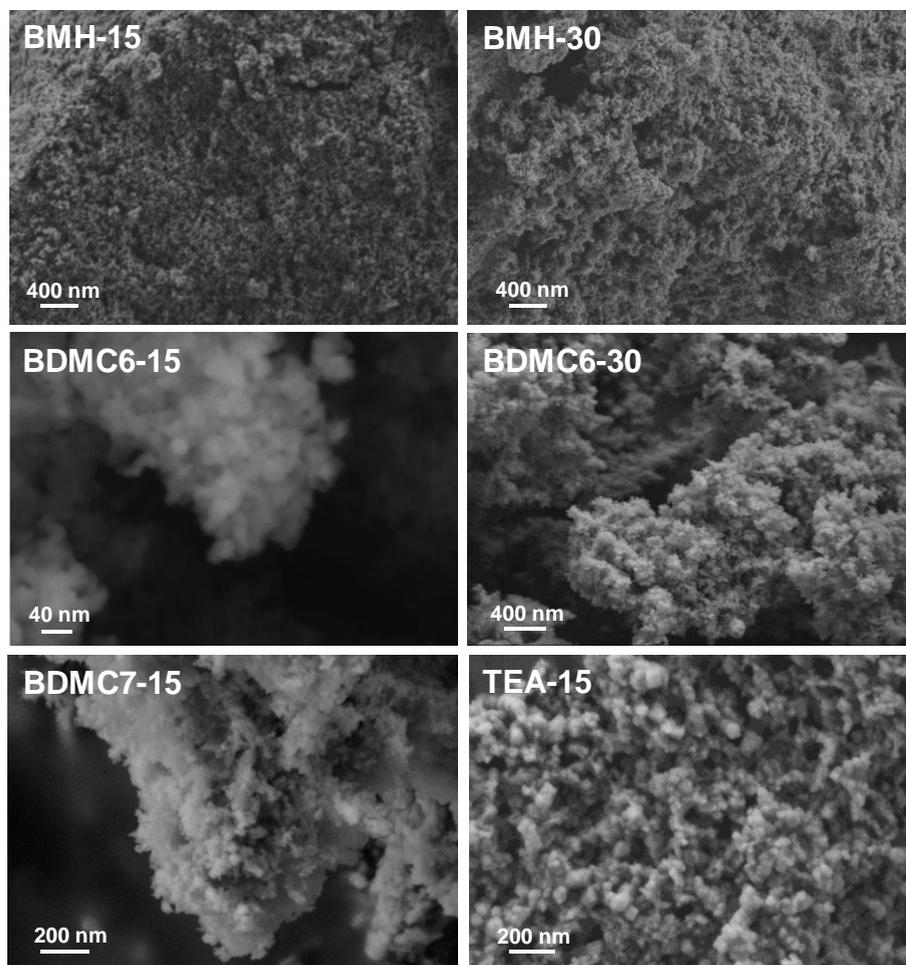


Figura 5.3.3. Imágenes de FE-SEM de los materiales tipo Beta sintetizados

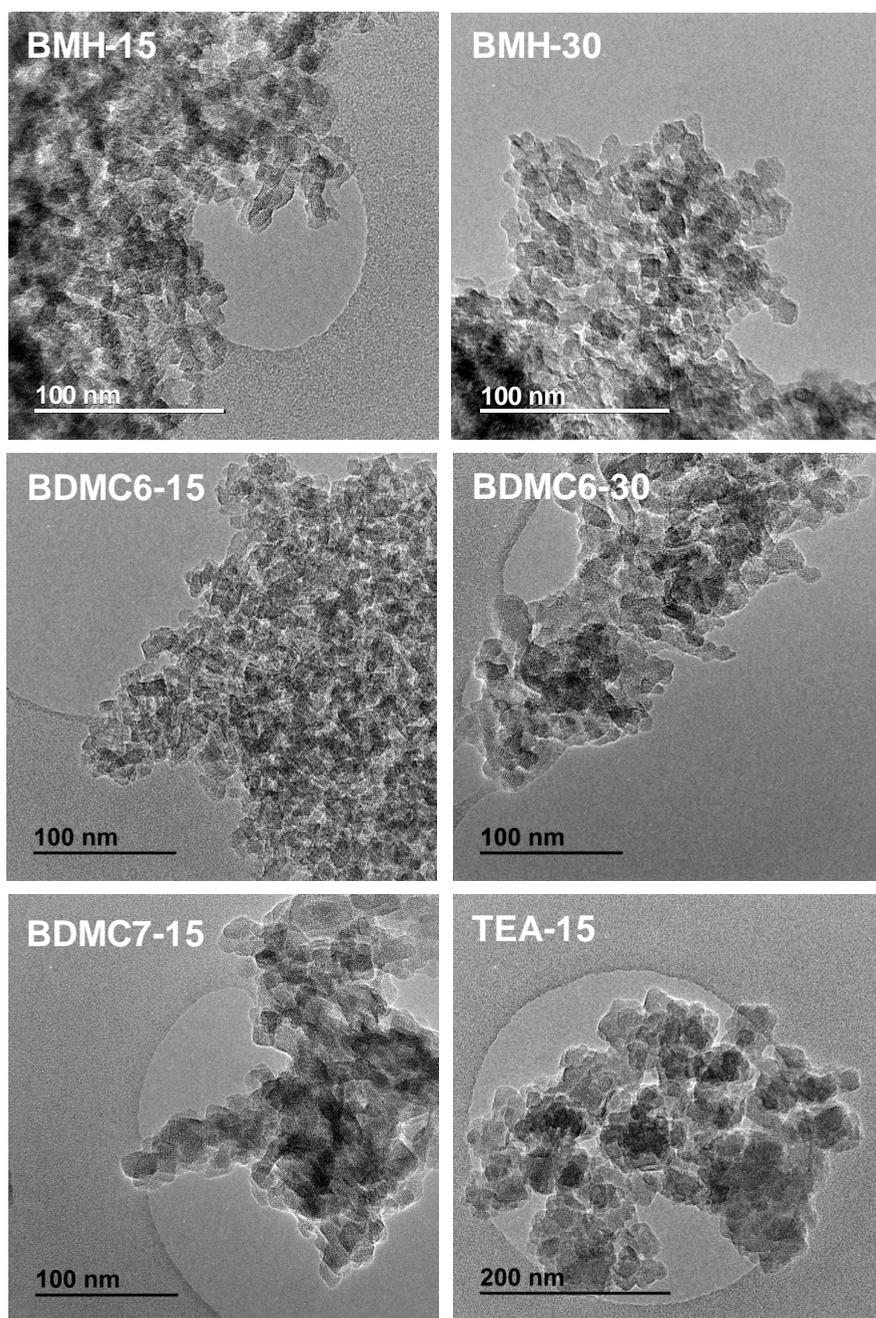


Figura 5.3.4. Imágenes de TEM de los materiales tipo Beta sintetizados

En la **Tabla 5.3.2** se recogen los rendimientos de síntesis, la relación molar Si/Al final, los tamaños medios de cristal y parámetros texturales para las nanozeolitas Beta del presente estudio. Destacan los altos rendimientos de síntesis de las muestras obtenidas con los ADEOs BMH, BDMC6 y BDMC7, con contenidos de aluminio finales similares a los de sus geles de partida. En cambio, la preparación de la nanoBeta utilizando el agente director comercial TEA (TEA-15) presenta un rendimiento mucho más bajo, alrededor de un 50 %. Es importante resaltar que se han descrito previamente en la literatura similares resultados utilizando TEA como ADEO para la síntesis de la zeolita Beta nanocristalina.²³⁻²⁴

Tabla 5.3.2. Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas tipo Beta sintetizadas

Muestra	Si/Al _{ICP}	Rend. (% masa)	Tamaño cristal (nm)	Área BET (m ² ·g ⁻¹)	Área de microporo (m ² ·g ⁻¹)	Área superficial externa (m ² ·g ⁻¹)
BMH-15	15.6	98	10-15	733	399	333
BMH-30	29.9	91	10-15	682	430	252
BDMC6-15	15.6	95	10-15	687	379	303
BDMC6-30	26.2	96	15-20	n.m.	n.m.	n.m.
BDMC7-15	16.9	98	15-20	n.m.	n.m.	n.m.
TEA-15	15.5	53	35-40	531	397	134

n.m. = No medido.

Si se analizan los resultados de área BET y área superficial de estos materiales, recogidos en la **Tabla 5.3.2**, se observa como estos valores están directamente relacionados con el tamaño de cristal determinado por microscopía electrónica. La muestra TEA-15 presenta

unos valores de área BET y área superficial externa altos (531 y 134 m²·g⁻¹ respectivamente, ver **Tabla 5.3.2**), propios del tamaño nanométrico de sus cristales, pero significativamente menores en comparación con el resto de nanozeolitas estudiadas, como se observa en la **Tabla 5.3.2**.

Los materiales nanométricos estudiados se han calcinado a 580°C, para eliminar las moléculas de agente director ocluidas en su interior. Estos tratamientos térmicos a altas temperaturas pueden producir la desaluminización parcial del material, y por ello se ha estudiado la coordinación de las especies de Al en red en determinadas muestras (TEA-15, BDMC6-15, BMH-15 y BMH-30) sin calcinar y calcinadas por espectroscopia de RMN de sólidos para el núcleo ²⁷Al (ver **Figura 5.3.5**). Todas las muestras sin calcinar presentan una única señal centrada entorno a 55 ppm (ver **Figura 5.3.5a**), indicando que todo el aluminio se encuentra incorporado en la red cristalina. Tras la calcinación (ver **Figura 5.3.5b**) se observa una pequeña banda a 0 ppm, correspondiente con un 10 % del aluminio total, que se encontraría en posiciones extrared tras la calcinación de los materiales. Esta banda es casi del 15 % para la muestra BDMC6-15. El porcentaje es mucho menor para la muestra BMH-30 (~ 5 %), como cabía esperar debido a su menor contenido de aluminio (Si/Al = 30, frente a Si/Al ≈ 15 para el resto de muestras analizadas, ver **Tabla 5.3.2**). Se han obtenido similares resultados para otras zeolitas Beta nanocristalinas con relaciones molares de Si/Al comparables.¹⁵

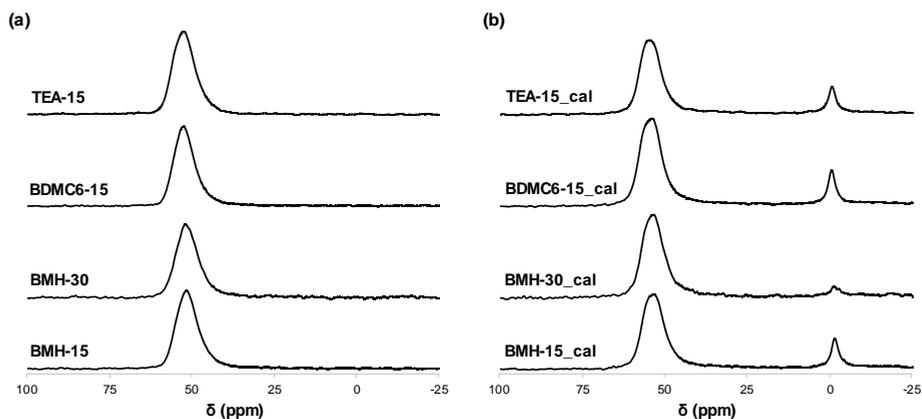


Figura 5.3.5. Espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al para las zeolitas Beta recién sintetizadas (a) y tras su calcinación (b)

Mediante adsorción/desorción de la molécula sonda básica piridina se ha medido la acidez de tipo Brønsted y Lewis de algunas de las muestras nanométricas sintetizadas con los cationes cíclicos butil-sustituídos estudiados (muestras BDMC6-15, BMH-15 y BMH-30) y el comercial TEA (muestra TEA-15) (ver **Tabla 5.3.3**). Se observa que las zeolitas Beta nanocrystalinas sintetizadas con relaciones molares Si/Al \approx 15 presentan similar acidez de tipo Brønsted, mientras que el material preparado con una relación molar Si/Al = 30 muestra una menor acidez Brønsted, como corresponde a su menor contenido de aluminio (ver BMH-30 en **Tabla 5.3.3**). Además, la acidez de tipo Lewis de la muestra BDMC6-15 es considerablemente mayor en comparación con el resto, lo cual podría explicarse por el mayor porcentaje de especies de aluminio extrared, como se había observado de su correspondiente espectro de RMN de ^{27}Al (en **Figura 5.3.5b**).

Tabla 5.3.3. Propiedades ácidas de las zeolitas tipo Beta sintetizadas, medidas a partir de FT-IR por adsorción/desorción de piridina (Temperaturas de desorción (°C) = 150, 250, 350)

Muestra	Acidez Brønsted ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)			Acidez Lewis ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	B150	B250	B350	L150	L250	L350
BMH-15	274	259	176	190	188	173
BMH-30	176	158	119	144	144	137
BDMC6-15	267	220	147	340	330	307
TEA-15	275	238	162	170	167	153

Los resultados de caracterización mostrados en este apartado demuestran el efecto director de los amonios cíclicos butil-sustituídos, BMH, BDMC6 y BDMC7, para la obtención de zeolitas Beta con cristales muy pequeños (~ 15 nm), en comparación con la metodología utilizando el ADEO comercial TEA, que proporciona cristales nanométricos de mayor tamaño (~ 40 nm) y bajos rendimientos de síntesis (aprox. 50 %).

5.3.3. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales BEA nanocristalinos en la síntesis de cumeno

La síntesis selectiva de cumeno por propilación de benceno es una reacción petroquímica de relevancia, ya que el cumeno es precursor químico de productos de gran interés, como son el fenol y la acetona.⁵² Los catalizadores industriales para la alquilación de benceno con propileno en fase líquida se basan en zeolitas de poro medio o grande, como las zeolitas de tipo MWW o Beta.^{3, 52} Uno de los principales problemas en dicha catálisis es la desactivación del catalizador por una excesiva oligomerización de olefinas o la formación de múltiples productos alquilados, de manera que la búsqueda de materiales

nanocristalinos activos es una de las principales estrategias para mejorar la estabilidad del catalizador.^{15, 38}

Entre las diferentes zeolitas nanocristalinas Beta sintetizadas utilizando los ADEOs butil-sustituidos mostrados en la **Figura 5.3.1**, se ha seleccionado la muestra BDMC6-15 para evaluar sus propiedades catalíticas en la reacción de alquilación de benceno en comparación con la nanozeolita obtenida utilizando el agente director comercial, TEA-15. De las tres moléculas analizadas como agentes directores de estructura, la molécula de N-butil-N,N-dimetilciclohexilamonio (BDMC6, ver **Figura 5.3.1**) puede sintetizarse fácilmente a partir de moléculas de coste asequible derivadas de la ciclohexilamina. Por lo tanto, la elección de la muestra BDMC6-15, obtenida a partir de este ADEO, se ha realizado considerando los costes asociados a la preparación de la molécula orgánica, lo cual supondría importantes ventajas para la posible implementación a nivel industrial de la metodología de síntesis de nanozeolitas propuesta en este capítulo.

Las condiciones de reacción para la alquilación de benceno se han descrito en el **apartado 3.4.2**. Las zeolitas BDMC6-15 y TEA-15 son materiales nanocristalinos con tamaños de cristal especialmente pequeños (10-15 nm y 35-40 nm, respectivamente) y contenidos de aluminio comparables ($\text{Si/Al} = 15.6$ y 15.5 , respectivamente), de acuerdo con los valores mostrados en la **Tabla 5.3.2**. Cuando el comportamiento catalítico de ambos materiales se evalúa en la reacción de síntesis de cumeno (ver **Figura 5.3.6**), se observa como la nanozeolita BDMC6-15 presenta una conversión de propileno mayor en comparación con la muestra TEA-15. Además, la pérdida de actividad del catalizador BDMC6-15 es menor en comparación con la del TEA-15 (ver **Figura**

5.3.6). Este hecho, considerando que ambas zeolitas presentan una acidez de tipo Brønsted similar (mostrada en la **Tabla 5.3.3**), puede atribuirse a la disminución del tamaño de cristal en la escala nanométrica.

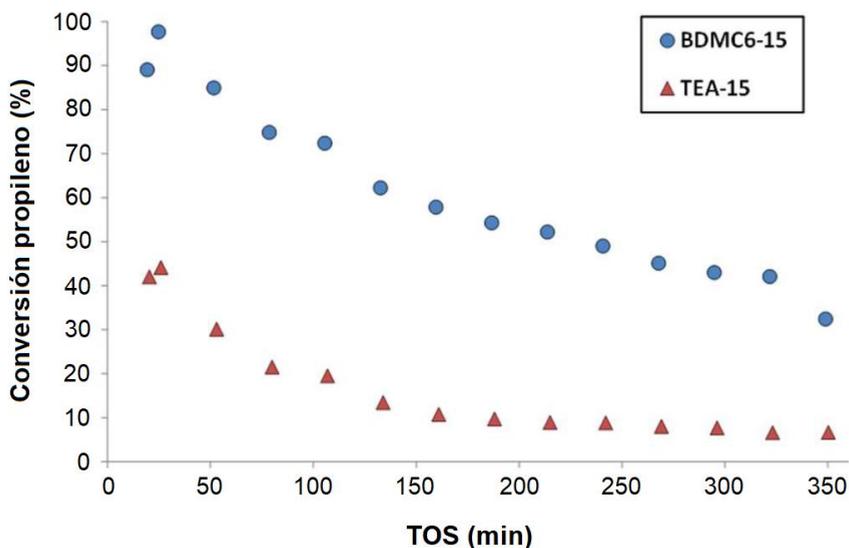


Figura 5.3.6. Conversión de propileno frente al tiempo (TOS = Time on stream) utilizando los materiales BDMC6-15 y TEA-15 como catalizadores (condiciones de reacción: T = 125°C, P = 3.5 MPa, WHSV = 25 h⁻¹)

Por otro lado, el material BDMC6-15 no solo muestra una desactivación más lenta que la zeolita Beta nanométrica TEA-15, sino también un rendimiento hacia el producto deseado, cumeno, considerablemente mayor (ver **Figura 5.3.7a**). Del análisis de las mezclas de reacción se observa la formación de otros dos productos, como son las especies di- y tri-isopropilbenceno, subproductos generados por una alquilación excesiva del benceno de partida (ver **Figura 5.3.7b** y **Figura 5.3.7c**).

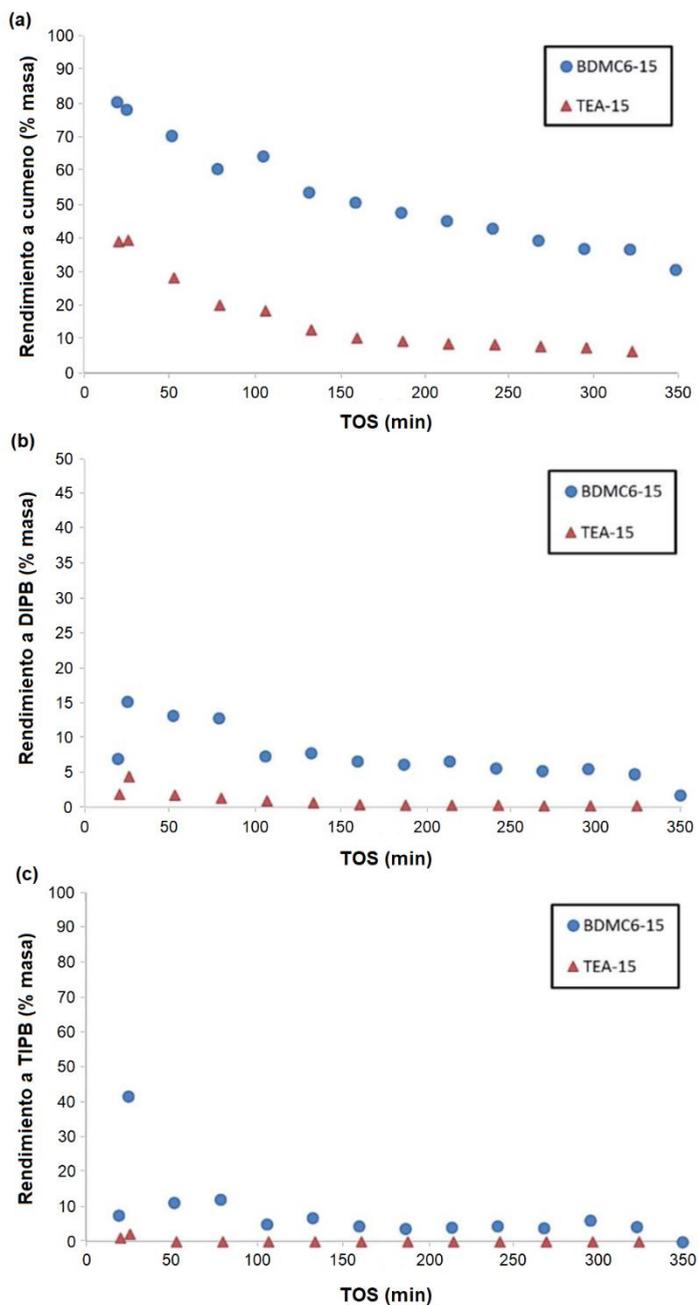


Figura 5.3.7. Selectividad a cumeno (a), di-isopropilbenceno (b) y tri-isopropilbenceno frente al tiempo (TOS = Time on stream) utilizando los materiales BDMC6-15 y TEA-15 como catalizadores (condiciones de reacción: T = 125°C, P = 3.5 MPa, WHSV = 25 h⁻¹)

Tal y como se observa, la zeolita sintetizada utilizando el agente director BDMC6 muestra una mayor selectividad hacia los compuestos polialquilados. De acuerdo con la caracterización de las muestras, el mayor comportamiento catalítico para el catalizador BDMC6-15 debe atribuirse principalmente a su menor tamaño de cristal, lo cual aumentaría las velocidades de difusión molecular del reactivo y el conjunto de productos. Es importante destacar que la selectividad a n-propilbenceno, es inferior al 1 % para ambos catalizadores de tipo Beta.

5.3.4. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales BEA nanocristalinos en la oligomerización de 1-penteno

La oligomerización de olefinas de bajo peso molecular es un procedimiento sintético con importantes implicaciones medioambientales, puesto que permite la obtención de combustibles sintéticos, como las gasolinas y el diésel, libres de sulfuro y compuestos aromáticos.⁵³ Se han descrito diferentes tipos de estructuras zeolíticas para su aplicación como catalizadores en dicho proceso, siendo la principal limitación su rápida desactivación por subprocesos de oligomerización excesiva.⁵⁴ Este problema se observa sobre todo cuando se utilizan zeolitas de poro grande tridireccionales, como la zeolita Beta, ya que este tipo de estructura zeolítica favorece la síntesis de productos de alto peso molecular altamente ramificados.⁵⁵

Se ha evaluado la actividad catalítica de las muestras TEA-15 y BDMC6-15 para la reacción de oligomerización de 1-penteno en fase líquida. Las condiciones experimentales se han descrito en el **apartado 3.4.3** de este trabajo, llevándose a cabo la reacción a dos velocidades espaciales diferentes ($WHSV = 14.3$ y 25 h^{-1}). Los catalizadores

nanocrystalinos estudiados son los mismos que aquellos empleados para la reacción de síntesis de cumeno.

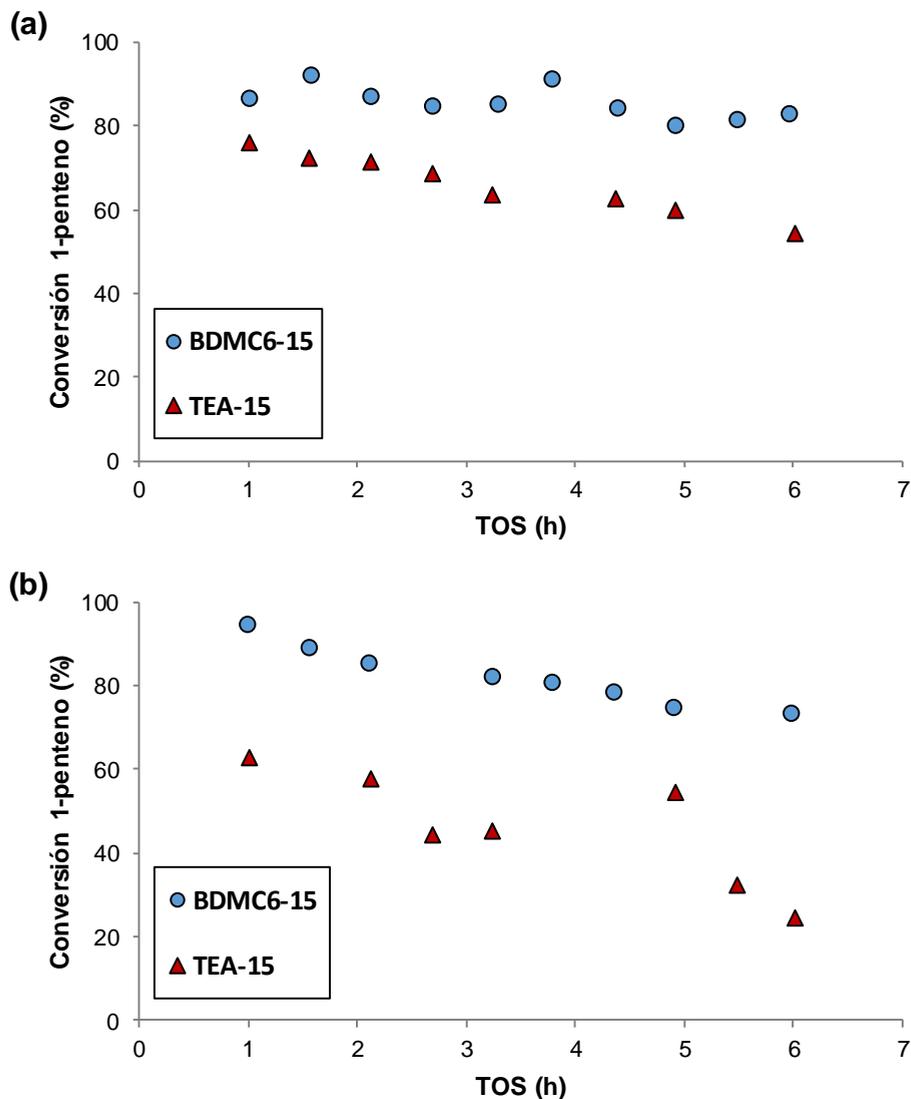


Figura 5.3.8. Conversión de 1-penteno frente al tiempo (TOS = Time on stream) utilizando los materiales BDMC6-15 y TEA-15 como catalizadores (condiciones de reacción: T = 200°C, P = 4.0 MPa, WHSV = 14.3 h⁻¹ (a) y 25 h⁻¹ (b))

Las gráficas de conversión del reactivo 1-penteno frente al tiempo de reacción para ambos catalizadores se muestran en la **Figura 5.3.8**. Para una velocidad espacial de 14.3 h^{-1} (ver **Figura 5.3.8a**) se observa un mejor comportamiento catalítico del material BDMC6-15 en comparación con el TEA-15, lo cual es más evidente cuando se incrementa la WHSV a 25 h^{-1} (ver **Figura 5.3.8b**). Teniendo en cuenta que ambos catalizadores presentan un contenido de aluminio y una acidez de tipo Brønsted similar ($\text{Si/Al} \approx 15$, ver **Tablas 5.3.2 y 5.3.3**), estas diferencias de actividad deben ser consecuencia de la disminución del tamaño de cristal (10-15 nm y 35-40 nm para las muestras BDMC6-15 y TEA-15, respectivamente).

En las **Figuras 5.3.9 y 5.3.10** se muestran las distribuciones de los productos obtenidos para ambas muestras a diferentes velocidades espaciales, 14.3 h^{-1} y 25 h^{-1} , respectivamente. Cuando las nanozeolitas Beta se comparan a la menor velocidad espacial (ver **Figura 5.3.9**), la muestra BDMC6-15 presenta mayor selectividad a diésel frente a naftas en comparación a la zeolita nanocristalina TEA-15. Este hecho podría atribuirse al menor tamaño de cristal del material sintetizado a partir del ADEO BDMC6, lo que favorecería la egresión de los oligómeros de mayor tamaño del interior de la zeolita al reducirse la longitud de los caminos difusionales. Para una velocidad espacial superior (ver **Figura 5.3.10**), la selectividad a diésel decrece para ambos catalizadores, como consecuencia del menor número de etapas de oligomerización.⁵⁶ Pese a ello, la zeolita Beta de menor tamaño, BDMC6-15, sigue siendo más selectiva hacia productos de tipo diésel que la zeolita preparada utilizando el agente director comercial TEA.

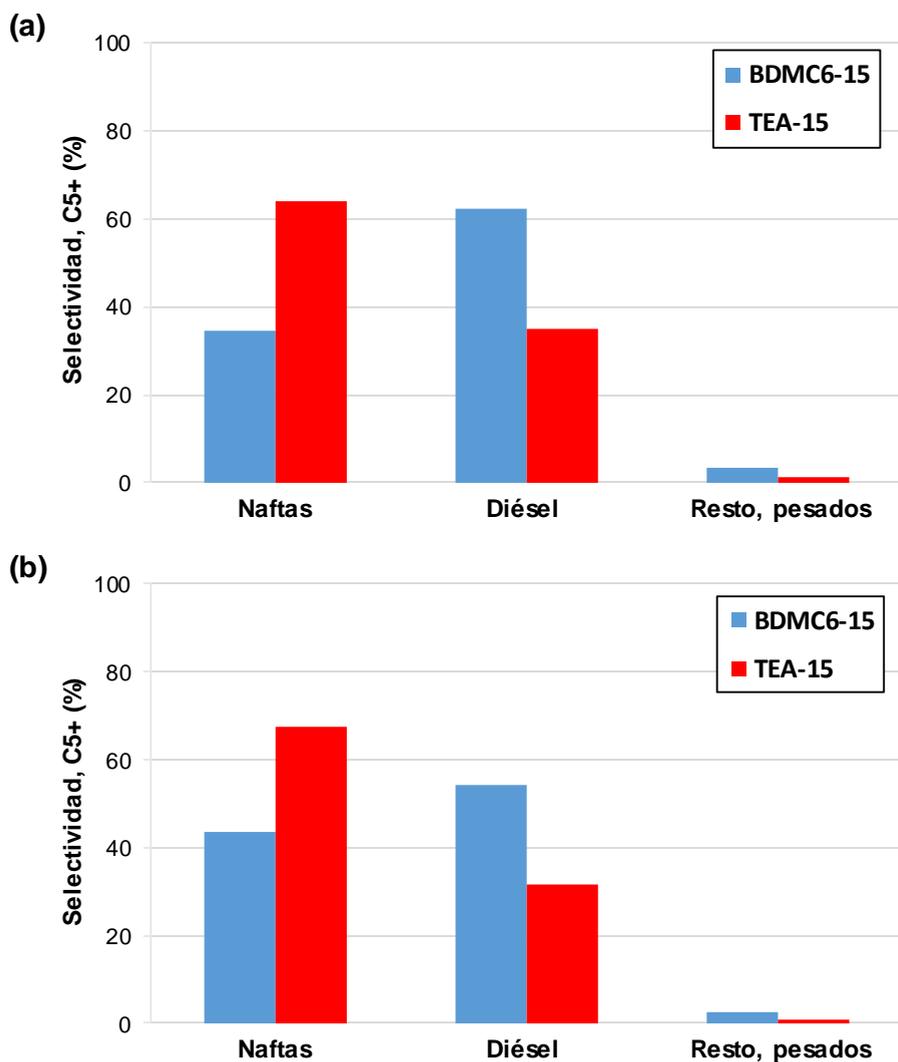


Figura 5.3.9. Selectividades a las fracciones líquidas C5(+) para los catalizadores BDMC6-15 y TEA-15, con un TOS (Time on stream) entre 0-3 h (a) y entre 3-6 h (b) (condiciones de reacción: T = 200°C, P = 4.0 MPa, WHSV = 14.3 h⁻¹)

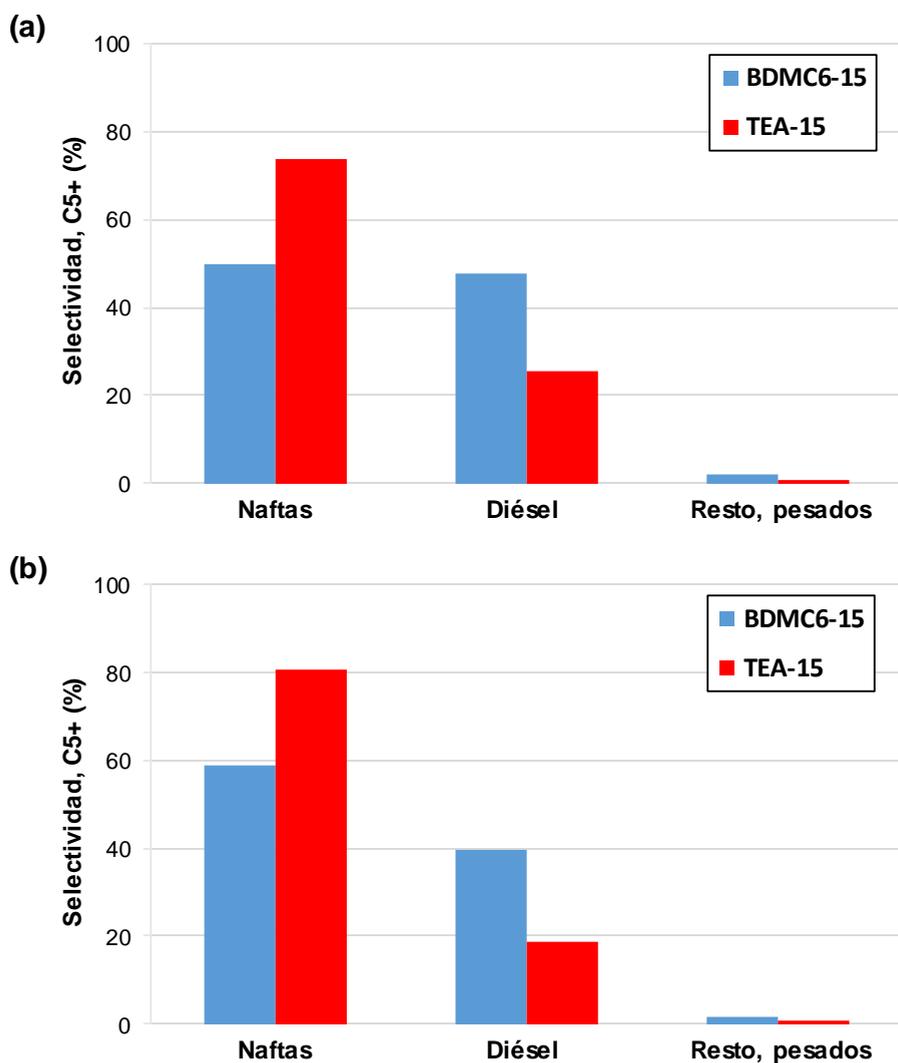


Figura 5.3.10. Selectividades a las fracciones líquidas C5(+) para los catalizadores BDMC6-15 y TEA-15, con un TOS (Time on stream) entre 0-3 h (a) y entre 3-6 h (b) (condiciones de reacción: T = 200°C, P = 4.0 MPa, WHSV = 25 h⁻¹)

Por lo tanto, la metodología de preparación de nanozeolitas con estructura Beta propuesta parece ser efectiva para la obtención de catalizadores activos en reacciones con limitaciones de tipo difusional, como la síntesis de cumeno o la oligomerización de olefinas de bajo peso molecular. Los ADEOs butil-sustituídos permiten dirigir la síntesis hacia zeolitas de poro grande con pequeños tamaños de cristal, y su estructura sencilla hace más atractivo el método para su posible implementación a nivel industrial.

5.4. Zeolita MCM-22 (MWW) en su forma nanocristalina

En este apartado se describe la síntesis de la zeolita MCM-22 (estructura MWW) en su forma nanocristalina, a partir de la mezcla del agente director clásico, hexametenimina (HMI), con su análogo alquil-sustituído, N-butil-N-metilazepanio (BMH). El material obtenido ha sido comparado con la zeolita MCM-22 sintetizada en condiciones clásicas. El estudio de sus propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica en la reacción de síntesis de cumeno se recoge en los siguientes puntos.

5.4.1. Síntesis de la zeolita MCM-22 utilizando BMH y HMI como ADEOs

A lo largo de este capítulo se han descrito nuevos ADEOs monocatiónicos, que han permitido la síntesis de nanozeolitas de estructura ZSM-5 y Beta con buenos rendimientos de síntesis y una composición química bien controlada.

A continuación, se propone la combinación de estos amonios monocatiónicos cíclicos butil-sustituídos (ver **Figura 5.1.2** en el primer

apartado) con ADEOs clásicos, especialmente cuando la parte cíclica directora es similar en ambos compuestos. Este sería el caso en la preparación de la zeolita MCM-22 (estructura MWW), donde la molécula orgánica directora típica es la hexametileneimina (HMI, representada en la **Figura 5.4.1**). El amonio monocatónico BMH se sintetiza a partir de dicha molécula HMI, alquilándola con un sustituyente de naturaleza butílica (ver **Figura 5.4.1**). El catión BMH utilizado como único ADEO en las condiciones de síntesis propuestas en el **apartado 5.2.1** permite la obtención de nanozeolitas de poro grande (estructura BEA), pero en determinadas relaciones de síntesis conduce a mezclas de zeolitas de tipo ZSM-5 (poro medio) y Beta (poro grande). Por lo tanto, considerando que el material MCM-22 se caracteriza por presentar poros de tamaño medio que conectan grandes cavidades, sería interesante probar la sinergia del efecto director de ambas especies, con el fin de disminuir el tamaño final del cristal. En este sentido, *Rimer et al.*⁵⁷⁻⁵⁸ han descrito diversas metodologías de preparación de zeolitas con control de sus propiedades texturales. En estas investigaciones se muestra el uso de pequeñas proporciones de moléculas orgánicas bifuncionales de naturaleza polar-apolar en los geles de síntesis, las cuales según su forma y tamaño son capaces de actuar como modificadores orgánicos del crecimiento cristalino en determinadas direcciones espaciales de la estructura zeolítica.

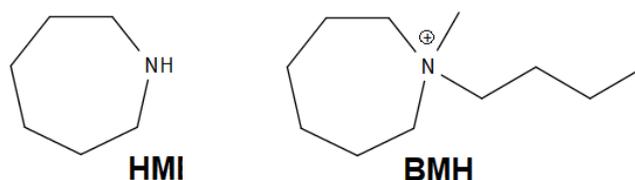


Figura 5.4.1. Agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) utilizados para la síntesis de las zeolitas con estructura MCM-22

En la **Tabla 5.4.1** se recogen las condiciones de síntesis propuestas para la síntesis de la zeolita MCM-22. Las relaciones molares consideradas son análogas a las condiciones clásicas para la obtención de una zeolita MCM-22 convencional,⁵⁹ en lo que se refiere a alcalinidad, cantidad de iones sodio, concentración final del gel y temperatura de cristalización. Sin embargo, se han probado diferentes porcentajes de sustitución del ADEO HMI por el catión BMH (20, 40, 60 y 80 %) para una relación molar típica de Si/Al = 12.

Tabla 5.4.1. *Diseño de experimentos para la síntesis de la zeolita MCM-22 nanocristalina utilizando como ADEOs mezclas de las moléculas HMI y BMH*

Variables	Valores
HMI / Si	0.4 - 0.1
BMH / Si	0.1 - 0.4
Si / Al	12
NaOH / Si	0.3
H ₂ O / Si	45
Temperatura	150 °C
Tiempo	7 - 10 días

El análisis de los sólidos resultantes mostró que cuando la molécula orgánica HMI es el agente director mayoritario, siempre se observa como única fase cristalina la estructura MWW. Sin embargo, para las relaciones HMI / Si = 0.1 y 0.2 se obtienen mezclas semiamorfas de zeolita Beta con alguna impureza de MCM-22, debido a que impera el efecto director de la molécula BMH. Para el gel con las relaciones molares HMI / Si = 0.3 y BMH / Si = 0.2, no se obtiene una cristalización efectiva de la mezcla precursora, posiblemente porque el contenido de ambos

ADEOs es insuficiente para que ejerzan su efecto director. La composición molar efectiva que conduce a la cristalización de la zeolita MCM-22 con un menor tamaño de cristal, tal y como se mostrará en la caracterización del **apartado 5.4.2**, correspondería a las relaciones molares HMI / Si = 0.4 y BMH / Si = 0.1, es decir, cuando un 20 % de la molécula de HMI es sustituida por su análogo butil-sustituido, BMH. En estas condiciones se ha sintetizado la muestra MCM-22(n), cuya preparación ha sido descrita con más detalle en el **apartado 3.2.3.4**.

El material nanocristalino obtenido de la combinación de los ADEOs HMI y BMH se ha comparado con una muestra de MCM-22 obtenida bajo las condiciones de síntesis típicas descritas en la literatura,⁵⁹ tal y como se recoge en el **apartado 3.2.3.4**. El material resultante, la muestra denominada como MCM-22, se obtiene utilizando únicamente el ADEO comercial HMI en una relación HMI / Si = 0.5. En los siguientes apartados se procederá a mostrar la caracterización y la evaluación catalítica en la reacción de síntesis de cumeno de ambas muestras, MCM-22(n) y MCM-22.

5.4.2. Propiedades fisicoquímicas de los materiales MWW

En la **Figura 5.4.2** se recogen los difractogramas de rayos X en polvo de las muestras MCM-22(n) y MCM-22, sin calcinar (**Figura 5.4.2a**) y calcinadas a 580°C (**Figura 5.4.2b**). Estos patrones presentan los picos de difracción propios de la estructura MWW, y las intensidades correspondientes a zeolitas de tipo MCM-22. Se observa una clara disminución de la altura y una mayor anchura de picos para la muestra MCM-22(n) en comparación con la MCM-22, lo que podría indicar diferencias de morfología y tamaño en su respectiva cristalinidad.

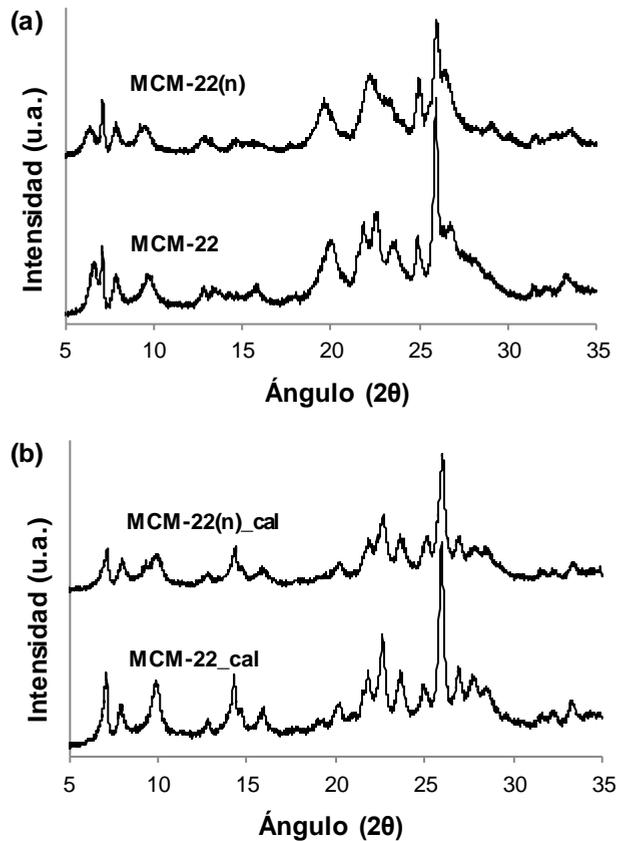


Figura 5.4.2. Difractogramas de rayos X en polvo de las muestras con estructura MCM-22 recién sintetizadas (a) y tras su calcinación (b)

Para comprobarlo, las muestras MCM-22(n) y MCM-22 se han estudiado mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión con emisión de campo. En la **Figura 5.4.3** se recopilan las imágenes FESEM seleccionadas. Estas imágenes muestran que ambas zeolitas presentan una morfología de cristal muy similar, con forma laminar aplanada típica de las estructuras de tipo MWW. Sin embargo, las imágenes de la zeolita MCM-22(n) evidencian una notable reducción en el tamaño de los cristales (< 100 nm) en comparación a la muestra

convencional. Para confirmar el tamaño de los nanocristales con mayor precisión, se ha recurrido a la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las imágenes de TEM tanto de la muestra convencional, MCM-22, como de la nanocristalina, MCM-22(n), se recogen en las **Figuras 5.4.4, 5.4.5, y 5.4.6**. Estas imágenes confirman que el diámetro promedio de partícula para el material MCM-22(n) es significativamente menor (por debajo de 60 nm, ver **Figura 5.4.4b**) en comparación con la muestra MCM-22 (~ 200-250 nm, ver **Figura 5.4.4a**). No obstante, no se aprecian diferencias en el grosor de sus láminas cristalinas, siendo similar en ambos casos, tal y como se atisba en las **Figuras 5.4.5, y 5.4.6**.

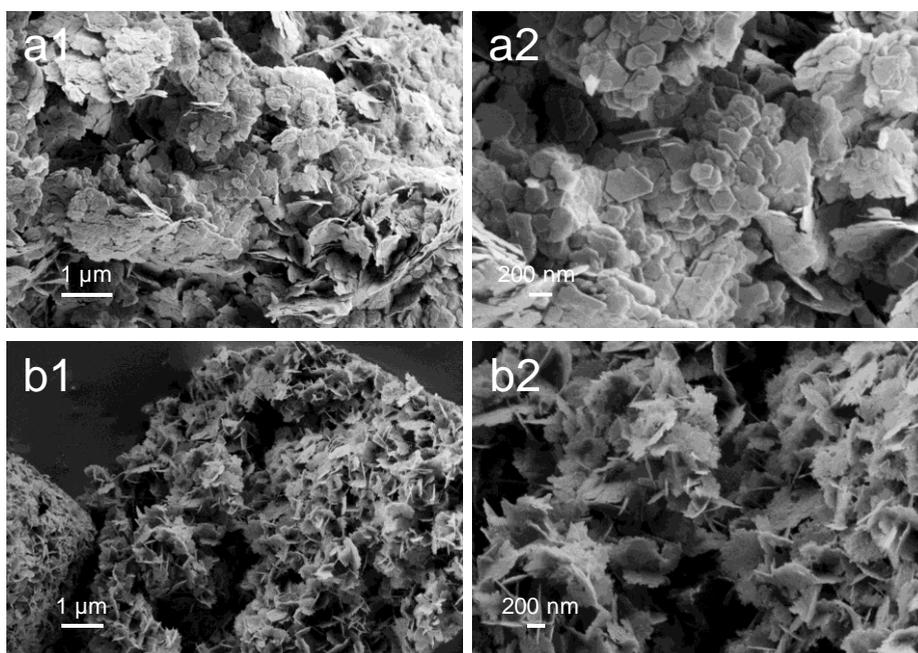


Figura 5.4.3. Imágenes de FE-SEM de los materiales tipo MCM-22 sintetizados, en su forma convencional (a) y nanocristalina (b)

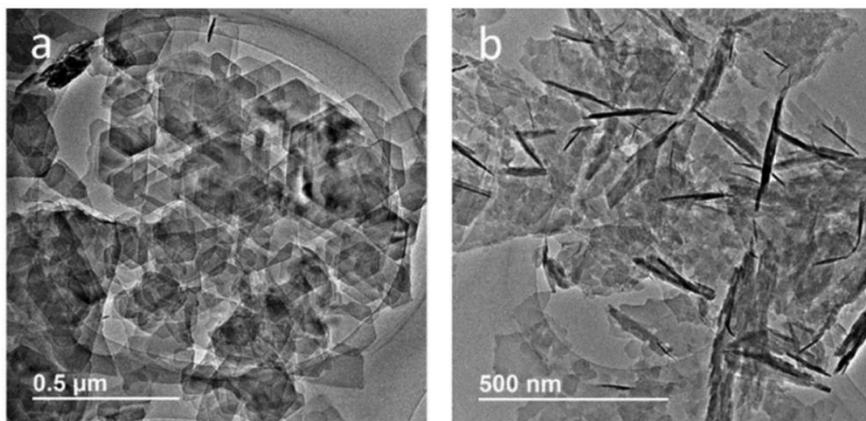


Figura 5.4.4. Imágenes de TEM de los materiales tipo MCM-22 sintetizados, en su forma convencional (a) y nanocrystalina (b)

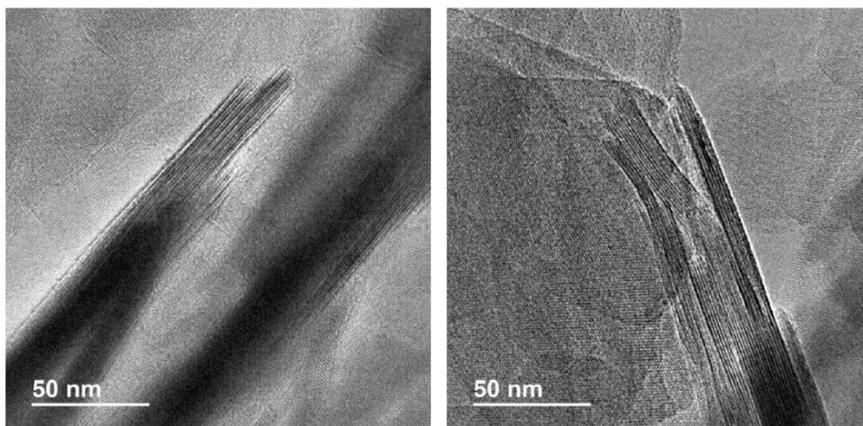


Figura 5.4.5. Imágenes de TEM en detalle de la zeolita MCM-22 obtenida mediante la síntesis convencional (muestra MCM-22)

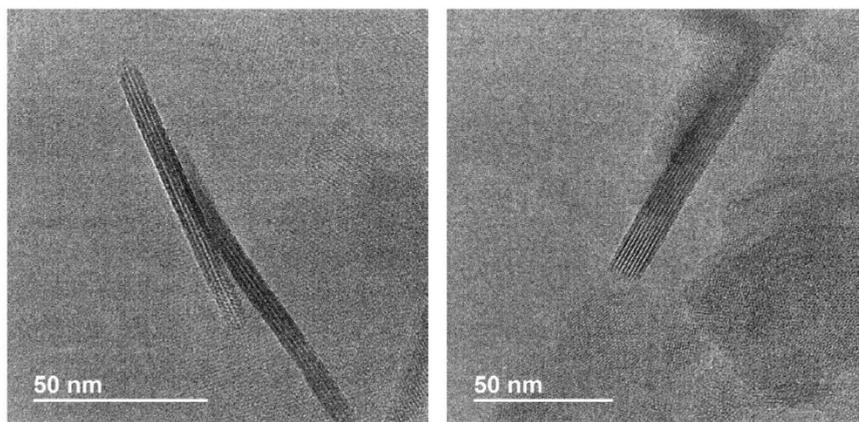


Figura 5.4.6. Imágenes de TEM en detalle de la zeolita nanocristalina MCM-22 sintetizada (muestra MCM-22(n))

La principal observación extraída del análisis mediante microscopía electrónica de las muestras, especialmente de las imágenes de TEM, explicaría la función que parece desarrollar el catión BMH durante la síntesis. Se observa que el uso de esta especie como co-ADEO no afecta al crecimiento cristalino a lo largo del eje cristalográfico c , pues el número de láminas o capas MWW para ambas muestras es análogo (ver **Figuras 5.4.5** y **5.4.6**). No obstante, este crecimiento sí se ve afectado en el plano a - b , tal y como se observa de la reducción de los cristales aplanados hexagonales (ver **Figuras 5.4.4a**) desde los 250 nm de la zeolita convencional MCM-22 hasta la nanométrica, con tamaños medios de 60 nm (ver **Figuras 5.4.4b**). Esta morfología final de los cristales permitiría exponer un mayor número de poros de entrada al canal circular de poro medio, disminuyendo los posibles caminos difusionales de los dos canales de la estructura MWW. Por lo tanto, el catión BMH añadido en pequeñas cantidades en el gel de síntesis, actuaría como un modificador del crecimiento cristalino, de una manera

parecida a la descrita en la bibliografía por otros investigadores.⁵⁷⁻⁵⁸ La actuación de este tipo de moléculas alquil-sustituidas con cabezas polares parece residir en interacciones directas con los prenúcleos durante el proceso de formación del material, influyendo en la relación de aspecto de los cristales finales (diámetro/anchura). Esta metodología de síntesis directa sería complementaria a otras descritas recientemente para este tipo de materiales MWW, en las cuales la reducción del tamaño de cristal se consigue únicamente a lo largo del eje cristalográfico *c*.^{38, 41}

Continuando con la caracterización, el contenido final de aluminio, los tamaños medios de cristal y las propiedades texturales de los materiales se recogen en la **Tabla 5.4.2**. Las relaciones Si/Al medidas por ICP-AES son próximas a 11 para ambas muestras. Los rendimientos de síntesis de ambos materiales son buenos (>90 %), lo cual explica que el contenido de aluminio en el sólido final sea similar al introducido durante sus respectivas síntesis. Por otro lado, la muestra MCM-22(n) presenta una mayor área BET y mayor área superficial que la MCM-22 convencional (483 y 124 m²·g⁻¹ frente a 457 y 84 m²·g⁻¹, respectivamente, ver **Tabla 5.4.2**), como consecuencia de la disminución del tamaño de cristal.

Tabla 5.4.2. Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas tipo MCM-22 sintetizadas

Muestra	Si/Al _{ICP}	Tamaño cristal (μm)	Área BET (m ² ·g ⁻¹)	Área de microporo (m ² ·g ⁻¹)	Área superficial externa (m ² ·g ⁻¹)
MCM-22	10.6	~200	457	374	84
MCM-22(n)	11.1	50-60	483	358	124

Mediante espectroscopia de RMN de sólidos de ^{27}Al se estudia la coordinación de los átomos de aluminio. En la **Figura 5.4.7** se recogen los espectros obtenidos para las muestras calcinadas a 580°C . Estos tratamientos térmicos permiten la eliminación del agente director ocluido en los poros y cavidades de la zeolita, para su posterior caracterización o utilización como catalizador heterogéneo. En los espectros de ambas muestras se observa una banda principal centrada a ~ 55 ppm, correspondiente al aluminio tetraédricamente coordinado en la red cristalina. No obstante, también aparece una banda centrada a ~ 0 ppm, correspondiente a las especies de aluminio con coordinación octaédrica (ver **Figura 5.4.7**). La cuantificación de este aluminio extrared arroja valores en torno al 20 % del aluminio total para los dos materiales, característica común para este tipo de estructuras zeolíticas.^{38, 41}

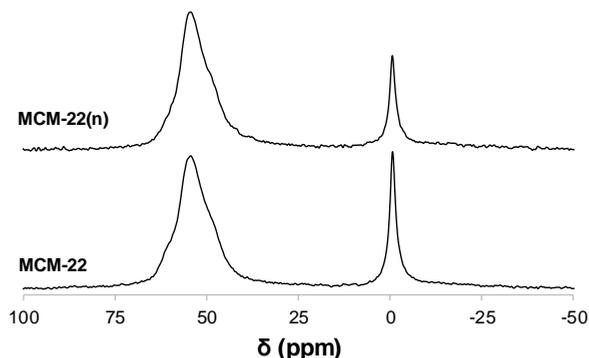


Figura 5.4.7. Espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al para las zeolitas MCM-22 en su forma ácida

Los materiales del tipo MWW suelen emplearse como catalizadores en reacciones industriales que requieren fundamentalmente de sitios ácidos en la superficie externa,^{5, 12, 37, 40} como por ejemplo la reacción de síntesis de cumeno que se estudiará en el

siguiente punto. De acuerdo con esto, se ha llevado a cabo la evaluación de la accesibilidad y la fuerza ácida de los sitios activos para las muestras MCM-22(n) y MCM-22 por espectroscopia FT-IR, mediante la adsorción de las moléculas sonda de piridina y di-terbutilpiridina (DTBP), y su posterior desorción a diferentes temperaturas.^{47, 60} En la **Figura 5.4.8a**, puede observarse que la intensidad de las bandas de IR a 1545 cm^{-1} , correspondientes a los iones piridinio interaccionando con los sitios ácidos de tipo Brønsted de la zeolita, es análoga para ambos materiales MWW tras el tratamiento de desorción a 150°C . Esto sugiere que las dos muestras analizadas presentan una cantidad similar de sitios ácidos accesibles a la piridina (ver B150, B250 y B350 en **Tabla 5.4.3**). Sin embargo, cuando se adsorbe una molécula sonda de mayor tamaño, como la DTBP, la intensidad de la banda a 3360 cm^{-1} asociada con las especies DTBP protonadas es notablemente mayor para la zeolita nanométrica MCM-22(n) en comparación con la zeolita convencional MCM-22 (ver **Figura 5.4.8b** y B150' en **Tabla 5.4.3**). Este tipo de molécula sonda no puede introducirse en el interior de los poros y cavidades del tipo de estructura zeolítica estudiada, y por lo tanto nos proporcionará información únicamente de los sitios ácidos de tipo Brønsted presentes en la superficie externa, como por ejemplo las copas externas. Si se relacionan los sitios ácidos tras el proceso de desorción a 150°C , se puede calcular un factor de accesibilidad del material (FA, ver **Tabla 5.4.3**). El resultado de FA para la muestra MCM-22(n) es apreciablemente mayor que el obtenido para la zeolita convencional MCM-22. Estos resultados indican que la zeolita nanocristalina MWW presenta una cantidad mayor de sitios ácidos accesibles a las moléculas de mayor tamaño DTBP, debido a su mayor área externa superficial (ver **Tabla 5.4.3**). Las implicaciones catalíticas de estas diferencias para

ambos materiales MWW deberían tener un impacto claro en reacciones donde estén descritos problemas de tipo difusional tanto para reactivos como para productos, como la reacción de síntesis de cumeno.^{38, 44}

Tabla 5.4.3. Propiedades ácidas de las zeolitas tipo MCM-22 medidas a partir de FT-IR por adsorción/desorción de moléculas sonda básicas (piridina y di-terbutilpiridina)

Muestra	Acidez Brønsted ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)			Acidez Lewis ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)		Acidez – DTBP ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Factor de accesibilidad (FA)
	B150	B250	B350	L150	L250	B150'	B150' / B150
MCM-22	364	342	259	77	61	101	0.28
MCM-22(n)	308	296	234	105	83	126	0.41

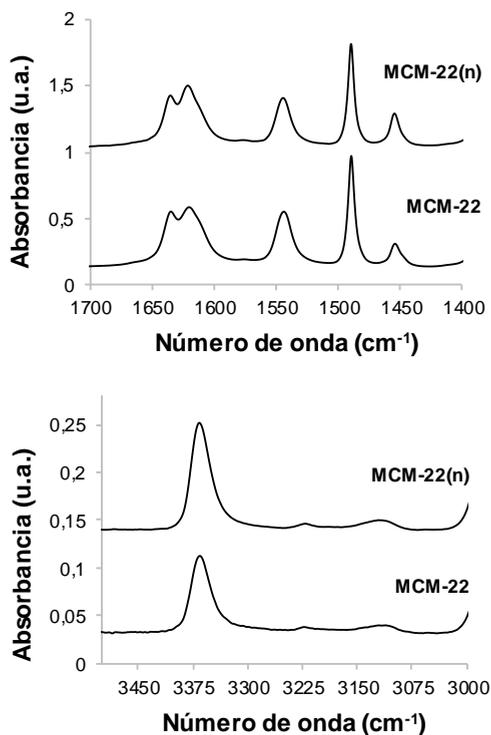


Figura 5.4.8. Espectro FT-IR tras la adsorción de piridina (a) y di-terbutilpiridina (b) para las zeolitas tipo MCM-22 sintetizadas

5.4.3. Evaluación de la actividad catalítica del material MWW nanocristalino en la síntesis de cumeno

La evaluación de las propiedades catalíticas de las muestras MCM-22(n) y MCM-22 ha sido analizada en la reacción de alquilación de benceno con propileno para la obtención de cumeno.⁵² Como ya se indicó en el **apartado 5.3.3** de este capítulo, las zeolitas de tipo MWW son catalizadores empleados a nivel industrial para dicho proceso.^{3, 52} La capacidad de reducir el tamaño de cristal permitiría disminuir la difusión de los reactivos y productos implicados en la síntesis de cumeno, evitando la formación de reacciones secundarias que favorezcan la desactivación del catalizador por oclusión de sus cavidades internas.

En la **Figura 5.4.9** se muestra la conversión de propileno frente al tiempo de reacción (TOS, *time on stream*) para ambas muestras de MCM-22. Las condiciones experimentales se han descrito en el **apartado 3.4.2**. Se observa que la zeolita MCM-22(n) nanocristalina presenta un incremento considerable en la conversión de propileno en comparación con la zeolita MCM-22 convencional, con una débil desactivación a medida que transcurre la reacción (ver **Figura 5.4.9**). Además, el rendimiento a cumeno es considerablemente mayor en el caso del catalizador nanocristalino (ver **Figura 5.4.10a**).

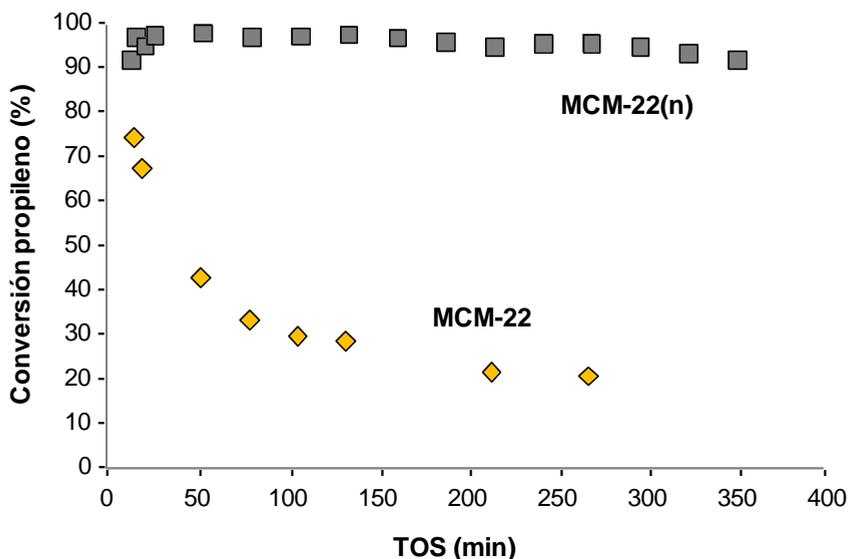


Figura 5.4.9. Conversión de propileno frente al tiempo (TOS = Time on stream) utilizando los materiales MCM-22 y MCM-22(n) como catalizadores (condiciones de reacción: T = 125°C, P = 3.5 MPa, WHSV = 100 h⁻¹)

Estas mejoras catalíticas observadas para la zeolita MCM-22(n) en comparación con la zeolita convencional MCM-22 podrían atribuirse a la naturaleza nanocristalina de la primera, considerando que el contenido de aluminio y la acidez de tipo Brønsted son semejantes para ambas muestras (ver **Tablas 5.4.2** y **5.4.3**). Por otro lado, de la **Figura 5.4.10b** se extrae que la selectividad al subproducto de reacción diisopropilbenceno es también mayor al utilizar una nanozeolita MWW. Estos resultados son lógicos, puesto que la mayor superficie externa y accesibilidad a los sitios ácidos que presenta la zeolita nanocristalina MCM-22(n) facilitará tanto la reacción principal como las secundarias, aumentando las selectividades a los productos mayoritarios y disminuyendo la velocidad de desactivación del catalizador.

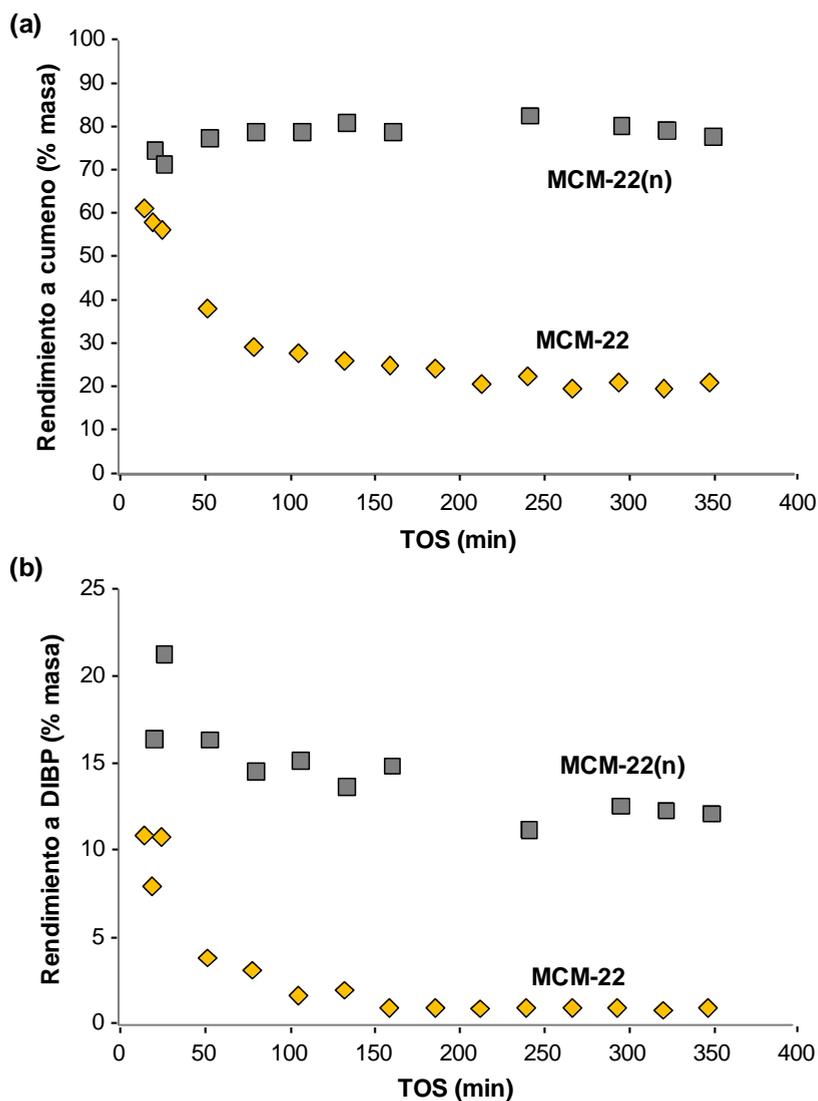


Figura 5.4.10. Selectividad a cumeno (a) y di-isopropilbenzeno (b) frente al tiempo (TOS = Time on stream) utilizando los materiales MCM-22 y MCM-22(n) como catalizadores (condiciones de reacción: T = 125°C, P = 3.5 MPa, WHSV = 100 h⁻¹)

Como conclusión final, la adición controlada de amonios cíclicos sencillos alquil-sustituidos, como el BMH, en condiciones convencionales de síntesis permite la preparación de nanozeolitas de

poro medio, con estructura MWW. El control de las propiedades morfológicas de estos materiales implica importantes mejoras en su comportamiento catalítico, tal y como se ha ejemplificado en la alquilación de benceno con propileno para sintetizar cumeno.

5.5. Conclusiones

En este capítulo se han sintetizado los aluminosilicatos correspondientes a las estructuras zeolíticas ZSM-5, Beta y MCM-22 en su forma nanocristalina, empleando como agentes directores de estructura amonios monocatiónicos cíclicos alquil-sustituídos de estructura sencilla.

La metodología propuesta se basa en el uso de ADEOs compuestos por partes directoras cíclicas, combinadas con cadenas lineales de naturaleza butílica que parecen actuar impidiendo el crecimiento efectivo del cristal durante la etapa de cristalización. Estas moléculas orgánicas pueden actuar aisladamente, en cuyo caso el tamaño de la parte cíclica está directamente relacionado con el tamaño de poro de la zeolita resultante, o en combinación con los ADEOs utilizados en las síntesis originales, actuando como modificadores del crecimiento cristalino.

Primero, se ha descrito la obtención de la zeolita ZSM-5 (MFI) con buenos rendimientos de síntesis, tamaños de cristal en la escala nanométrica (~ 10-20 nm) y composición química perfectamente controlada. Para ello se ha empleado como molécula directora el catión de la especie BMP, formado por un anillo de cinco átomos en combinación con una cadena butílica.

La muestra nanocristalina BMP-30, con estructura MFI, ha sido evaluada como catalizador en el proceso de metanol a olefinas, observándose un incremento considerable del tiempo de vida del catalizador en comparación con una zeolita ZSM-5 de mayor tamaño obtenida utilizando el ADEO comercial TPA. La reducción del tamaño de cristal permite la disminución de los caminos difusionales de reactivos y productos durante la reacción, evitando la desactivación del catalizador por formación de coque en su interior, lo que podría explicar la mejora en la actividad catalítica.

Por otro lado, se ha logrado la preparación de la zeolita Beta (BEA) en su forma nanocristalina (~ 10-20 nm), con una composición química bien controlada y buenos rendimientos de síntesis. Como ADEOs se han empleado amonios cíclicos de seis y siete átomos, con cadenas butílicas como sustituyentes (BMH, BDMC6 y BDMC7).

La actividad catalítica de la muestra BDMC6-15 se ha evaluado en las reacciones de síntesis de cumeno y oligomerización de 1-penteno, y su comportamiento se ha comparado con una zeolita Beta nanocristalina obtenida utilizando el ADEO comercial TEA. Los resultados catalíticos muestran que la reducción en el tamaño de cristal permite mantener durante más tiempo la actividad máxima del material, a la vez que se favorece la selectividad a productos de tipo diésel frente a naftas, lo cual podría atribuirse a la menor longitud de los caminos difusionales.

Finalmente, se ha llevado a cabo la preparación eficiente y controlada de la zeolita nanocristalina MCM-22 (MWW, ~ 60 nm). La síntesis se ha realizado empleando las relaciones molares descritas en

la literatura para un gel convencional, pero sustituyendo un 20 % del ADEO comercial HMI por el amonio cíclico butil-sustituido BMH. El control del tamaño se ha producido selectivamente a lo largo del plano *a-b* de los cristales, sin observarse disminución alguna del número de láminas en el eje *c*.

La reducción del tamaño de cristal en la zeolita nanocristalina MCM-22(n) parece ser la causa de una actividad y estabilidad catalítica mejorada en comparación con la zeolita MCM-22 convencional, a la vista de los resultados obtenidos para la reacción de alquilación de benceno con propileno para la síntesis de cumeno.

En los tres casos estudiados, la nueva metodología permite obtener de forma eficiente y controlada zeolitas nanocristalinas con excelentes propiedades catalíticas en reacciones de interés industrial. El uso de ADEOs sencillos para su preparación permite minimizar los costes asociados a la producción de dichos materiales a gran escala, en comparación con la mayoría de las metodologías descritas hasta el momento en la literatura para la síntesis de zeolitas de tamaño nanométrico.

5.6. Referencias

1. M. E. Davis. *Chemistry of Materials*, **2014**, 26, 239.
2. M. Moliner, C. Martínez, A. Corma. *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**, 54, 3560.
3. C. Martínez, A. Corma. *Coordination Chemistry Reviews*, **2011**, 255, 1558.
4. J. Cejka, G. Centi, J. Pérez-Pariente, W. J. Roth. *Catalysis Today*, **2012**, 179, 2.
5. E. M. Gallego, M. T. Portilla, C. Paris, A. Leon-Escamilla, M. Boronat, M. Moliner, A. Corma. *Science*, **2017**, 355, 1051.
6. S. Brandenberger, O. Krocher, A. Tissler, R. Althoff. *Catalysis Reviews*, **2008**, 50, 492.
7. A. T. Bell. *Science*, **2003**, 299, 1688.
8. S. Mintova, M. Jaber, V. Valtchev. *Chemical Society Reviews*, **2015**, 44, 7207.
9. L. Tosheva, V. P. Valtchev. *Chemistry of Materials*, **2005**, 17, 2494.
10. V. Valtchev, L. Tosheva. *Chemical Reviews*, **2013**, 113, 6734.
11. M. L. Sarazen, E. Doskocil, E. Iglesia. *ACS Catalysis*, **2016**, 6, 7059.
12. A. Corma, U. Diaz, V. Fornes, J. M. Guil, J. Martinez-Triguero, E. J. Croyghton. *Journal of Catalysis*, **2000**, 191, 218.
13. M. R. Díaz-Rey, C. Paris, R. Martínez-Franco, M. Moliner, C. Martínez, A. Corma. *ACS Catalysis*, **2017**, 7, 6170.
14. N. Martin, Z. Li, J. Martínez-Triguero, J. Yu, M. Moliner, A. Corma. *Chemical Communications*, **2016**, 52, 6072.

15. R. Martínez-Franco, C. Paris, M. E. Martínez-Armero, C. Martínez, M. Moliner, A. Corma. *Chemical Science*, **2016**, 7, 102.
16. S. Mintova, J. P. Gilson, V. Valtchev. *Nanoscale*, **2013**, 5, 6693.
17. M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo. *Nature*, **2009**, 461, 246.
18. K. Na, C. Jo, J. Kim, K. Cho, J. Jung, Y. Seo, R. J. Messinger, B. F. Chmelka, R. Ryoo. *Science*, **2011**, 333, 328.
19. H. Y. Luo, L. Bui, W. R. Gunther, E. Min, Y. Román-Leshkov. *ACS Catalysis*, **2012**, 2, 2695.
20. L. Meng, X. Zhu, E. J. M. Hensen. *ACS Catalysis*, **2017**, 7, 2709.
21. V. J. Margarit, M. R. Díaz-Rey, M. T. Navarro, C. Martínez, A. Corma. *Angewandte Chemie International Edition*, **2018**, 57, 3459.
22. J. Grand, H. Awala, S. Mintova. *CrystEngComm*, **2016**, 18, 650.
23. M. A. Cambor, A. Corma, S. Valencia. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, 25, 59.
24. S. Mintova, V. Valtchev, T. Onfroy, C. Marichal, H. Knözinger, T. Bein. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2006**, 90, 237.
25. B. J. Schoeman, E. Babouchkina, S. Mintova, V. P. Valtchev, J. Sterte. *Journal of Porous Materials*, **2001**, 8, 13.
26. R. Van Grieken, J. L. Sotelo, J. M. Menendez, J. A. Melero. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2000**, 39, 135.
27. K. Iwakai, T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, 141, 167.
28. G. Bellussi, P. Pollesel. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2005**, 158, 1201.
29. B. Yilmaz, U. Muller. *Topics in Catalysis*, **2009**, 52, 888.
30. S. I. Zones. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, 144, 1.

31. O. Larlus, S. Mintova, S. T. Wilson, R. R. Willis, H. Abrevaya, T. Bein. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, 142, 17.
32. M. Choi, K. Na, R. Ryoo. *Chemical Communications*, **2009**, 2845.
33. J. Zhu, Y. Zhu, L. Zhu, M. Rigutto, A. van der Made, C. Yang, S. Pan, L. Wang, L. Zhu, Y. Jin, Q. Sun, Q. Wu, X. Meng, D. Zhang, Y. Han, J. Li, J. Chu, A. Zheng, S. Qiu, X. Zheng, F. S. Xiao. *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136, 2503.
34. Y. Kim, K. Kim, R. Ryoo. *Chemistry of Materials*, **2017**, 29, 1752.
35. <http://www.iza-online.org>
36. M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, M. K. Rubin. *Science*, **1994**, 264, 1910.
37. G. Sastre, C. R. A. Catlow, A. Corma. *The Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, 103, 5187.
38. V. J. Margarit, M. E. Martínez-Armero, M. T. Navarro, C. Martínez, A. Corma. *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**, 54, 13724.
39. W. J. Roth, C. T. Kresge, J. C. Vartuli, M. E. Leonowicz, A. S. Fung, S. B. McCullen. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1995**, 94, 301.
40. A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen, J. G. Buglass. *Nature*, **1998**, 396, 353.
41. H. Y. Luo, V. K. Michaelis, S. Hodges, R. G. Griffin, Y. Román-Leshkov. *Chemical Science*, **2015**, 6, 6320.
42. S. Mintova, J. Grand, V. Valtchev. *Comptes Rendus Chimie*, **2016**, 19, 183.
43. A. W. Burton. Synthesis of ZSM-5. WO/2014/099261, **2014**.
44. E. M. Gallego, C. Paris, M. R. Diaz-Rey, M. E. Martinez-Armero, J. Martinez-Triguero, C. Martinez, M. Moliner, A. Corma. *Chemical Science*, **2017**, 8, 8138.

45. E. M. Gallego, C. Paris, C. Martinez, M. Moliner, A. Corma. *Chemical Communications*, **2018**, *54*, 9989.
46. G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier. *Nature*, **1978**, *272*, 437.
47. C. A. Emeis. *Journal of Catalysis*, **1993**, *141*, 347.
48. M. Stocker. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *29*, 3.
49. P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu. *ACS Catalysis*, **2015**, *5*, 1922.
50. J. Goetze, F. Meirer, I. Yarulina, J. Gascon, F. Kapteijn, J. Ruiz-Martínez, B. M. Weckhuysen. *ACS Catalysis*, **2017**, *7*, 4033.
51. M. M. J. Treacy, J. M. Newsam. *Nature*, **1988**, *332*, 249.
52. W. Vermeiren, J. P. Gilson. *Topics in Catalysis*, **2009**, *52*, 1131.
53. S. Paretello, M. Molinari, G. Bellussi, C. Perego. *Catalysis Today*, **1999**, *52*, 271.
54. A. Corma, C. Martinez, E. Dskocil. *Journal of Catalysis*, **2013**, *300*, 183.
55. J. P. G. Pater, P. A. Jacobs, J. A. Martens. *Journal of Catalysis*, **1998**, *179*, 477.
56. S. A. Tabak, F. J. Krambeck, W. E. Garwood. *AIChE Journal*, **1986**, *32*, 1526.
57. A. I. Lupulescu, M. Kumar, J. D. Rimer. *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, *135*, 6608.
58. K. N. Olafson, R. Li, B. G. Alamani, J. D. Rimer. *Chemistry of Materials*, **2016**, *28*, 8453.
59. A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente. *Zeolites*, **1995**, *15*, 2.
60. K. Góra-Marek, K. Tarach, M. Choi. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, *118*, 12266.

Capítulo 6

SÍNTESIS DE ZEOLITAS CON CONTROL DE LA CAVIDAD CATALÍTICA

6.1. Síntesis de zeolitas *ab initio* para reacciones preestablecidas

En torno al 90 % de los procesos químicos desarrollados a escala industrial requieren de una o más etapas catalíticas, sin las cuales disminuiría considerablemente la producción de los productos de interés. De manera general, la recuperación y reutilización de catalizadores heterogéneos es más eficiente en comparación con la existente para los homogéneos. No obstante, los catalizadores homogéneos suelen mostrar una interacción más directa entre catalizador y reactivos. De entre los distintos catalizadores homogéneos, las enzimas son catalizadores muy específicos para llevar a cabo determinadas reacciones de interés. Sin embargo, el rango de presiones y temperaturas al que pueden trabajar las enzimas suele ser bastante limitado. Por lo tanto, la producción de catalizadores heterogéneos inorgánicos más selectivos, mimetizando la acción de las enzimas, de manera que sean capaces de minimizar la formación de productos secundarios de bajo valor industrial o de carácter contaminante, es uno de los grandes desafíos actuales.

Entre los catalizadores heterogéneos destacan los materiales zeolíticos. Alrededor de un 20 % de los catalizadores utilizados en la industria petroquímica y del refino son zeolitas, las cuales también presentan importantes aplicaciones catalíticas en procesos de química fina o con implicaciones medioambientales, como por ejemplo la reducción de óxidos de nitrógeno procedentes de la combustión de diésel.¹⁻⁷ Como ya se indicó en el capítulo introductorio, en la actualidad están descritas más de doscientas estructuras zeolíticas diferentes, de las cuales existen múltiples variantes en función del tipo de morfología y

la composición química. Desde un punto de vista catalítico, las zeolitas se caracterizan por su gran versatilidad al actuar como tamices moleculares, presentar elevadas superficies microporosas y permitir el control de su naturaleza catalítica en función de sus propiedades fisicoquímicas.³⁻⁴ La elección de la zeolita más adecuada como catalizador para una reacción química de interés se basa en una metodología de prueba y error, lo cual lleva asociado un considerable coste económico y temporal, debido a la propia diversidad en estructuras y composición de estos materiales.⁸⁻¹³

A pesar del extraordinario esfuerzo en síntesis, caracterización y reactividad de zeolitas desarrollado en los últimos cincuenta años por laboratorios académicos e industriales, el diseño *a priori* de zeolitas para catalizar de manera óptima una reacción preestablecida raramente no se ha descrito. La estrategia más extendida consiste en la modificación de estructuras zeolíticas ya conocidas o nuevas, y su posterior aplicación en baterías de reacciones de interés industrial hasta lograr los mejores resultados. Por tanto, la metodología utilizada hasta el momento se basa principalmente en el conocimiento adquirido en la síntesis de zeolitas y el alto grado de sistematización que se ha conseguido en su preparación.⁸⁻⁹ Suele ocurrir frecuentemente que ninguna de las zeolitas estudiadas cumple con los requisitos exigidos para actuar como catalizadores competitivos a nivel comercial. Por ello, la mayor parte de los esfuerzos de la comunidad científica se dirigen al descubrimiento de nuevas estructuras, o mejorar y modificar los procedimientos de síntesis para la obtención de la más idónea, con el fin de aumentar las probabilidades de encontrar el catalizador más adecuado para la reacción objetivo.

La gran mayoría de las reacciones químicas catalizadas por zeolitas ocurren en sus poros y cavidades, que actúan como *reactores moleculares*, determinantes para la selectividad del proceso. La selectividad de forma de estos materiales permite que en mezclas de moléculas con diferente tamaño y forma la elección de la zeolita con el diámetro de poro adecuado permita controlar qué tipo de reactivos difundirán y reaccionarán en su interior. Además, a partir del reactivo seleccionado, se podrá favorecer la transformación al producto deseado frente a otros secundarios, considerando el estado de transición que conduce a su formación. El control del estado de transición para la obtención del producto de interés no se basa únicamente en la modificación de las dimensiones de los espacios internos de la zeolita, sino que también se verá afectado por la posición de los centros catalíticamente activos en la estructura.

Desde un punto de vista meramente termodinámico, el catalizador más eficiente es aquel que promueve la reacción a través del estado de transición de menor energía de activación (E_a). Considerando dicha máxima, en este capítulo se pretende corroborar una nueva metodología de síntesis: la preparación *ab initio* de zeolitas para reacciones preestablecidas. La hipótesis de partida se basa en la observación de que la cinética de nucleación es generalmente más lenta que la correspondiente al crecimiento de los cristales. De acuerdo con esto, puede considerarse que la energía de activación para la formación de la zeolita corresponde a la etapa de nucleación. Por lo tanto, la velocidad de formación del sólido cristalino estará controlada por la concentración de núcleos de cristalización presentes en el medio de síntesis. El tiempo de vida media de los prenúcleos o núcleos vendrá determinado por la

velocidad relativa de formación y disolución de los mismos, directamente relacionada con sus concentraciones en la mezcla reactiva. Dicha concentración de núcleos correspondientes a la zeolita deseada será mayor cuanto mayor sea el número de interacciones entre el agente director de estructura y las especies de tetraedros de sílice u otros heteroátomos en el medio, las cuales al ensamblarse formarán los núcleos de cristalización. Con estas consideraciones, cuanto mayor sea la estabilidad del núcleo, mayor será su concentración y la velocidad de cristalización de la zeolita. Como conclusión final, podría afirmarse que la zeolita más estable en el medio de síntesis será aquella que maximice las interacciones y el confinamiento entre la red de la zeolita, el huésped, y el agente director de estructura, el anfitrión.

De acuerdo con el razonamiento anterior, el uso de agentes directores de estructura que actúen como mímicos del estado de transición deberá dirigir la síntesis hacia estructuras zeolíticas que maximicen la interacción entre el estado de transición y la red de la zeolita, minimizando la energía de activación de la reacción catalítica cuando esta zeolita se utilice como catalizador para la reacción objetivo. Para ello será necesario el estudio de los mecanismos y estados de transición intervinientes para una reacción en particular, con el fin de diseñar y sintetizar agentes directores de estructura que se asemejen en la forma, el tamaño y el posicionamiento de las cargas a dichos estados. El uso de estos mímicos del ADEO garantizaría la síntesis de zeolitas con la mayor actividad y selectividad para dicho proceso.

A este respecto, en la literatura se pueden encontrar varios ejemplos de mejoras catalíticas remarcables debido al efecto de confinamiento en zeolitas, como son la carbonilación de dimetiléter,^{12, 14}

la hidrogenación de propano,¹⁵ o las reacciones de condensación con acetona,¹⁶ entre otras. En estos casos, se ha descrito que la existencia de un confinamiento adecuado para el estado de transición dentro de la estructura zeolítica permite minimizar la barrera de energía libre de la reacción. Este efecto será más evidente para aquellas reacciones catalizadas a baja temperatura, puesto que la contribución de los efectos entrópicos dentro de los poros de las zeolitas será menos importante.¹⁷

En la metodología a emplear, la reacción objetivo marcará el tipo de agente director de estructura a sintetizar. El posicionamiento y número de cargas del ADEO elegido contribuirá a la mimetización del estado de transición de la reacción. El mímico de dicho intermedio se utilizará como agente director en la síntesis hidrotermal clásica para la preparación de zeolitas, probándose diferentes condiciones de síntesis e introduciendo los centros activos adecuados según el tipo de reacción. Si la cristalización es efectiva, se caracterizará el material resultante por las técnicas habituales, y se evaluará su actividad catalítica en comparación con los catalizadores convencionales descritos para la reacción objetivo.

Por lo tanto, la metodología *ab initio* para la síntesis de zeolitas constaría de las siguientes etapas:

1. Selección de una reacción química de interés, estudio del mecanismo de reacción y de el/los estado(s) de transición implicados.
2. Propuesta y síntesis del agente director de estructura que mimetice dicho estado de transición, denominado mímico.
3. Etapa de síntesis utilizando el mímico del estado de transición como ADEO. Posible introducción de los centros activos

más adecuados para el tipo de reacción, durante la síntesis hidrotermal o por tratamientos post-sintéticos.

4. Caracterización de las propiedades estructurales, composicionales y texturales de la zeolita obtenida. Estudio de su aplicación real como catalizador en la reacción objetivo.

5. Estudio catalítico del material obtenido a medida para la reacción preestablecida. Comparación de resultados con zeolitas activas para dicho proceso de acuerdo a investigaciones previas.

La metodología descrita anteriormente está relacionada con el campo de los *análogos impresos del estado de transición*, donde se utiliza sílice amorfa para imprimir mímicos de los estados de transición.¹⁸⁻¹⁹ No obstante, las sílices amorfas impresas presentan una gran heterogeneidad de zonas, y tras las etapas de calcinación se puede alterar las formas impresas y los grupos terminales.²⁰ Se han obtenido mejores resultados al controlar la fijación de grupos orgánicos funcionales a los poros de la masa de sílice amorfa.²¹⁻²² Sin embargo, estas metodologías de impresión de los óxidos amorfos tienen importantes limitaciones que surgen de la accesibilidad a los sitios activos y la falta de estabilidad de los huecos activos impresos tras la calcinación y regeneración del sólido. La ventaja del concepto de síntesis de *zeolitas impresas* presentado en este capítulo sería la obtención de estructuras cristalinas permanentes.

Resumiendo, el principal objetivo de la síntesis *ab initio* o a medida de zeolitas es la obtención de materiales diseñados específicamente para catalizar una reacción preestablecida, de manera que los poros y cavidades propios de este tipo de sólidos presenten un

patrón molecular de reconocimiento con los reactivos y los productos implicados. El uso de mímicos del estado de transición de la reacción de interés garantiza la máxima interacción *anfitrión-huésped* posterior entre la red zeolítica y el intermedio imitado, consiguiendo la disminución de la energía de activación e incrementando la eficiencia del catalizador. Cabe resaltar que incrementos de tan sólo un 1 % en la selectividad de procesos industriales de relevancia implica más de 3000 T por año adicionales de manufacturación, lo cual evidencia la importancia de la metodología propuesta..

Las reacciones objetivo para la metodología de síntesis a medida de zeolitas pueden separarse en dos grupos distintos dependiendo del tipo de estado de transición. En el primer grupo se encontrarían aquellos casos en los que el intermedio de reacción es de mayor tamaño que los productos resultantes, lo que permite al producto difundir libremente a través de los poros de la zeolita. Sería el caso de las reacciones de desproporción de tolueno y la isomerización de etilbenceno, cuyo estudio se recogen en la literatura²³ y no forman parte de esta tesis doctoral. Por otro lado, puede darse la situación de que el intermedio de reacción presente un tamaño muy similar al producto resultante, y además sea más voluminoso que los reactivos de partida. En esta situación, la difusión del producto puede verse limitada en función del tipo de estructura zeolítica obtenida, por lo que puede ser necesario el uso de estructuras similares o de materiales con mayor accesibilidad (por ejemplo, zeolitas bidimensionales con distinto grado de deslaminación). Este último paradigma es el que se propone en el presente estudio, y se ejemplificará en los siguientes apartados.

6.2. Síntesis de adamantano: isomerización de endo-triciclododecano

En este apartado se propone el uso de la metodología de síntesis *ab initio* de zeolitas para el control de la cavidad catalítica en la preparación de la molécula orgánica de adamantano. El mecanismo de reacción propuesto incluye una serie de reordenamientos carbocatiónicos,²⁴ cuyos intermedios de transición son similares en tamaño y forma al producto final. Considerando las zeolitas que se obtienen utilizando ADEOs con sustituyentes adamantanilo en su estructura, se han sintetizado diferentes materiales descritos en la bibliografía²⁵⁻²⁸ con estructura MWW para comparar su actividad catalítica en dicha reacción objetivo. Las propiedades fisicoquímicas de estas zeolitas y los resultados de su uso como catalizadores en la síntesis de adamantano se recogen en los siguientes puntos, en comparación con otros materiales comerciales.

6.2.1. Metodología *ab initio* en la síntesis de adamantano

La síntesis del adamantano y sus derivados, hidrocarburos tricíclicos saturados, es de gran interés en la industria farmacéutica y de polímeros.²⁹ A gran escala, su producción se realiza por hidrogenación del endo-diciclopentadieno.^{24, 30-31} Este producto hidrogenado es isomerizado a la forma exo utilizando cloruro de aluminio como catalizador ácido, para posteriormente reordenarse y formar la molécula de adamantano. Con el fin de evitar los importantes problemas medioambientales asociados al empleo de cloruro de aluminio, se

proponen alternativas rentables como el uso de catalizadores sólidos ácidos más respetuosos con el medio ambiente.

Dentro de los materiales de naturaleza zeolítica, la zeolita Y se ha descrito para dicho proceso.³²⁻³⁴ Los estudios propuestos del mecanismo de reacción para la síntesis de adamantano muestran que la segunda isomerización parece ser la etapa controlante de la cinética del proceso, produciéndose especies carbocatiónicas intermedias.³⁵ En la **Figura 6.2.1** se muestra el esquema de este mecanismo de reacción, junto con los posibles estados de transición. Estos intermedios carbocatiónicos presentan una conformación, tanto en forma como en tamaño, similar a la del producto adamantano (ver **Figura 6.2.1**). Por lo tanto, considerando la metodología *ab initio* propuesta en este capítulo para la síntesis de zeolitas, se ha sugerido el uso de ADEOs mímicos que presentan el esqueleto del adamantano en su estructura.

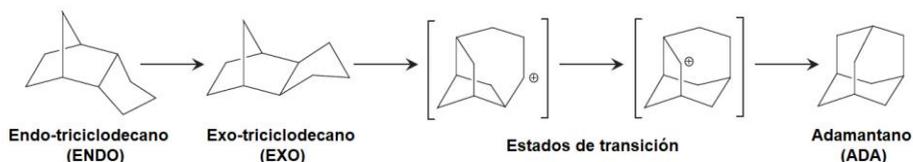


Figura 6.2.1. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de adamantano por isomerización de endo-triciclodecano

El primer agente director mímico propuesto ha sido el N,N,N-trimetiladamantamonio (TMAda), molécula orgánica ampliamente utilizada como ADEO para la síntesis de zeolitas con estructura CHA.³⁶ Pese a que, de acuerdo con la hipótesis *ab initio*, los materiales CHA sintetizados a partir del TMAda presentarían cavidades que acomodarían adecuadamente los intermedios de reacción, sus poros de tamaño

pequeño (3.5 Å) impedirían la difusión libre de los reactivos y los productos involucrados en esta reacción. Buscando en la bibliografía, el catión TMA⁺ también se ha utilizado para sintetizar la zeolita ITQ-1, de estructura MWW.³⁷ La estructura cristalina de los materiales de tipo MWW está formada por dos canales independientes, con poros de tamaño medio (aprox. 5.5 Å) y supercavidades con dimensiones de 7.1 Å x 7.1 Å x 18.2 Å. Esas supercavidades estarían estabilizadas durante la síntesis hidrotérmica por las moléculas de TMA. Sin embargo, la composición de la ITQ-1 es pura sílice, por lo que su uso como catalizador ácido estaría excluido. No obstante, podemos considerar que las cavidades de estos materiales pueden presentar el espacio adecuado para la síntesis de adamantano, de manera que cualquier material de tipo MWW permitiría la máxima interacción de tipo *anfitrión-huésped* con los distintos estados de transición. La presencia de poros de tamaño medio podría inducir restricciones difusionales importantes para el proceso. Por lo tanto, la mejora en la accesibilidad a dicha cavidad vendría con el uso de zeolitas en su forma bidimensional (2D) y estructura MWW, reduciendo las limitaciones difusionales de reactivos y productos.²⁷ La obtención directa o por deslaminación de estas zeolitas 2D implica la exposición de mitades de sus supercavidades en la superficie externa, dando como resultado *copas* externas de gran accesibilidad. Para la síntesis directa de zeolitas bidimensionales se ha descrito el uso de ADEOs bifuncionales, con una cabeza catiónica con el esqueleto adamantano para conseguir la cristalización de las láminas MWW, y una cadena alifática larga que impediría el crecimiento y ordenación de las láminas a lo largo del eje *c*.^{28, 38} Este material, nombrado como MIT-1, se prepara utilizando el ADEO Ada-4-16-ADEO (ver **Figura 6.2.2**), que podemos considerar también como un mímico de los estados de transición en la

reacción objetivo. La estrategia que se propone para comprobar la efectividad en la catálisis de estos materiales, es la evaluación de diferentes zeolitas de tipo MWW con distinto grado de deslaminación (muestras MCM-22, ITQ-2 y MIT-1)^{27-28, 38-39} y, por lo tanto, del número de copas accesibles durante la reacción. Además, será interesante verificar el comportamiento catalítico de otros materiales parcialmente deslaminados con pequeñas modificaciones en su estructura MWW (muestra MCM-56).³⁹⁻⁴⁰ La preparación de estas zeolitas ha sido descrita en el **apartado 3.2.3.5** de esta tesis doctoral. Las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento catalítico de estos materiales se compararán con zeolitas comerciales de estructura FAU (zeolita Y, muestra CBV-720) y tipo BEA (zeolita Beta, muestra CP-811), con tamaños de poro grande y sin limitaciones de tipo difusional para la reacción de obtención de adamantano. Todas las zeolitas propuestas se han preparado con un contenido de aluminio similar ($\text{Si/Al} \sim 12$), para aportar la acidez Brønsted necesaria en el proceso de catálisis.³²⁻³⁴

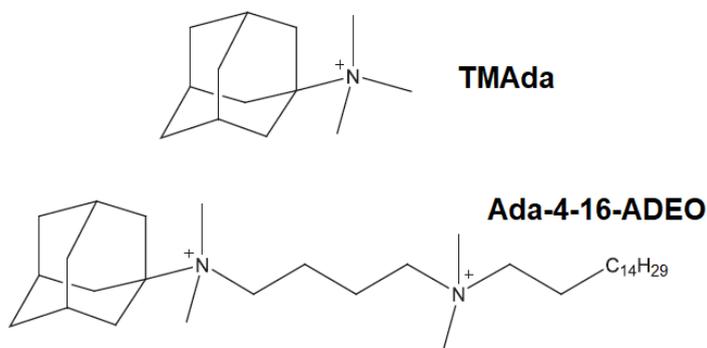


Figura 6.2.2. Agentes directores de estructura orgánicos en la síntesis de zeolitas propuestos como mímicos de los estados de transición para la reacción de isomerización de endo-triciclodecano

6.2.2. Propiedades fisicoquímicas de los materiales *ab initio* obtenidos

En la **Figura 6.2.3** se muestran los difractogramas de rayos X en polvo para las muestras sintetizadas MCM-22, ITQ-2, MIT-1 y MCM-56 (estructura MWW), así como para las zeolitas comerciales CBV-720 (estructura FAU) y CP-811 (estructura BEA). Se observan los picos correspondientes a sus patrones de difracción característicos, sin apreciarse impurezas de otras fases cristalinas. En el caso de los materiales de tipo MWW, la muestra tridimensional MCM-22 presenta una cristalinidad similar a su análogo MCM-56. Sin embargo, al aumentar el grado de deslaminación de la estructura MWW, esa cristalinidad disminuye. Por ello, la muestra MIT-1 presenta una cristalinidad mucho más baja, mientras que la correspondiente a la muestra ITQ-2 es intermedia. Por otro lado, la zeolita Beta comercial CP-811 es nanocristalina, lo que explica el ensanchamiento de los picos de difracción y la disminución de sus intensidades.

La composición química y las propiedades texturales de las muestras se recogen en la **Tabla 6.2.1**. La relación molar Si/Al de los sólidos finales ha sido determinado por ICP-AES, mientras que las propiedades texturales han sido obtenidas por adsorción de N₂. El contenido de aluminio en todas las muestras es similar (ver **Tabla 6.2.1**). En lo que respecta al área BET, se observa un importante incremento al deslaminar la muestra MCM-22 para obtener la ITQ-2, como corresponde a un material con un menor grado de orden a lo largo del eje cristalino *c*. Además, se observa como el área superficial externa es mayor para el material MIT-1 en comparación con la muestra ITQ-2, como cabía esperar

debido al mayor número de *copas* externas presentes en la superficie del material.

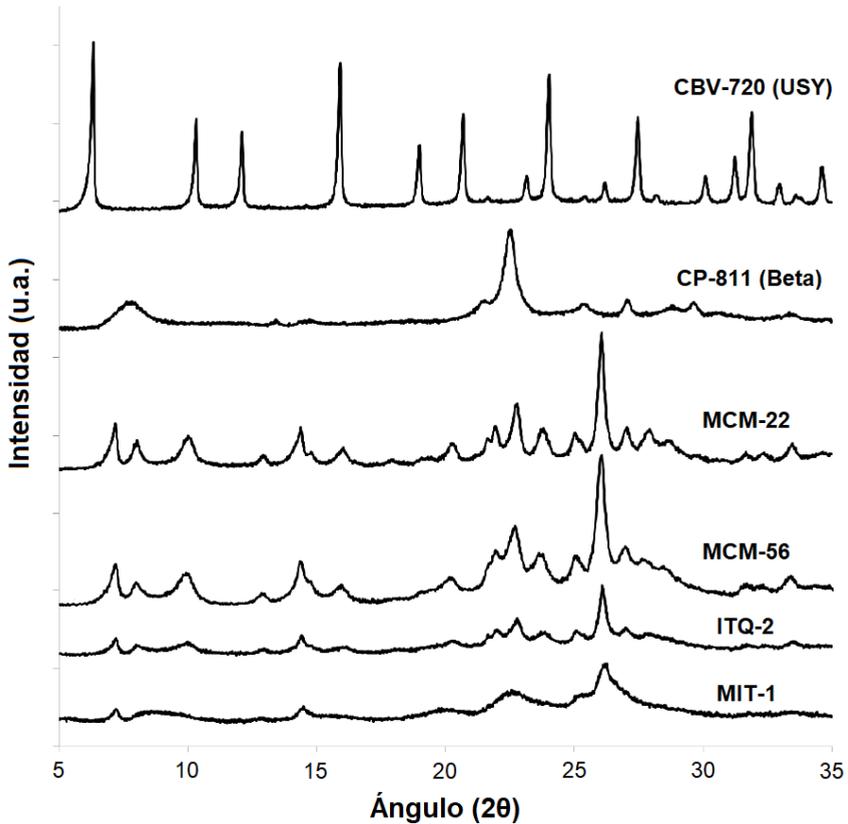


Figura 6.2.3. Diffractogramas de rayos X en polvo de las zeolitas probadas en la reacción de isomerización de endo-triciclodecano

La acidez de estas muestras se estudia mediante adsorción/desorción de la molécula sonda básica piridina. Al presentar contenidos de aluminio similares, las diferencias observadas son consecuencia directa del tipo de coordinación de este metal trivalente. Por ejemplo, la zeolita comercial CP-811 muestra una mayor acidez Lewis en detrimento de su acidez de tipo Brønsted. Esta característica se

explica por la presencia de aluminio extrared, generado por procesos de desaluminización a consecuencia del método de preparación y posibles tratamientos térmicos posteriores.

Tabla 6.2.1. Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas estudiadas para la síntesis de adamantano por isomerización de endo-triciclododecano

Muestra	Si/Al _{ICP}	Área BET (m ² ·g ⁻¹)	Área de microporo (m ² ·g ⁻¹)	Área superficial externa (m ² ·g ⁻¹)
FAU (CBV-720)	11	630	67	563
Beta (CP811)	12	587	200	387
MCM-22	12	495	145	350
MCM-56	8	437	162	275
ITQ-2	11	745	574	171
MIT-1	16	536	277	259

Tabla 6.2.2. Propiedades ácidas de las zeolitas estudiadas para la síntesis de adamantano, medidas a partir de FT-IR por adsorción/desorción de piridina (Temperaturas de desorción (°C) = 150, 250, 350)

Muestra	Acidez Brønsted (u.a.)			Acidez Lewis (u.a.)		
	B150	B250	B350	L150	L250	L350
FAU (CBV-720)	230	216	135	103	82	67
Beta (CP811)	197	184	108	388	422	370
MCM-22	294	269	203	123	97	90
MCM-56	230	184	136	220	189	170
ITQ-2	189	134	84	177	95	89
MIT-1	179	125	82	175	156	123

6.2.3. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales *ab initio* en la síntesis de adamantano

Las muestras cuyas propiedades fisicoquímicas han sido mostradas en el apartado anterior, se han utilizado como catalizadores en la reacción de reordenamiento del endo-triciclododecano para la síntesis de adamantano. Las condiciones operativas y de reacción se han descrito en el **apartado 3.4.4** de este trabajo.

En la **Tabla 6.2.3** se recogen los valores de conversión del reactivo endo-triciclododecano, así como las selectividades a la especie intermedia exo-triciclododecano y el producto de interés adamantano.

Tabla 6.2.3. Actividad catalítica de las zeolitas estudiadas para la síntesis de adamantano por isomerización de endo-triciclododecano (condiciones de reacción: T = 300°C, P = 6·10⁶ Pa, masa de catalizador = 30 mg)

Muestra	Tiempo (min)	Conversión ENDO (%)	Selectividad EXO (%)	Selectividad ADA (%)
FAU (CBV-720)	75	55.0	32.4	11.2
	180	72.0	29.6	11.4
Beta (CP811)	180	56.9	14.8	4.6
MCM-22	180	37.8	13.3	30.2
MCM-56	180	28.7	14.9	24.1
ITQ-2	180	54.0	14.2	31.8
MIT-1	180	50.8	16.8	33.4

ENDO = *endo*-triciclododecano

EXO = *exo*-triciclododecano

ADA = adamantano

Las zeolitas comerciales CBV-720 (estructura FAU) y CP-811 (estructura BEA), muestran altas conversiones del endo-triciclododecano, pero sus selectividades hacia el adamantano son bastante bajas (~ 5 y 11 %, respectivamente, ver **Tabla 6.2.3**). Esta gran actividad catalítica puede atribuirse a la presencia de poros grandes en estos materiales, lo que proporciona mejores caminos de difusión para los principales productos y diversos subproductos formados durante la reacción. Estos resultados son análogos a los descritos en estudios previos.³⁴ Sin embargo, pese a las altas conversiones, sus bajas selectividades para formar adamantano sugieren que no presentan la cavidad catalítica adecuada para interactuar efectivamente con los intermedios carbocatiónicos del proceso. Por esta razón, el producto mayoritario observado es el isómero exo-triciclododecano, el cual no se encontraría en el entorno adecuado para ciclar y formar la molécula de adamantano.

En contraposición, se presentan los resultados catalíticos para las zeolitas con estructura MWW. Se observa que estos materiales muestran un importante aumento en la selectividad hacia el producto deseado adamantano (~ 30 %, ver en **Tabla 6.2.3**), como consecuencia de la mejor estabilización de los estados de transición en sus cavidades frente a zeolitas como la Y o la Beta. En la **Tabla 6.2.3** se puede observar que la actividad de los distintos catalizadores se ha analizado tras un tiempo de reacción total de 3 h, excepto para la muestra CBV-720. En este caso, se paró la reacción a un tiempo menor, con el fin de analizar la mezcla resultante a conversiones equiparables a las observadas con los materiales de tipo MWW. Grandes tiempos de residencia de los productos en el interior del reactor, dadas las condiciones extremas de presión y temperatura (300°C y 60 bar), pueden llevar a la disminución de las

selectividades hacia los productos principales por la aparición de reacciones secundarias de alquilación u oligomerización. En este caso, los datos de selectividad a adamantano obtenidos para la muestra CBV-720 tras 75 min y 3 h de reacción son similares (~ 11 %, ver en **Tabla 6.2.3**).

Al comparar entre sí las muestras MCM-22, ITQ-2 y MIT-1, se observan valores análogos en su selectividad hacia el producto adamantano. Estos resultados obtenidos parecen confirmar la interacción efectiva de los intermedios de reacción para la reacción de isomerización del triciclododecano con la cavidad de tipo MWW, lo cual demostraría la efectividad de la metodología *ab initio* para la síntesis de zeolitas. Además, el catalizador MIT-1, sintetizado con la molécula directora mímico Ada-4-16-ADEO, muestra un incremento sustancial en la actividad catalítica en comparación con el catalizador MCM-22 (~ 51 % y 38 %, respectivamente, ver **Tabla 6.2.3**). La naturaleza bifuncional del ADEO utilizado para la síntesis del material MIT-1 permite obtener la estructura MWW altamente deslaminada, favoreciendo la accesibilidad del reactivo a las *copas* externas y los centros activos de la estructura. La muestra ITQ-2 presenta un comportamiento catalítico muy similar a la MIT-1, pues también tiene un gran número de *copas* expuestas por deslaminación de la zeolita MCM-22. El otro material MWW estudiado, correspondiente al caso particular del material parcialmente condensado MCM-56, presenta resultados comparables a aquellos obtenidos para la muestra MCM-22.

Como conclusión, la metodología de síntesis de zeolitas basada en el uso de mímicos del estado de transición en la reacción de reordenamiento del endo-triciclododecano para formar adamantano ha

permitido la elección de zeolitas con un comportamiento catalítico mejorado, en comparación con las selectividades al producto de interés mostradas por catalizadores zeolíticos comerciales utilizados en dicho proceso.³²⁻³⁴

6.3. Diels-Alder: reacción entre N-metilmaleimida y 1,3-ciclohexadieno

Las reacciones de cicloadición de tipo Diels-Alder presentan un producto final con una forma y un tamaño muy similar al estado de transición de la reacción.⁴¹⁻⁴³ Dichas reacciones se catalizan preferentemente en condiciones de reacción suaves o moderadas.⁴⁴⁻⁵³ La síntesis a medida de materiales zeolíticos usando mímicos Diels-Alder como agentes directores permitiría el control de la cavidad catalítica del material resultante, la cual actuaría como una trampa de la entropía de activación del proceso al estabilizar el intermedio de reacción. De acuerdo a la hipótesis *ab initio* planteada, las zeolitas obtenidas deberían presentar menores entalpías de activación y mayores disminuciones de la entropía frente a la reacción sin catalizar o utilizando otras estructuras zeolíticas. Este efecto debería mantenerse al introducir sitios activos en la estructura, como por ejemplo centros ácidos de tipo Lewis. La reacción elegida para probar la metodología *ab initio* de síntesis de zeolitas expuesta en este capítulo es la reacción entre el dieno 1,3-ciclohexadieno y el dienófilo N-metilmaleimida. Considerando el aducto de dicha reacción, se han propuesto diferentes ADEOs mímicos, que han permitido dirigir la síntesis hacia zeolitas con estructura BEC. La preparación, el estudio de sus propiedades fisicoquímicas y la comparación de sus resultados catalíticos respecto a otros materiales de

estructura relacionada (zeolita BEA) o descritos en la literatura para dicho proceso (MCM-41),⁴⁵ pura sílice y titanosilíceos,⁴⁶ se desarrollan en los siguientes apartados.

6.3.1. Metodología *ab initio* para la reacción entre N-metilmaleimida y 1,3-ciclohexadieno

La reacción de Diels-Alder (DA) permite la preparación eficiente de compuestos orgánicos cíclicos y policíclicos, por reacción entre compuestos con dobles enlaces conjugados (dienos) y otros electrodeficientes (dienófilos). La importancia de este tipo de reacción reside en la generación en un solo paso concertado de dos enlaces C-C, y hasta cuatro centros estereogénicos.⁵⁴ Desde su descubrimiento, esta reacción de cicloadición ha jugado un papel clave en la industria química,⁵⁵ abarcando desde las primeras aplicaciones relacionadas con la síntesis de productos naturales complejos⁵⁶⁻⁵⁷ hasta los recientes procesos de transformación de la biomasa para la preparación selectiva de moléculas aromáticas.⁵⁸⁻⁵⁹ La reacción DA ocurre a través de un estado de transición altamente ordenado.⁶⁰ Existen diferentes metodologías para la síntesis de los aductos DA, bien por activación térmica,⁶¹⁻⁶² irradiación fotoquímica,⁶³⁻⁶⁴ o catálisis homogénea⁶⁵⁻⁶⁷ y heterogénea,⁴⁴⁻⁴⁶ entre otras. Se conoce que la velocidad y/o la selectividad de las reacciones de tipo Diels-Alder puede estar altamente influenciada por efectos de confinamiento, descritos cuando se emplean ciertos catalizadores homogéneos (p.e., complejos supramoleculares o enzimas) y/o por la presencia de co-solventes en reacciones en fase líquida.^{42, 68-71} Parece que la presencia de agua en el medio de reacción favorece la formación de esferas de hidratación en torno a los reactivos

del proceso, generando oclusiones hidrofóbicas que mejora la velocidad de reacción por estabilización del estado de transición de la reacción de DA.⁶⁹

Hasta hace relativamente poco, se creía que la reacción Diels-Alder no ocurría en la naturaleza, ya que no se habían descrito enzimas capaces de catalizar la reacción de cicloadición.⁷²⁻⁷³ Por ejemplo, el insecticida natural Spinosyn A se forma a través de una reacción de cicloadición catalizada enzimáticamente. El mecanismo de reacción se ha explicado asumiendo que la molécula cíclica se encuentra restringida al entorno que le proporciona la enzima, que actúa provocando el encuentro del dieno y el dienófilo en la geometría más próxima al estado de transición.⁴³ Esta limitación espacial provocada implica un descenso de la entropía del estado de transición correspondiente, que se encontraría interaccionando por puentes de hidrógeno con aminoácidos residuales del centro activo de la enzima. Esta estrategia natural puede tenerse en cuenta para la creación de matrices enzimáticas artificiales, con entornos que permitan catalizar las reacciones de cicloadición.⁷⁴ De esta manera surgieron las primeras síntesis de enzimas artificiales, con una cavidad o matriz de aminoácidos con los grupos adecuados para formar enlaces de hidrógeno con los reactivos y el estado de transición implicados.^{50, 70} En todos los casos, se sintetizaron proteínas que presentan entornos de reacción bien definidos en su estructura terciaria o cuaternaria, las cuales permiten aproximar a los dos sustratos implicados mediante enlaces de hidrógeno y catalizar efectivamente la reacción DA. En esta línea de pensamiento, también se ha descrito la preparación de anticuerpos catalíticos con una estructura que imita el estado de transición pericíclico de este tipo de reacción.⁷⁵ Incluso, se han

llegado a mostrar resultados catalíticos de relevancia por el uso de iones metálicos combinados con matrices de tipo biomolecular.^{51, 76}

Las zeolitas también se han descrito como catalizadores activos en diversas reacciones de Diels-Alder.⁴⁴⁻⁴⁹ Entre los primeros estudios realizados se encuentran los trabajos de Dessau *et al.*,⁴⁹ en los que una reacción DA es catalizada utilizando la zeolita ZSM-5 a alta temperatura (250-500°C). El uso de catalizadores zeolíticos suele requerir de altas temperaturas de reacción ($\geq 250^\circ\text{C}$),^{49, 58-59} en comparación con el rango que necesitan las enzimas artificiales ($\sim 4-37^\circ\text{C}$).⁵⁰⁻⁵³ Otros grupos de investigación han propuesto el uso de materiales micro y mesoporosos puramente silíceos, capaces de crear un ambiente hidrofóbico que favorezca la reacción de DA.^{41, 44-49} Las zeolitas elegidas en estos procesos se han seleccionado en función de su propiedad de tamiz molecular o mediante métodos de prueba y error, sin atender a la búsqueda de estructuras específicas que favorezcan la transformación del estado de transición DA.

La metodología de preparación de zeolitas específicas para reacciones preestablecidas podría ser un método muy conveniente para el diseño de catalizadores zeolíticos altamente activos en reacciones de tipo Diels-Alder. La síntesis de zeolitas utilizando mimicos del estado de transición permitiría la obtención de materiales con cavidades que confinase y aportase el entorno catalítico adecuado para el estado de transición, minimizando la energía de activación y la entalpía del proceso de cicloadición. Estos catalizadores inorgánicos actuarían como *trampas moleculares*, disminuyendo la correspondiente entropía de activación, y buscando parecerse a sus competidores naturales, las enzimas. La flexibilidad de las estructuras zeolíticas es mucho menor que aquella

característica de las enzimas, las enzimas artificiales y los anticuerpos. Pese a ello, está descrito que cierto grado de rigidez puede favorecer la catálisis en este tipo de reacciones.⁵⁰

Para comprobar la metodología *ab initio* propuesta, se ha elegido la reacción de Diels-Alder entre el dieno 1,3-ciclohexadieno y el dienófilo N-metilmaleimida, que se esquematiza en la **Figura 6.3.1**.

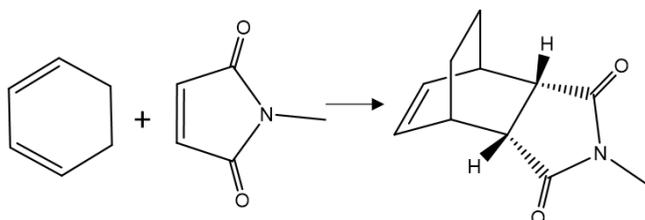
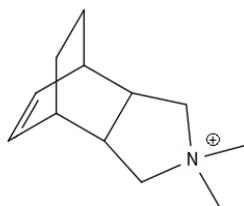


Figura 6.3.1. Reacción Diels-Alder entre el dieno 1,3-ciclohexadieno y el dienófilo N-metilmaleimida

El estado de transición para esta reacción presenta una forma y tamaño muy similar al producto resultante,⁴¹⁻⁴² de manera que se propone un agente director mímico de dicho estado: el monocatión 4,4-dimetil-4-azoniapentaciclo[2.2.0^{2.6}]undec-8-enilo (BEC-ADEO-1) (ver **Figura 6.3.2**).

Está descrito que el uso de la molécula BEC-ADEO-1 como ADEO lleva a la cristalización de la estructura zeolítica BEC en su forma pura sílice (muestra Si-BEC).⁷⁷ Este material se caracteriza por presentar un sistema tridireccional de poros grandes, con grandes cavidades en la zona de interconexión de sus tres canales. La zeolita BEC es un polimorfo de la zeolita clásica Beta (estructura BEA), pues ambas están formadas a partir de la repetición de la misma lámina cristalográfica. Ambas estructuras únicamente difieren en el orden de apilamiento, resultando en

materiales diferentes pero relacionados entre sí. En la **Figura 6.3.3** se representan los diferentes polimorfos de la zeolita Beta. La zeolita Beta convencional está constituida por un intercrecimiento de los polimorfos A y B, con un enriquecimiento del 60:40,⁷⁸ mientras que las zeolitas con estructura BEC corresponden al polimorfo C en fase pura.^{77, 79}



BEC-ADEO-1

Figura 6.3.2. Agente director de estructura orgánico utilizado para la síntesis de la muestra Si-BEC, propuesto como mimico del aducto Diels-Alder entre el 1,3-ciclohexadieno y la N-metilmaleimida

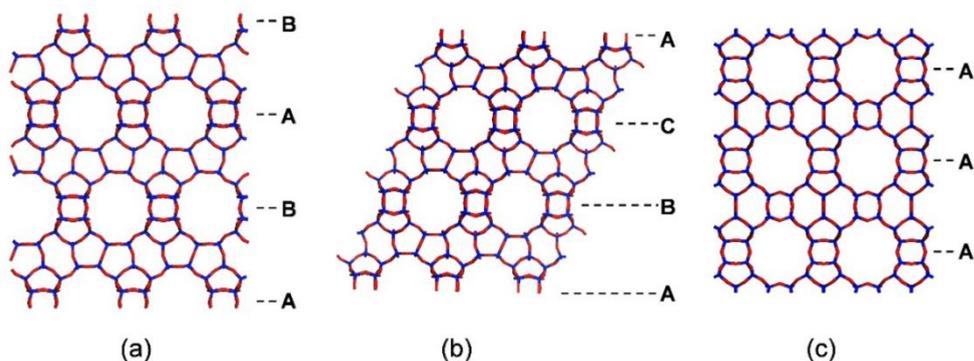


Figura 6.3.3. Representación esquemática de la estructura cristalina del polimorfo A (a), polimorfo B (b), y polimorfo C (c) de la zeolita Beta, indicando el distinto tipo de compactación de la lámina común

El empleo de la zeolita BEC pura sílice como catalizador en la reacción Diels-Alder permitiría la estabilización del correspondiente estado de transición únicamente por efecto de fuerzas de confinamiento y de dispersión, de mayor efectividad si se ha obtenido al emplear un

mímico como molécula directora. Pese a que el polimorfo C y la zeolita Beta son relativamente similares, es interesante el estudio de la actividad catalítica para ambas estructuras cristalinas. El diferente grado de confinamiento de los reactivos dentro de los poros y cavidades tendrá una repercusión directa en la estabilización del estado de transición para la reacción, de manera que la especificidad del tipo de estructura zeolítica será clave para su actividad en el proceso de cicloadición. Por otro lado, se estudiará el efecto de sólidos cristalinos mesoporosos ordenados, como el material MCM-41, los cuales han mostrado ser mejores catalizadores que ciertas zeolitas estudiadas en reacciones DA, como consecuencia de la ácida débil originada por sus silanoles superficiales.⁴⁵ En resumen, por razones comparativas, se han sintetizado y evaluado los materiales pura sílice Beta⁸⁰ y MCM-41 (muestras Si-Beta y Si-MCM-41).

Por otro lado, dado que en la literatura está descrito el efecto positivo de introducir especies de Ti tetraédricamente coordinadas y aisladas en los materiales micro y mesoporosos como sitios ácidos de tipo Lewis para llevar a cabo las reacciones de cicloadición de tipo DA,^{46, 81} también se han sintetizado los titanosilicatos con estructura BEC,⁸² BEA⁸³ y MCM-41⁸⁴ (muestras Ti-BEC, Ti-Beta y Ti-MCM-41, respectivamente).

Los procedimientos de síntesis para la obtención de los diferentes materiales a analizar se encuentran en el **apartado 3.2.3.6** de este trabajo. Sus propiedades físicoquímicas y la respectiva actividad catalítica en la reacción Diels-Alder seleccionada se mostrarán en los siguientes apartados, con el fin de demostrar la eficacia de la metodología *ab initio* en la síntesis de zeolitas.

6.3.2. Propiedades fisicoquímicas de los materiales *ab initio* obtenidos

En la **Figura 6.3.4** se recogen los difractogramas de rayos X en polvo para las muestras pura sílice (Si-BEC, Si-Beta y Si-MCM-41 (**Figura 6.3.4a**), y titanosilíceas (Ti-BEC, Ti-Beta y Ti-MCM-41 (**Figura 6.3.4b**) estudiadas. Todas las fases obtenidas son puras, sin observarse impurezas, y presentan buenas cristalinidades. Los sólidos Si-BEC y Ti-BEC muestran los picos característicos del polimorfo C puro de la zeolita Beta, mientras que Si-Beta y Ti-Beta presentan los patrones de difracción propios del intercrecimiento de los polimorfos A y B. Las muestras Si-MCM-41 y Ti-MCM-41 presentan los difractogramas esperados para este tipo de sólidos mesoporosos, con un pico centrado aproximadamente a 2° , y dos picos de menor intensidad entre $4-5^\circ$.

La morfología y el tamaño de los cristales de los materiales estudiados se ha determinado mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Las imágenes seleccionadas se muestran en la **Figura 6.3.5**. La muestra Si-Beta está formada por pequeños cristales de $0.2-0.3 \mu\text{m}$ que están aglomerados en partículas de mayor tamaño ($\sim 1-2 \mu\text{m}$), mientras que Si-BEC presenta cristales alargados tetragonales con tamaños entre $0.2-1 \mu\text{m}$ (ver **Figura 6.3.5**). Las imágenes de microscopía electrónica de las zeolitas Ti-BEC y Ti-Beta muestran que ambos materiales están formados por agregados de cristales octaédricos con tamaños análogos ($\sim 0.4-0.5 \mu\text{m}$, ver **Figura 6.3.5**). Las muestras mesoporosas Si-MCM-41 y Ti-MCM-41 presentan la morfología típica de este tipo de materiales cristalinos.

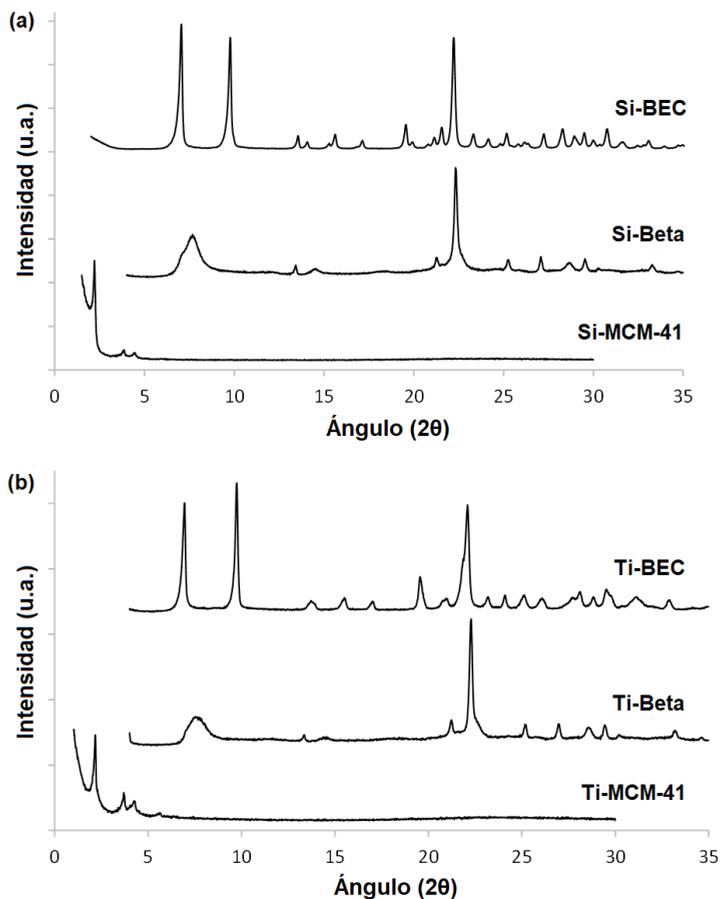


Figura 6.3.4. Difractogramas de rayos X en polvo de las muestras pura sílice (a) y titanosilíceas (b) probadas como catalizadores en la reacción de tipo Diels-Alder

En la **Tabla 6.3.1** se resumen los tamaños medios de cristal, el contenido de Ti medido por ICP-AES, y las propiedades texturales medidas por adsorción de N_2 para los sólidos estudiados. Se observa que el contenido final del material Ti-BEC obtenido ($Si/Ti = 240$, ver **Tabla 6.3.1**) es menor que para los catalizadores Ti-Beta y Ti-MCM-41 ($Si/Ti = 180$ y 50 , respectivamente, ver **Tabla 6.3.1**). Los resultados de área BET,

área superficial externa y área de microporo de los materiales son acordes a los tamaños de cristal observados. En la **Tabla 6.3.1** destacan las grandes áreas BET de las muestras Si-MCM-41 y Ti-MCM-41 (~ 730 y $970 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente), como era de esperar para este tipo de materiales mesoporosos.

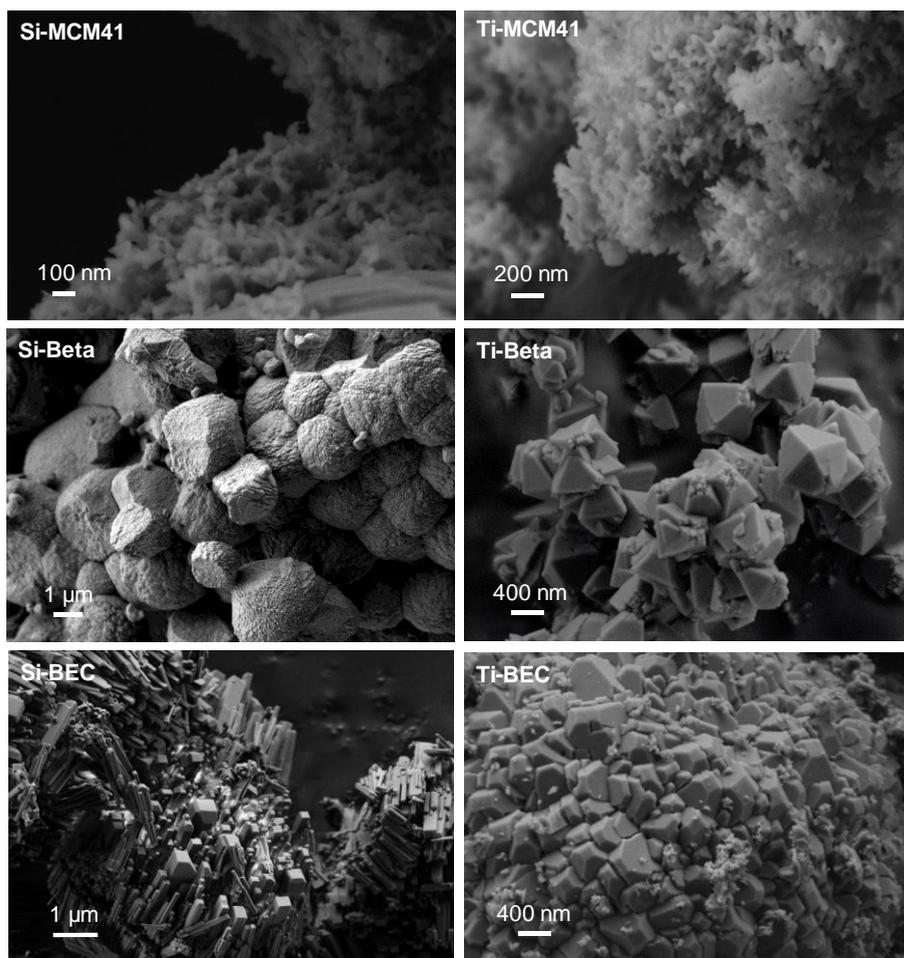


Figura 6.3.5. Imágenes de FE-SEM de las muestras probadas como catalizadores en la reacción de tipo Diels-Alder

Tabla 6.3.1. Propiedades fisicoquímicas de los materiales estudiados para la reacción de tipo Diels-Alder

Muestra	Tamaño de cristal (μm)	Si/Ti _{ICP}	Área BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Área de microporo ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Área superficial externa ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
Si-MCM-41	0.05-0.10	---	731	---	---
Si-Beta	0.2-0.3	---	453	409	44
Si-BEC	0.2x1	---	389	365	24
Ti-MCM-41	0.05-0.10	180	968	---	---
Ti-Beta	0.5	50	494	469	25
Ti-BEC	0.4-0.5	240	500	460	40

Los espectros UV-Vis para las muestras con titanio calcinadas (Ti-BEC, Ti-Beta y Ti-MCM-41) se muestran en la **Figura 6.3.6**. En todos los espectros se observa una banda principal centrada a $\sim 220\text{-}230\text{ nm}$, correspondiente al titanio tetraédricamente coordinado, lo cual confirma la presencia del metal formando parte de la red cristalina.⁸¹

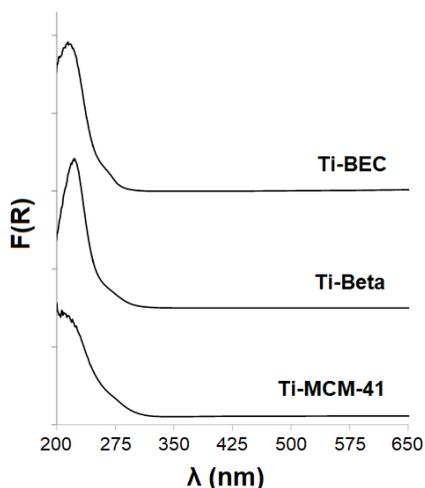


Figura 6.3.6. Espectros UV-Vis de las muestras titanosilíceas probadas como catalizadores en la reacción de tipo Diels-Alder

6.3.3. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales *ab initio* en la reacción entre N-metilmaleimida y 1,3-ciclohexadieno

En los apartados anteriores se ha expuesto la metodología *ab initio* en la síntesis de zeolitas para la reacción de tipo Diels-Alder entre el 1,3-ciclohexadieno y la N-metilmaleimida, así como la caracterización de las muestras propuestas como catalizadores para dicho proceso. Las condiciones operativas del estudio catalítico desarrollado a continuación se han descrito en el **apartado 3.4.5** de este trabajo.

En la **Figura 6.3.7** se resumen las curvas de la actividad catalítica para las muestras pura sílice (Si-BEC, Si-Beta y Si-MCM-41 (**Figura 6.3.7a**), y titanosilíceas (Ti-BEC, Ti-Beta y Ti-MCM-41 (**Figura 6.3.7b**), obtenidas a una temperatura de 60°C. La reacción DA estudiada sigue una cinética de segundo orden, de primer orden respecto a cada uno de los reactivos. Utilizando la correspondiente ecuación de velocidad integrada, es posible calcular las constantes de velocidad cinéticas (k) y las velocidades iniciales para cada catalizador a una temperatura dada. En la **Tabla 6.3.2** se recogen las velocidades iniciales relativas de cada uno de los materiales estudiados respecto a la velocidad inicial de la reacción sin catalizar.

Cuando la actividad para la reacción DA se evalúa a 60°C, la forma pura sílice de la zeolita BEC (Si-BEC) muestra una velocidad inicial 2-2.5 veces mayor respecto a la observada para la reacción sin catalizar o cuando se emplea el polimorfo pura sílice con estructura tipo Beta (Si-Beta, ver **Tabla 6.3.2**). Este resultado mostraría el impacto directo para la catálisis que tiene el uso de ADEOs mímicos, permitiendo dirigir la

síntesis hacia estructuras de gran especificidad, con un mejor confinamiento de reactivos e intermedios de reacción frente a otros materiales de estructura análoga. Además, pese a que la muestra Si-MCM-41 presenta una velocidad inicial relativa a 60°C mayor que la observada para el sólido Si-Beta, la zeolita Si-BEC sigue mostrando una velocidad inicial 1.7 veces superior a la del material mesoporoso, de acuerdo con los datos recogidos en la **Tabla 6.3.2**. Por lo tanto, la actividad catalítica a bajas temperaturas como consecuencia de la optimización del confinamiento supera la actividad del material MCM-41 pura sílice, con una gran área superficial accesible. Los resultados obtenidos de la síntesis y la evaluación catalítica de los diferentes materiales pura sílice estudiados, evidencian los beneficios catalíticos de usar *zeolitas impresas* en este ejemplo de reacción DA.

Tabla 6.3.2. Velocidades de reacción iniciales relativas de los materiales estudiados para la reacción de tipo Diels-Alder, respecto a la velocidad inicial de reacción sin catalizador, r_0/r_0 térmico (condiciones de reacción: 0.26 mmol 1,3-ciclohexadieno, 0.20 mmol N-metilmaleimida, 2 ml CDCl_3 , masa de catalizador = 30 mg)

Muestra	r_0/r_0 térmico (60°C)	r_0/r_0 térmico (100°C)
Si-MCM-41	1.6	1.7
Si-Beta	1.3	1.1
Si-BEC	2.5	1.4
Ti-MCM-41	1.7	1.6
Ti-Beta	1.7	---
Ti-BEC	3.7	1.9

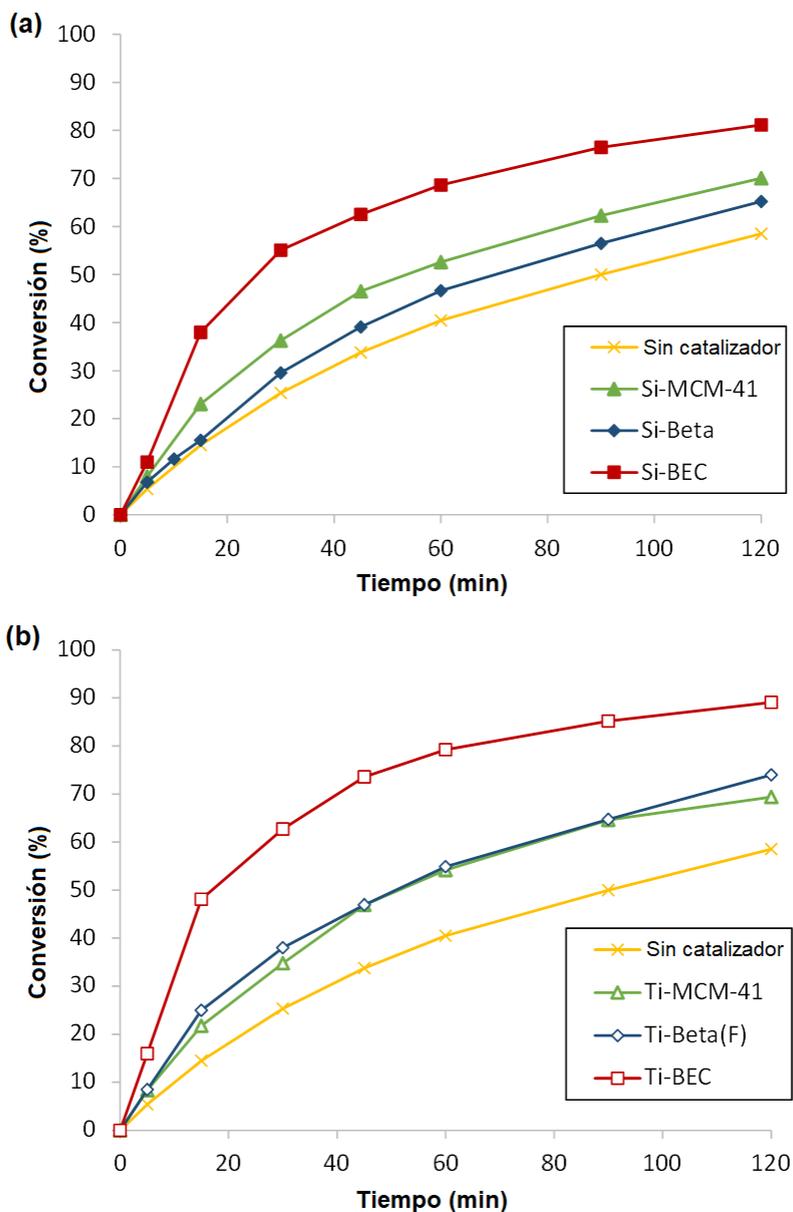


Figura 6.3.7. Actividad catalítica de las muestras pura sílice (a) y titanosilíceas (b) probadas como catalizadores en la reacción de tipo Diels-Alder (condiciones de reacción: $T = 60^{\circ}\text{C}$, 0.26 mmol 1,3-ciclohexadieno, 0.20 mmol N-metilmaleimida, 2 ml CDCl_3 , masa de catalizador = 30 mg)

Es interesante observar que las tendencias catalíticas son especialmente diferentes cuando la reacción de cicloadición se lleva a cabo a altas temperaturas (p.e., 100°C). En esas condiciones, la muestra Si-MCM-41 presenta un mejor comportamiento catalítico que Si-BEC, observándose un incremento 1.2 veces superior al comparar sus velocidades iniciales (ver **Tabla 6.3.2**). Estas observaciones ponen en relevancia la importancia de los efectos de estabilización logrados por las distintas estructuras catalíticas analizadas en función de la temperatura de reacción, claramente influenciados por las correspondientes entalpías y entropías del estado de transición. Con el fin de comprobar esta teoría, se han calculado los diferentes parámetros termodinámicos para los distintos catalizadores estudiados en la reacción de cicloadición.

Por un lado, se ha realizado el cálculo de las energías de activación (E_a) para la reacción catalizada por los distintos materiales. Para ello se ha aplicado la ecuación de Arrhenius linealizada (ver **Figura 6.3.8**). Igualmente, se han obtenido los valores de la variación de la entalpía de activación (ΔH^\ddagger) y la entropía de activación (ΔS^\ddagger) utilizando la ecuación linealizada de Eyring-Polanyi (ver **Figura 6.3.9**). Las ecuaciones empleadas y la correspondiente linealización llevada a cabo se describen con más detalle en el **apartado 3.4.5**. Los valores de obtenidos de E_a , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger se encuentran resumidos en la **Tabla 6.3.3**.

De acuerdo con los datos recogidos en la **Tabla 6.3.3**, se observa que las barreras entrópicas son más positivas para la muestra Si-MCM-41 (~ 50 J/mol·K), de manera que la menor barrera entálpica exhibida por el catalizador Si-BEC (~ 20 KJ/mol menor) es suficiente para superar la barrera entrópica a bajas temperaturas. Este efecto explica las diferentes

actividades catalíticas observadas en función de la temperatura de reacción estudiada, de manera que a bajas temperaturas el mayor grado de solvatación y confinamiento es determinante para conseguir mejoras catalíticas.¹⁷

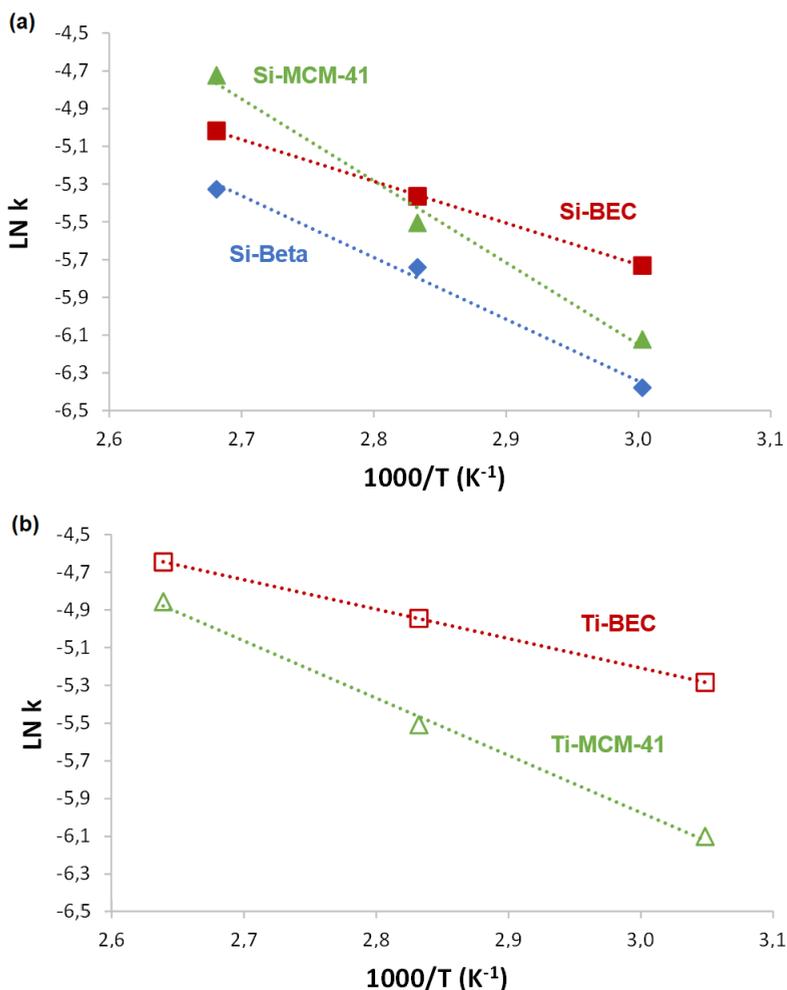


Figura 6.3.8. Gráficas de linealización de la ecuación de Arrhenius para las muestras pura sílice (a) y titanosilíceas (b) probadas como catalizadores en la reacción de tipo Diels-Alder (condiciones de reacción: T = 60°C, 80°C, 100°C; 0.26 mmol 1,3-ciclohexadieno; 0.20 mmol N-metilmaleimida; 2 ml CDCl₃; masa de catalizador = 30 mg)

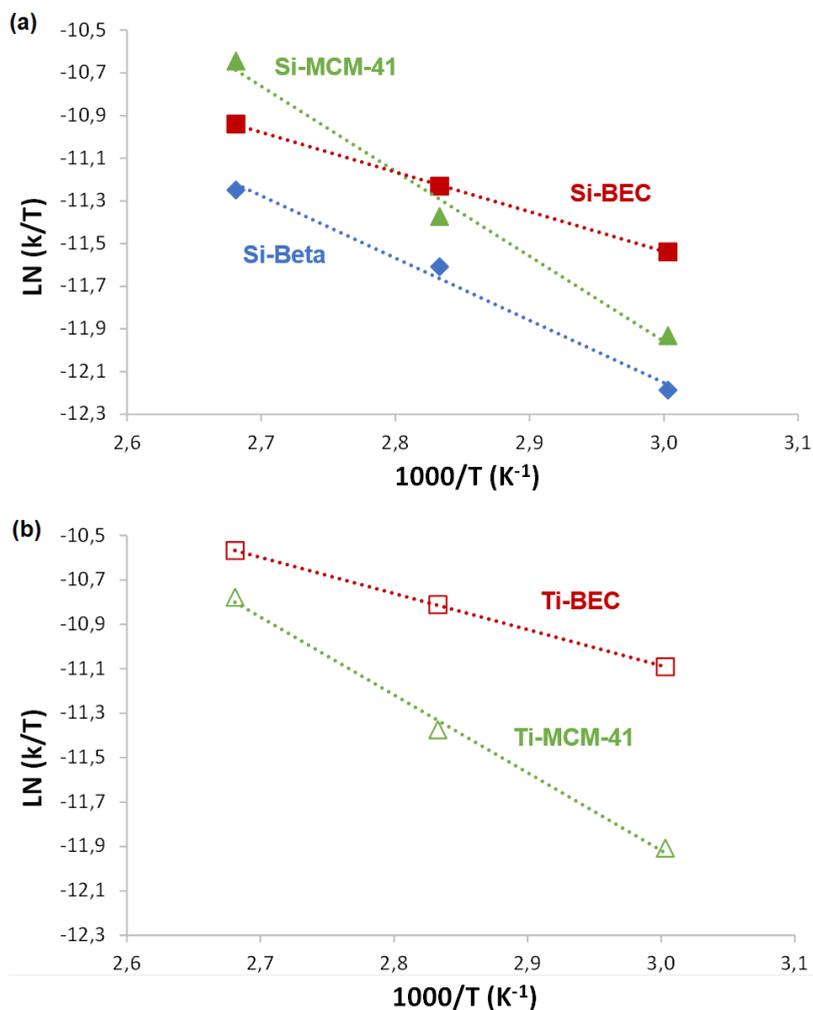


Figura 6.3.9. Gráficas de linealización de la ecuación de Eyring-Polanyi para las muestras pura sílice (a) y titanosilíceas (b) probadas como catalizadores en la reacción de tipo Diels-Alder (condiciones de reacción: T = 60°C, 80°C, 100°C; 0.26 mmol 1,3-ciclohexadieno; 0.20 mmol N-metilmaleimida; 2 ml CDCl₃; masa de catalizador = 30 mg)

Tabla 6.3.3. Valores experimentales de energías de activación (E_a), y entalpías (ΔH^\ddagger) y entropías (ΔS^\ddagger) de activación del ET, obtenidos de la ecuación de Arrhenius y la aproximación de Eyring-Polanyi respectivamente, para los materiales probados como catalizadores en la reacción de tipo Diels-Alder

Muestra	E_a (J·mol ⁻¹) (±3.5)	ΔH^\ddagger (KJ·mol ⁻¹) (±3.5)	ΔS^\ddagger (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹) (±9)
Térmico	34.4	31.5	-206
Si-MCM-41	36.0	33.1	-197
Si-Beta	27.2	24.3	-225
Si-BEC	18.4	15.5	-247
Ti-MCM-41	32.1	29.1	-209
Ti-BEC	16.4	13.5	-249

Los parámetros termodinámicos recogidos en la **Tabla 6.3.3** y los gráficos de la ecuación linealizada de Arrhenius (**Figura 6.3.8a**) apoyan firmemente el beneficio de la síntesis a medida de zeolitas a partir de ADEOs análogos al intermedio de reacción. Una mayor estabilización del estado de transición en una estructura de tipo BEC explica el valor de energía de activación para la zeolita Si-BEC (18.4 KJ·mol⁻¹), considerablemente menor en comparación con los valores de energías de activación calculados para las muestras Si-Beta y Si-MCM-41 (27.2 y 36.0 KJ·mol⁻¹, respectivamente). Si se considera la aproximación de Eyring-Polanyi (ver **Figura 6.3.9a**) se obtienen valores de la variación de la entalpía de activación para el proceso de 15.5, 24.3 y 33.1 KJ·mol⁻¹, para las muestras Si-BEC, Si-Beta y Si-MCM-41, respectivamente. En la **Tabla 6.3.3** también se encuentran los datos calculados para la variación de entropía del estado de transición, observándose los valores más negativos para la muestra Si-BEC (-247 J·mol⁻¹·K⁻¹) y el más positivo para

el material mesoporoso Si-MCM-41 ($-197 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), como era de esperar al comparar el material que produce el mayor confinamiento frente al que presenta la estructura más abierta.

Los resultados catalíticos para la reacción de DA muestran una clara mejoría para todos los catalizadores cuando se les incorpora Ti en su estructura (ver **Figura 6.3.7b**), siendo ese incremento mayor para los materiales de naturaleza zeolítica (ver la $r_0/r_{0 \text{ thermal}}$ a 60°C en **Tabla 6.3.2**). Tal y como se indicó anteriormente, la introducción de átomos de titanio dentro de la red zeolítica aporta acidez de tipo Lewis, mejorando el respectivo proceso de catálisis. El comportamiento catalítico de la muestra Ti-BEC sigue siendo superior al resto (ver curvas cinéticas en **Figura 6.3.7b**), pese a presentar un menor contenido de Ti (valores Si/Ti en **Tabla 6.3.1**). Además, la actividad aportada por los centros activos introducidos sigue siendo menor en comparación con el beneficio logrado al aumentar el confinamiento entre estructura y estados de transición, como se observa de los gráficos de linealización de la ecuación de Arrhenius (**Figura 6.3.8b**), de la ecuación de Eyring-Polanyi (**Figura 6.3.9b**) y los valores extraídos en la **Tabla 6.3.3**. La entalpía de activación es ligeramente menor para la zeolita BEC con titanio en comparación con la forma pura sílice (15.5 y $13.5 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para Si-BEC y Ti-BEC, respectivamente en **Tabla 6.3.3**), mientras que las entropías de activación permanecen prácticamente inalteradas (-247 y $-249 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para Si-BEC y Ti-BEC, respectivamente, ver **Tabla 6.3.3**). Los resultados obtenidos subrayan los beneficios de combinar un confinamiento adaptado para el estado de transición de la reacción con sitios activos adecuados.

Para finalizar, destacar que la síntesis de zeolitas de tipo BEC mediante el uso de ADEOs mímicos del estado de transición para la reacción entre la N-metilmaleimida y el 1,3-ciclohexadieno permite obtener sólidos catalíticamente más activos, en comparación con otros materiales de similar estructura (zeolita Beta) o de gran accesibilidad (MCM-41). El estudio realizado muestra una menor entalpía de activación y una mayor disminución de la entropía asociada cuando se emplea la zeolita sintetizada con un análogo mímico del estado de transición, ya que dicho material presentaría la cavidad más adecuada para un confinamiento óptimo entre los intermedios de reacción y el catalizador. Estos resultados se mantienen, mientras la actividad catalítica aumenta, cuando se introducen sitios ácidos de tipo Lewis en la zeolita. De esta manera, la metodología *ab initio* propuesta para la preparación de materiales zeolíticos iría un paso más allá, al mostrar similitudes conceptuales con las nuevas técnicas de diseño de enzimas artificiales, donde una matriz con las proteínas y los sitios activos adecuadas se elige mediante cálculos computacionales.^{13, 85-86}

6.4. Conclusiones

En este capítulo de la tesis doctoral se ha propuesto la metodología de síntesis de zeolitas *ab initio*, consistente en el uso de mímicos del estado de transición de reacciones con relevancia industrial para su uso como ADEOs en la preparación de materiales zeolíticos. Para demostrar la eficacia del concepto, se han utilizado reacciones modelo en las que el estado de transición presenta una forma y tamaño similar al producto final, de mayor volumen en comparación con los reactivos.

Inicialmente, la metodología de partida se ha aplicado en la reacción de isomerización de la molécula endo-triciclodecano para la síntesis de adamantano. Los materiales zeolíticos resultantes presentan la estructura MWW, mostrando mejoras en la actividad catalítica y la selectividad hacia el adamantano en comparación con las zeolitas comerciales más activas descritas en la literatura para dicho proceso.

El segundo caso se basa en la reacción de tipo Diels-Alder entre la N-metilmaleimida y el 1,3-ciclohexadieno. Considerando el aducto de la cicloadición, se ha dirigido la síntesis hacia la zeolita BEC utilizando mímicos del estado de transición. De acuerdo con el tipo de reacción, se ha introducido Ti en la estructura como centros ácidos de tipo Lewis, con el fin de mejorar su actividad catalítica.

Los materiales tipo BEC obtenidos, pura sílice y con Ti, se han evaluado en la reacción Diels-Alder propuesta junto a otras muestras de similar estructura (zeolita Beta) o materiales mesoporosos de reconocida actividad en dicho tipo de reacciones (MCM-41). El mejor comportamiento catalítico ha sido mostrado por aquellos materiales obtenidos mediante la metodología *ab initio*.

Además, se ha realizado un estudio termodinámico con los diferentes catalizadores para dicha reacción de cicloadición. Los resultados obtenidos para las entalpías y entropías de activación reafirman la efectividad de la metodología propuesta, confirmando las hipótesis de partida en las que se apoya el beneficio de utilizar mímicos del estado de transición en la síntesis de materiales zeolíticos.

6.5. Referencias

1. A. Corma. *Chemical Reviews*, **1995**, 95, 559.
2. R. Staudt, M. Thommes. *Zeolites and Adsorption: Model materials and applications from Zeolites, Model Materials to Industrial Catalysts*. Eds.: J. Cejka, J. Perez-Pariente, W.J. Roth. **2008**, capítulo 9, 207.
3. W. Vermeiren, J. P. Gilson. *Topics in Catalysis*, **2009**, 52, 1131
4. M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra. *Chemical Reviews*, **2011**, 111, 1072.
5. D. E. De Vos, P. A. Jacobs. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, 82, 293.
6. P. A. Jacobs, M. Dusselier, B. F. Sels. *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, 53, 8621.
7. P. Y. Dapsens, C. Mondelli, J. Perez-Ramirez. *ACS Catalysis*, **2012**, 2, 1487.
8. M. E. Davis. *Chemistry of Materials*, **2014**, 26, 239.
9. M. Moliner, F. Rey, A. Corma. *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52, 13880.
10. J. E. Schmidt, M. W. Deem, M. E. Davis. *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, 53, 8372.
11. P. Eliášová, M. Opanasenko, P. S. Wheatley, M. Shamzhy, M. Mazur, P. Nachtigall, W. J. Roth, R. E. Morris, J. Čejka. *Chemical Society Reviews*, **2015**, 44, 7177.
12. A. Bhan, A. D. Allian, G. J. Sunley, D. J. Law, E. Iglesia. *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129, 4919.
13. M. Boronat, C. Martínez-Sánchez, D. Law, A. Corma. *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130, 16316.

14. M. Boronat, C. Martínez, A. Corma. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, 13, 2603.
15. R. Gounder, E. Iglesia. *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 1958.
16. S. Herrmann, E. Iglesia. *Journal of Catalysis*, **2017**, 346, 134.
17. R. Gounder, E. Iglesia. *Accounts of Chemical Research*, **2012**, 45, 229.
18. J. Heilmann, W. F. Maier. *Angewandte Chemie International Edition*, **1994**, 33, 471.
19. G. Wulff, B. Heide, G. Helfmeier. *Journal of the American Chemical Society*, **1986**, 108, 1089.
20. W. R. Ahmad, M. E. Davis. *Catalysis Letters*, **1996**, 40, 109.
21. A. Katz, M. E. Davis. *Nature*, **2000**, 403, 286.
22. J. E. Lofgreen, G. A. Ozin. *Chemical Society Reviews*, **2014**, 43, 911.
23. E. M. Gallego, M. T. Portilla, C. Paris, A. Leon-Escamilla, M. Boronat, M. Moliner, A. Corma. *Science*, **2017**, 355, 1051.
24. E. M. Engler, M. Farcasiu, A. Sevin, J. M. Cense, P. V. R. Schleyer. *Journal of the American Chemical Society*, **1973**, 95, 5769.
25. A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente. *Zeolites*, **1995**, 15, 2.
26. A. S. Fung, S. L. Lawton, W. J. Roth. Synthetic layered MCM-56, its synthesis and use. US 5362697, **1994**.
27. A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass. *Nature*, **1998**, 396, 353.
28. H. Y. Luo, V. K. Michaelis, S. Hodges, R. G. Griffin, Y. Román-Leshkov. *Chemical Science*, **2015**, 6, 6320.
29. Q. A. Acton. *Advances in Adamantane Research and Application*. Scholarly Editions, **2013**.

30. P. R. Schleyer. *Journal of the American Chemical Society*, **1957**, 79, 3292.
31. G. C. Lau, W. F. Maier. *Langmuir*, **1987**, 3, 164.
32. K. Honna, M. Sugimoto, N. Shimizu, K. Kurisaki. *Chemistry Letters*, **1986**, 15, 315.
33. Z. Gao, H. B. Yang. *Chinese Journal of Chemistry*, **1994**, 12, 52.
34. M. Navrátilová, K. Sporka. *Applied Catalysis A: General*, **2000**, 203, 127.
35. P. R. Schleyer, M. M. Donaldson. *Journal of the American Chemical Society*, **1960**, 82, 4645.
36. S. I. Zones. Zeolite SSZ-13 and its method of preparation. US 4544538, **1985**.
37. M. J. Diaz, M. A. Cambor, C. Corell, A. Corma. Zeolite ITQ-1. US 6077498, **2000**.
38. V. J. Margarit, M. E. Martínez-Armero, M. T. Navarro, C. Martínez, A. Corma. *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**, 54, 13724.
39. W. J. Roth. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2005**, 158, 19.
40. G. G. Juttu, R. F Lobo. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2000**, 40, 9.
41. A. Corma. *Catalysis Reviews*, **2004**, 46, 369.
42. M. Yoshizawa, M. Tamura, M. Fujita. *Science*, **2006**, 312, 251.
43. E. G. Gordeev, V. P. Ananikov. *PLOS ONE*, **2015**.
44. Y. Narayana Murthy, C. Pillai. *Synthetic Communications*, **1991**, 21, 783.
45. Y. Kubota, H. Ishida, R. Nakamura, Y. Sugi. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2003**, 146, 749.

46. M. V. Gomez, A. Cantin, A. Corma, A. de la Hoz. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, **2005**, 240, 16.

47. M. Onaka, R. Yamasaki, T. Ookoshi. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1999**, 121, 139.

48. A. Cantín, M. V. Gómez, A. De la Hoz. *The Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **2016**, 12, 2181.

49. R. M. Dessau. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1986**, 1167.

50. N. Preiswerk, T. Beck, J. D. Schulz, P. Milovnik, C. Mayer, J. B. Siegel, D. Baker, D. Hilvert. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, **2014**, 111, 8013.

51. G. Roelfes, B. L. Feringa. *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, 44, 3230.

52. A. Palma, M. Artelsmair, G. Wu, X. Lu, S. Barrow, N. Uddin, E. Rosta, E. Masson, O. Scherman. *Angewandte Chemie International Edition*, **2017**, 56, 15688.

53. P. Deuss, G. Popa, A. M. Z. Slawin, W. Laan, P. C. J. Kamer. *ChemCatChem*, **2013**, 5, 1184.

54. K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis. *Angewandte Chemie International Edition*, **2002**, 41, 1668.

55. O. Diels, K. Alder. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1928**, 460, 98.

56. R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heusler, W. M. McLamore. *Journal of the American Chemical Society*, **1952**, 74, 4223.

57. R. B. Woodward, F. E. Bader, H. Bickel, A. J. Frey, R. W. Kierstead. *Journal of the American Chemical Society*, **1956**, 78, 2023.

58. J. J. Pacheco, M. E. Davis. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, **2014**, *111*, 8363.
59. A. E. Settle, L. Berstis, N. A. Rorrer, Y. Roman-Leshkov, G. T. Beckham, R. M. Richards, D. R. Vardon. *Green Chemistry*, **2017**, *19*, 3468.
60. M. I. Page, W. P. Jencks. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, **1971**, *68*, 1678.
61. G. M. Ho, C. J. Huang, E. Y. Li, S. K. Hsu, T. Wu, M. M. L. Zulueta, K. B. Wu, S. C. Hung. *Scientific Reports*, **2016**, *6*, número 35147.
62. A. Marrocchi, L. Minuti, A. Taticchi, H. W. Scheeren. *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 4959.
63. D. A. Seeley. *Journal of the American Chemical Society*, **1972**, *94*, 4378.
64. F. Xu, X. Xiao, T. R. Hoye. *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, *139*, 8400.
65. S. Yamabe, T. Dai, T. Minato. *Journal of the American Chemical Society*, **1995**, *117*, 10994.
66. O. Yilmaz, N. S. Kus, T. Tunç, E. Sahin. *Journal of Molecular Structure*, **2015**, *1098*, 72.
67. S. Song, G. Wu, W. Dai, N. Guan, L. Li. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, **2016**, *420*, 134.
68. A. C. Coda, G. Desimoni, E. Ferrari, P. P. Righetti, G. Tacconi. *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 1611.
69. S. Otto, F. Bertoncin, J. B. F. N. Engberts. *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, *118*, 7702.
70. J. B. Siegel, A. Zanghellini, H. M. Lovick, G. Kiss, A. R. Lambert, J. L. G. St.Clair, J. L., D. Hilvert, M. H. Gelb, B. R. Stoddard, K. N. Houk, F. E. Michael, D. Baker. *Science*, **2010**, *329*, 309.

71. W. Blokzijl, M. J. Blandamer, J. B. F. N. Engberts. *Journal of the American Chemical Society*, **1991**, 113, 4241.
72. H. Oikawa, T. Tokiwano. *Natural Product Reports*, **2004**, 21, 321.
73. H. Oikawa. *Comprehensive Natural Products II. Chemistry And Biology*, Vol B. Eds.: L. Mander, H. W. Liu, Oxford Elsevier, **2010**.
74. H. Oikawa. *Cell Chemical Biology*, **2016**, 23, 429.
75. A. C. Braisted, P. G. Schultz. *Journal of the American Chemical Society*, **1990**, 112, 7430.
76. M. T. Reetz. *The Chemical Record*, **2012**, 12, 391.
77. A. Cantin, A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, J. L. Jordá, M. Moliner, F. Rey. *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, 45, 8013.
78. J. B. Higgins, R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, A. C. Rohrman, J. D. Wood, G. T. Kerr, W. J. Rohrbaugh. *Zeolites*, **1988**, 8, 446.
79. A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia. *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, 40, 2277.
80. M. A. Camblor, A. Corma, S. Valencia. *Chemical Communications*, **1996**, 2365.
81. M. Moliner, A. Corma. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, 189, 31.
82. M. Moliner, P. Serna, A. Cantín, G. Sastre, M. Díaz-Cabañas, A. Corma. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112, 19547.
83. T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, J. M. Guil, A. Martínez, J. A. Perdigón-Melón, S. Valencia. *The Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, 102, 75.
84. A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1994**, 147.
85. A. Corma. *Angewandte Chemie International Edition*, **2016**, 55, 6112.

86. R. Bermejo-Deval, R. S. Assary, E. Nikolla, M. Moliner, Y. Román-Leshkov, S. J. Hwang, A. Palsdottir, D. Silverman, R. F. Lobo, L. A. Curtiss, M. E. Davis. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, **2012**, *109*, 9727.

Capítulo 7

CONCLUSIONES GENERALES

En la presente tesis doctoral se han mostrado nuevas metodologías de síntesis de materiales zeolíticos con un control completo de su estructura cristalina, sus propiedades fisicoquímicas y texturales, así como una distribución homogénea de sus centros activos, para su uso como catalizadores heterogéneos en procesos químicos de interés industrial.

Al final de cada capítulo se han recogido de manera detallada las conclusiones obtenidas de la discusión de los resultados desarrollados en el mismo. Sin embargo, a continuación se enumeran las conclusiones más relevantes del presente estudio.

❖ **Síntesis de zeolitas de poro pequeño con estructura CHA con control de sus centros activos**

En la primera parte de la tesis, se ha descrito la preparación de la zeolita de poro pequeño SSZ-13 en su forma nanocristalina, con relaciones Si/Al intermedias-altas y buenos rendimientos de síntesis. La metodología utilizada combina el uso de zeolitas FAU como única fuente de silicio y aluminio, empleando el catión orgánico TMA⁺ como agente director para la estructura tipo CHA.

La posibilidad de llevar a cabo la síntesis en ausencia de iones inorgánicos de compensación (ej.: Na⁺) permite una distribución homogénea y optimizada de las especies de aluminio en la red cristalina. El control de la distribución de los centros activos en los materiales obtenidos con la nueva metodología propuesta puede suponer un impacto positivo en sus propiedades catalíticas.

Las propiedades fisicoquímicas de estas zeolitas, especialmente la combinación de una distribución adecuada del aluminio junto al tamaño de cristal, hacen de los materiales SSZ-13 obtenidos excelentes catalizadores para el proceso de metanol a olefinas, con un tiempo de vida media superior al mostrado por otras zeolitas SSZ-13 descritas en la bibliografía, sin verse modificadas las selectividades a productos propias de los sólidos con estructura cristalina CHA.

❖ Síntesis de zeolitas nanocristalinas con estructura MFI, BEA y MWW utilizando agentes directores de estructura sencillos

En este capítulo se ha logrado la síntesis de los aluminosilicatos correspondientes a las estructuras zeolíticas ZSM-5, Beta y MCM-22 en su forma nanocristalina, con excelentes rendimientos de síntesis y composiciones químicas bien controladas. Para ello, se han empleado como agentes directores amonios monocatiónicos cíclicos alquil-sustituidos de estructura sencilla, que minimizarían los costes de producción a gran escala de estos materiales en comparación con las metodologías descritas en la literatura.

Las nanozeolitas ZSM-5, Beta y MCM-22 sintetizadas se han evaluado como catalizadores en diferentes reacciones de relevancia industrial: el proceso MTO, la síntesis de cumeno y la oligomerización de 1-penteno. La disminución del tamaño del cristal ha supuesto en todas las reacciones una mejora de las actividades catalíticas y las selectividades hacia los productos de interés, en

comparación con las zeolitas obtenidas utilizando ADEOs comerciales.

Los resultados obtenidos parecen indicar que el uso o adición controlada de cationes cíclicos sencillos alquil-sustituídos en el medio de síntesis permite controlar y/o modificar el crecimiento durante la cristalización de zeolitas. Esta metodología de síntesis podría extenderse a la preparación de otras estructuras zeolíticas, con el fin de mejorar sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas en reacciones de interés.

❖ **Síntesis de zeolitas con control de la cavidad catalítica**

Para finalizar este trabajo, se ha propuesto un concepto innovador en la síntesis de zeolitas: la metodología *ab initio*. El procedimiento permitiría el control de la cavidad catalítica para reacciones de relevancia industrial, mediante el uso de mímicos del estado de transición como ADEOs en la preparación de materiales zeolíticos.

La metodología expuesta se ha aplicado en la reacción de isomerización de la molécula endo-triciclododecano para su transformación en la especie adamantano, obteniéndose materiales con estructura tipo MWW. Las zeolitas sintetizadas presentan mejoras en el rendimiento y la selectividad catalítica hacia el adamantano en comparación con zeolitas comerciales descritas previamente para dicha reacción.

La reacción de tipo Diels-Alder entre la N-metilmaleimida y el 1,3-ciclohexadieno se ha utilizado como segundo ejemplo del

concepto propuesto. Los ADEOs elegidos como mímicos permiten dirigir la síntesis hacia zeolitas con estructura BEC, que muestran una mayor actividad catalítica en comparación con otros materiales de similar estructura o conocida actividad en dicho proceso. Cálculos empíricos han permitido obtener los valores experimentales de las entalpías y entropías de activación para dicha reacción de cicloadición, confirmando la eficacia de la metodología *ab initio*.

Como conclusión general, decir que la búsqueda de procesos químicos más sostenibles, dentro de la llamada economía circular, hace de las zeolitas excelentes candidatos como catalizadores heterogéneos respetuosos con el medioambiente. Por ello, la preparación de nuevas estructuras, la mejora de sus propiedades fisicoquímicas, especialmente en lo referente al control de sus propiedades texturales, y/o de los métodos de preparación de estos materiales, son la base de las principales investigaciones científicas llevadas a cabo sobre este tipo de sólidos inorgánicos. Desde un punto de vista industrial, las limitaciones en las condiciones de preparación, debido a la síntesis y coste del ADEO empleado y/o el control de las propiedades fisicoquímicas (distribución y número de centros activos, tamaño de cristal, etc.), disminuyen el uso real de las zeolitas como catalizadores. La búsqueda de metodologías de síntesis donde se empleen ADEOs más sencillos y baratos, así como métodos de preparación de zeolitas de pequeño tamaño (por ejemplo, zeolitas nanométricas) y más selectivas, son estrategias clave para incrementar el empleo de estos materiales como catalizadores industriales.

ANEXO I

CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS TIPOS DE ZEOLITAS SINTETIZADOS

En este anexo se resumen las principales características estructurales de los diferentes tipos de zeolitas sintetizados durante la tesis doctoral (CHA, MFI, BEA, MWW, y BEC), con el fin de facilitar la comprensión de las discusiones y conclusiones expuestas a lo largo del presente trabajo.

Los datos e imágenes mostradas se han obtenido de la página web de la *International Zeolite Association* (IZA), a partir del apartado *Database of Zeolite Structures* (<http://www.iza-structure.org/databases/>).

* El *volumen ocupable* representa la fracción de volumen disponible en la celda unidad que puede ser visitada por una hipotética molécula de agua esférica de radio 1.4 Å. El volumen disponible es el volumen que queda libre tras sustraer los volúmenes de las esferas atómicas de Van der Waals.

** El *volumen accesible* indica la porción del *volumen ocupable* que se extiende a lo largo de todas las celdas unidad. Algunos poros/cavidades poseen ventanas que son demasiado pequeñas para permitir el acceso de moléculas de agua y por lo tanto representan regiones ocupables aisladas.

❖ Estructura tipo CHA

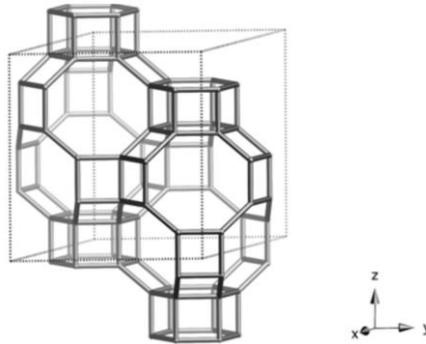


Figura A-1. Red cristalina CHA a lo largo de la dirección [001]

<u>Sistema cristalino:</u>	Trigonal
<u>Parámetros de celdilla:</u>	
	$a = 13.675 \text{ \AA}$ $b = 13.675 \text{ \AA}$ $c = 14.767 \text{ \AA}$
	$\alpha = 90.000^\circ$ $\beta = 90.000^\circ$ $\gamma = 120.000^\circ$
<u>Volumen:</u>	2391.6 \AA^3
<u>Densidad de red:</u>	$15.1 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$
<u>Tamaño de los anillos (átomos T):</u>	8 6 4
<u>Sistema de canales:</u>	Tridireccional
<u>Volumen ocupable*:</u>	413.35 \AA^3
<u>Volumen accesible**:</u>	17.27 %

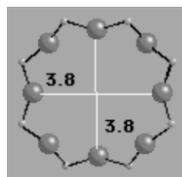


Figura A-2. Anillos 8-T vistos a lo largo de la dirección [001]

❖ Estructura tipo MFI

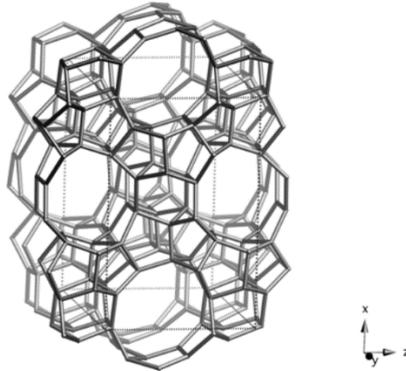


Figura A-3. Red cristalina MFI a lo largo de la dirección [010]

Sistema cristalino: Ortorrómbico

Parámetros de celdilla:

$$a = 20.090 \text{ \AA} \quad b = 19.738 \text{ \AA} \quad c = 13.142 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.000^\circ \quad \beta = 90.000^\circ \quad \gamma = 90.000^\circ$$

Volumen: 5211.28 \AA^3

Densidad de red: 18.4 T/1000 \AA^3

Tamaño de los anillos (átomos T): 10 6 5 4

Sistema de canales: Tridireccional

Volumen ocupable*: 511.01 \AA^3

Volumen accesible**: 9.81 %

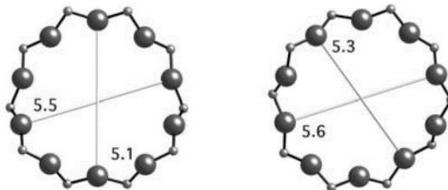


Figura A-4. Anillos 10-T vistos a lo largo de la dirección [100], izquierda, y [010], derecha

❖ Estructura tipo BEA

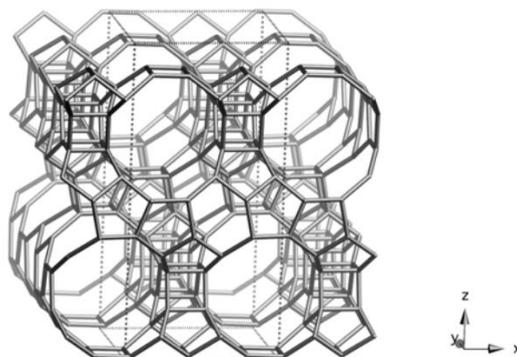


Figura A-5. Red cristalina BEA a lo largo de la dirección [010]

<u>Sistema cristalino:</u>	Tetragonal
<u>Parámetros de celdilla:</u>	
	$a = 12.632 \text{ \AA}$ $b = 12.632 \text{ \AA}$ $c = 26.186 \text{ \AA}$
	$\alpha = 90.000^\circ$ $\beta = 90.000^\circ$ $\gamma = 90.000^\circ$
<u>Volumen:</u>	4178.4 \AA^3
<u>Densidad de red:</u>	$15.3 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$
<u>Tamaño de los anillos (átomos T):</u>	12 6 5 4
<u>Sistema de canales:</u>	Tridireccional
<u>Volumen ocupable*:</u>	857.32 \AA^3
<u>Volumen accesible**:</u>	20.52 %

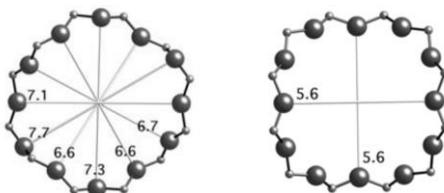


Figura A-6. Anillos 12-T vistos a lo largo de la dirección [100], izquierda, y [001], derecha

❖ Estructura tipo MWW

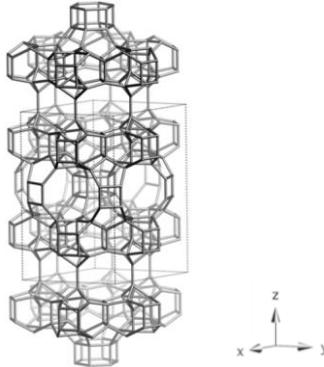


Figura A-7. Red cristalina MWW a lo largo de la dirección [001]

<u>Sistema cristalino:</u>	Hexagonal
<u>Parámetros de celdilla:</u>	
	$a = 14.390 \text{ \AA}$ $b = 14.390 \text{ \AA}$ $c = 25.198 \text{ \AA}$
	$\alpha = 90.000^\circ$ $\beta = 90.000^\circ$ $\gamma = 120.000^\circ$
<u>Volumen:</u>	4518.8 \AA^3
<u>Densidad de red:</u>	$15.9 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$
<u>Tamaño de los anillos (átomos T):</u>	10 6 5 4
<u>Sistema de canales:</u>	Bidireccional
<u>Volumen ocupable*:</u>	788.19 \AA^3
<u>Volumen accesible**:</u>	17.43 %

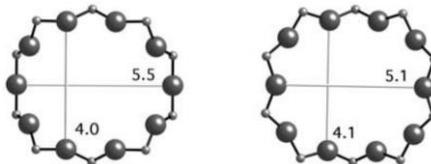


Figura A-8. Anillos 10-T a lo largo de la dirección [001] entre láminas, izquierda, y dentro de las láminas, derecha

❖ Estructura tipo BEC

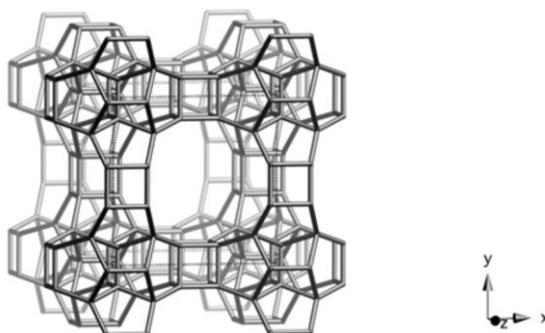


Figura A-9. Red cristalina BEC a lo largo de la dirección [001]

<u>Sistema cristalino:</u>	Tetragonal
<u>Parámetros de celdilla:</u>	
	$a = 12.769 \text{ \AA}$ $b = 12.769 \text{ \AA}$ $c = 12.977 \text{ \AA}$
	$\alpha = 90.000^\circ$ $\beta = 90.000^\circ$ $\gamma = 90.000^\circ$
<u>Volumen:</u>	2115.9 \AA^3
<u>Densidad de red:</u>	$15.1 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$
<u>Tamaño de los anillos (átomos T):</u>	12 6 5 4
<u>Sistema de canales:</u>	Tridireccional
<u>Volumen ocupable*:</u>	448.26 \AA^3
<u>Volumen accesible**:</u>	21.18 %

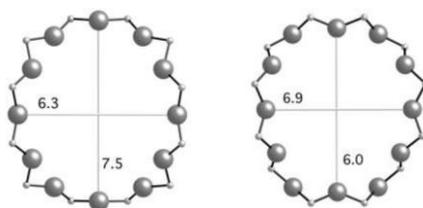


Figura A-10. Anillos 12-T vistos a lo largo de la dirección [001], izquierda, y [100], derecha

ANEXO II

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.1. Unidades de construcción secundarias (SBU) típicas en zeolitas ..5	5
Figura 1.1.2. Diámetro de poro de las zeolitas A (LTA), ZSM-5 (MFI), Beta (BEA), y UTD-1 (DON)6	6
Figura 1.2.1. Curva de cristalización de una zeolita8	8
Figura 1.2.2. Representación esquemática del mecanismo de cristalización propuesto por Burkett y Davis de la zeolita ZSM-5, estructura MFI11	11
Figura 1.2.3. Zeolitas de poro pequeño de tipo SSZ con cavidades de distinto tamaño, obtenidas por Zones et al. utilizando ADEOs de tamaño creciente.....15	15
Figura 1.2.4. Esquema de la transformación de la zeolita precursora (FAU) en una nueva estructura (CHA), por disolución y reordenamiento de fragmentos estructurales comunes (DA6)19	19
Figura 3.1.1. Moléculas orgánicas empleadas como ADEOs en la presente tesis doctoral47	47
Figura 4.1.1. Mecanismo propuesto para la reacción de MTO, mostrando las especies intermedias formadas en el interior de la cavidad de la zeolita CHA (hydrocarbon pool species, especies HP) y la posible desactivación del catalizador por formación de hidrocarburos policíclicos aromáticos100	100
Figura 4.1.2. Propuesta de configuración de los átomos de Si y Al durante el proceso de cristalización de zeolitas CHA, utilizando el ADEO TMAda y en presencia de especies Na ⁺103	103
Figura 4.2.1. Difractogramas de rayos X en polvo de las muestras tipo CHA sintetizadas109	109
Figura 4.2.2. Imágenes FE-SEM de los materiales tipo CHA sintetizados112	112
Figura 4.2.3. Espectros de RMN de sólidos de ²⁷ Al para las zeolitas tipo CHA en su forma ácida113	113
Figura 4.2.4. Conversión de metanol frente al tiempo para las zeolitas tipo CHA sin Na en el medio de síntesis comparados con la muestra estándar, CHA_5, (a), y comparación de materiales CHA nanocristalinos con similar contenido de Al teórico (b) (condiciones de reacción: T = 350°C, WHSV = 0.8 h ⁻¹ , masa de catalizador = 50 mg)116	116

Figura 4.2.5. Conversión de metanol frente al tiempo para las muestras nanocrystalinas CHA_3 y CHA_4 a igualdad de contenido de aluminio (condiciones de reacción: $T = 350^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 0.8 \text{ h}^{-1}$; masa de catalizador CHA_3 = 50 mg, masa de catalizador CHA_4 = 83 mg)	118
Figura 4.2.6. Selectividades a productos para los materiales tipo CHA en la reacción MTO (condiciones de reacción: $T = 350^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 0.8 \text{ h}^{-1}$, masa catalizador = 50 mg)	124
Figura 4.2.7. Representación de la estructura CHA con un átomo de Al compensado por el catión TMAda (a), o solamente iones Na^{+} (b), junto a posibles distribuciones de pares de Al (c), compensadas por la combinación de cationes TMAda + Na^{+} (d) (2 TMAda en tipografía normal, y TMAda + Na^{+} en negrita). Valores de energías relativas de compensación en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.126	126
Figura 4.2.8. Resumen de las posibles distribuciones de aluminio para una zeolita SSZ-13 con una relación molar Si/Al = 11	128
Figura 5.1.1. Esquema de preparación de las zeolitas MCM-36 y ITQ-2, obtenidas a partir de la estructura zeolítica precursora MCM-22	140
Figura 5.1.2. Amonios monocatiónicos cíclicos butil-sustituídos propuestos como agentes directores de estructura orgánicos para la síntesis de zeolitas nanocrystalinas	142
Figura 5.2.1. Agente director de estructura orgánico (ADEO) utilizado para la síntesis de nanozeolitas con estructura MFI	144
Figura 5.2.2. Difractogramas de rayos X en polvo de las zeolitas ZSM-5 recién sintetizadas (a) y tras su calcinación (b)	147
Figura 5.2.3. Imágenes de FE-SEM de los materiales tipo ZSM-5 sintetizados.....	148
Figura 5.2.4. Imágenes de TEM de los materiales tipo ZSM-5 sintetizados	148
Figura 5.2.5. Espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al para las zeolitas ZSM-5 recién sintetizadas (a) y tras su calcinación (b)	150
Figura 5.2.6. Conversión de metanol frente al tiempo para las zeolitas ZSM-5 sintetizadas (condiciones de reacción: $T = 450^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 10 \text{ h}^{-1}$, masa catalizador = 50 mg)	153

Figura 5.2.7. Selectividades observadas a diferentes tiempos cuando la reacción MTO se lleva a cabo a 450°C y WHSV = 10 h ⁻¹ , utilizando como catalizadores los materiales BMP-30 (a) y TPA-30 (b)	155
Figura 5.2.8. Relación molar del contenido total de parafinas (C2, C3, C4 y C5) frente a sus respectivas olefinas (C2=, C3=, C4= y C5=) en función del tiempo (relación de transferencia de hidrógeno) para la reacción MTO llevada a cabo a 450°C y WHSV = 10 h ⁻¹ , utilizando como catalizadores los materiales BMP-30 (a) y TPA-30 (b)	156
Figura 5.3.1. Agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) utilizados para la síntesis de nanozeolitas con estructura BEA	158
Figura 5.3.2. Difractogramas de rayos X en polvo de las zeolitas Beta recién sintetizadas (a) y tras su calcinación (b)	161
Figura 5.3.3. Imágenes de FE-SEM de los materiales tipo Beta sintetizados.....	162
Figura 5.3.4. Imágenes de TEM de los materiales tipo Beta sintetizados	163
Figura 5.3.5. Espectros de RMN de sólidos de ²⁷ Al para las zeolitas Beta recién sintetizadas (a) y tras su calcinación (b)	166
Figura 5.3.6. Conversión de propileno frente al tiempo (TOS = Time on stream) utilizando los materiales BDMC6-15 y TEA-15 como catalizadores (condiciones de reacción: T= 125°C, P=3.5 MPa, WHSV=25 h ⁻¹)	169
Figura 5.3.7. Selectividad a cumeno (a), di-isopropilbenceno (b) y tri-isopropilbenceno frente al tiempo (TOS = Time on stream) utilizando los materiales BDMC6-15 y TEA-15 como catalizadores (condiciones de reacción: T= 125°C, P=3.5 MPa, WHSV=25 h ⁻¹)	170
Figura 5.3.8. Conversión de 1-penteno frente al tiempo (TOS = Time on stream) utilizando los materiales BDMC6-15 y TEA-15 como catalizadores (condiciones de reacción: T=200°C, P= 4.0 MPa, WHSV= 14.3 h ⁻¹ (a) y 25 h ⁻¹ (b))	172
Figura 5.3.9. Selectividades a las fracciones líquidas C5(+) para los catalizadores BDMC6-15 y TEA-15, con un TOS (Time on stream) entre 0-3	

<i>h</i> (a) y entre 3-6 h (b) (condiciones de reacción: $T=200^{\circ}\text{C}$, $P=4.0\text{ MPa}$, $\text{WHSV}=14.3\text{ h}^{-1}$)	174
Figura 5.3.10. Selectividades a las fracciones líquidas $\text{C}_5(+)$ para los catalizadores BDMC6-15 y TEA-15, con un TOS (Time on stream) entre 0-3 h (a) y entre 3-6 h (b) (condiciones de reacción: $T=200^{\circ}\text{C}$, $P=4.0\text{ MPa}$, $\text{WHSV}=25\text{ h}^{-1}$)	175
Figura 5.4.1. Agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) utilizados para la síntesis de las zeolitas con estructura MCM-22	177
Figura 5.4.2. Difractogramas de rayos X en polvo de las muestras con estructura MCM-22 recién sintetizadas (a) y tras su calcinación (b)	180
Figura 5.4.3. Imágenes de FE-SEM de los materiales tipo MCM-22 sintetizados, en su forma convencional (a) y nanocristalina (b)	181
Figura 5.4.4. Imágenes de TEM de los materiales tipo MCM-22 sintetizados, en su forma convencional (a) y nanocristalina (b)	182
Figura 5.4.5. Imágenes de TEM en detalle de la zeolita MCM-22 obtenida mediante la síntesis convencional (muestra MCM-22)	182
Figura 5.4.6. Imágenes de TEM en detalle de la zeolita nanocristalina MCM-22 sintetizada (muestra MCM-22(n))	183
Figura 5.4.7. Espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al para las zeolitas MCM-22 en su forma ácida	185
Figura 5.4.8. Espectro FT-IR tras la adsorción de piridina (a) y di-terbutilpiridina (b) para las zeolitas tipo MCM-22 sintetizadas	187
Figura 5.4.9. Conversión de propileno frente al tiempo (TOS = Time on stream) utilizando los materiales MCM-22 y MCM-22(n) como catalizadores (condiciones de reacción: $T=125^{\circ}\text{C}$, $P=3.5\text{ MPa}$, $\text{WHSV}=100\text{ h}^{-1}$)	189
Figura 5.4.10. Selectividad a cumeno (a) y di-isopropilbenceno (b) frente al tiempo (TOS = Time on stream) utilizando los materiales MCM-22 y MCM-22(n) como catalizadores (condiciones de reacción: $T=125^{\circ}\text{C}$, $P=3.5\text{ MPa}$, $\text{WHSV}=100\text{ h}^{-1}$)	190
Figura 6.2.1. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de adamantano por isomerización de endo-triciclododecano	209

Figura 6.2.2. <i>Agentes directores de estructura orgánicos en la síntesis de zeolitas propuestos como mímicos de los estados de transición para la reacción de isomerización de endo-triciclodecano</i>	211
Figura 6.2.3. <i>Difractogramas de rayos X en polvo de las zeolitas probadas en la reacción de isomerización de endo-triciclodecano</i>	213
Figura 6.3.1. <i>Reacción Diels-Alder entre el dieno 1,3-ciclohexadieno y el dienófilo N-metilmaleimida</i>	222
Figura 6.3.2. <i>Agente director de estructura orgánico utilizado para la síntesis de la muestra Si-BEC, propuesto como mímico del aducto Diels-Alder entre el 1,3-ciclohexadieno y la N-metilmaleimida</i>	223
Figura 6.3.3. <i>Representación esquemática de la estructura cristalina del polimorfo A (a), polimorfo B (b), y polimorfo C (c) de la zeolita Beta, indicando el distinto tipo de compactación de la lámina común</i>	223
Figura 6.3.4. <i>Difractogramas de rayos X en polvo de las muestras pura sílice (a) y titanosilíceas (b) probadas como catalizadores en la reacción de tipo Diels-Alder</i>	226
Figura 6.3.5. <i>Imágenes de FE-SEM de las muestras probadas como catalizadores en la reacción de tipo Diels-Alder</i>	227
Figura 6.3.6. <i>Espectros UV-Vis de las muestras titanosilíceas probadas como catalizadores en la reacción de tipo Diels-Alder</i>	228
Figura 6.3.7. <i>Actividad catalítica de las muestras pura sílice (a) y titanosilíceas (b) probadas como catalizadores en la reacción de tipo Diels-Alder (condiciones de reacción: T = 60°C, 0.26 mmol 1,3-ciclohexadieno, 0.20 mmol N-metilmaleimida, 2 ml CDCl₃, masa de catalizador = 30 mg)</i>	231
Figura 6.3.8. <i>Gráficas de linealización de la ecuación de Arrhenius para las muestras pura sílice (a) y titanosilíceas (b) probadas como catalizadores en la reacción de tipo Diels-Alder (condiciones de reacción: T = 60°C, 80°C, 100°C; 0.26 mmol 1,3-ciclohexadieno; 0.20 mmol N-metilmaleimida; 2 ml CDCl₃; masa de catalizador = 30 mg)</i>	233
Figura 6.3.9. <i>Gráficas de linealización de la ecuación de Eyring-Polanyi para las muestras pura sílice (a) y titanosilíceas (b) probadas como catalizadores en</i>	

la reacción de tipo Diels-Alder (condiciones de reacción: T = 60°C, 80°C, 100°C; 0.26 mmol 1,3-ciclohexadieno; 0.20 mmol N-metilmaleimida; 2 ml CDCl₃; masa de catalizador = 30 mg)234

ANEXO III

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.2.1. <i>Diseño de experimentos para la síntesis del material SSZ-13 nanocrystalino, en ausencia de iones sodio, y utilizando TMAda como ADEO.....</i>	106
Tabla 4.2.2. <i>Fuentes inorgánicas y relaciones molares teóricas del gel de síntesis para la preparación de las zeolitas tipo CHA estudiadas</i>	109
Tabla 4.2.3. <i>Análisis químico y elemental, así como tamaños de cristal de las muestras tipo CHA en su forma ácida</i>	110
Tabla 4.2.4. <i>Propiedades texturales de las zeolitas tipo CHA en su forma ácida.....</i>	114
Tabla 4.2.5. <i>Propiedades catalíticas para los materiales tipo CHA en la reacción MTO (condiciones de reacción: $T = 350^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 0.8 \text{ h}^{-1}$, masa de catalizador = 50 mg)</i>	117
Tabla 4.2.6. <i>Estabilidad relativa de diferentes distribuciones de aluminio en la zeolita SSZ-13 (Figura 4.2.8) en función de los cationes de compensación TMAda + Na^{+}</i>	127
Tabla 5.2.1. <i>Diseño de experimentos para la síntesis de la zeolita ZSM-5 nanocrystalina utilizando la molécula orgánica BMP como ADEO</i>	145
Tabla 5.2.2. <i>Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas tipo ZSM-5 sintetizadas.....</i>	149
Tabla 5.2.3. <i>Propiedades ácidas de las zeolitas tipo ZSM-5 sintetizadas, medidas a partir de FT-IR por adsorción/desorción de piridina (Temperaturas de desorción ($^{\circ}\text{C}$) = 150, 250, 350)</i>	151
Tabla 5.3.1. <i>Diseño de experimentos para la síntesis de la zeolita Beta nanocrystalina utilizando las moléculas orgánicas BMH, BDMC6 y BDMC7 como ADEOs</i>	158
Tabla 5.3.2. <i>Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas tipo Beta sintetizadas.....</i>	164
Tabla 5.3.3. <i>Propiedades ácidas de las zeolitas tipo Beta sintetizadas, medidas a partir de FT-IR por adsorción/desorción de piridina (Temperaturas de desorción ($^{\circ}\text{C}$) = 150, 250, 350)</i>	167

Tabla 5.4.1. <i>Diseño de experimentos para la síntesis de la zeolita MCM-22 nanocrystalina utilizando como ADEOs mezclas de las moléculas HMI y BMH.....</i>	178
Tabla 5.4.2. <i>Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas tipo MCM-22 sintetizadas.....</i>	184
Tabla 5.4.3. <i>Propiedades ácidas de las zeolitas tipo MCM-22 medidas a partir de FT-IR por adsorción/desorción de moléculas sonda básicas (piridina y diterbutilpiridina)</i>	187
Tabla 6.2.1. <i>Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas estudiadas para la síntesis de adamantano por isomerización de endo-triciclododecano</i>	214
Tabla 6.2.2. <i>Propiedades ácidas de las zeolitas estudiadas para la síntesis de adamantano, medidas a partir de FT-IR por adsorción/desorción de piridina (Temperaturas de desorción (°C) = 150, 250, 350)</i>	214
Tabla 6.2.3. <i>Actividad catalítica de las zeolitas estudiadas para la síntesis de adamantano por isomerización de endo-triciclododecano (condiciones de reacción: T = 300°C, P = 6 · 10⁶ Pa, masa de catalizador = 30 mg)</i>	215
Tabla 6.3.1. <i>Propiedades fisicoquímicas de los materiales estudiados para la reacción de tipo Diels-Alder</i>	228
Tabla 6.3.2. <i>Velocidades de reacción iniciales relativas de los materiales estudiados para la reacción de tipo Diels-Alder, respecto a la velocidad inicial de reacción sin catalizador, r₀/r₀ térmico (condiciones de reacción: 0.26 mmol 1,3-ciclohexadieno, 0.20 mmol N-metilmaleimida, 2 ml CDCl₃, masa de catalizador = 30 mg)</i>	230
Tabla 6.3.3. <i>Valores experimentales de energías de activación (E_a), y entalpías (ΔH[‡]) y entropías (ΔS[‡]) de activación del ET, obtenidos de la ecuación de Arrhenius y la aproximación de Eyring-Polanyi respectivamente, para los materiales probados como catalizadores en la reacción de tipo Diels-Alder.....</i>	235