

## 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  $\text{TO}_4$  tetrahedra ( $T = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ti}, \dots$ ), 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 zeolítics 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.