



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



EXCELENCIA  
SEVERO  
OCHOA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

**Trabajo Final de Master en Química Sostenible**

# **CONTROL DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS DE LAS ZEOLITAS MFI Y RTH SINTETIZADAS CON AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA FOSFORADOS.**

Presentado por:

**Alicia Fernández Vázquez**

Dirigido por:

**Dra. Teresa Blasco Lanzuela**

Tutor experimental:

**Joaquín Martínez Ortigosa**

Octubre 2020



## **AGRADECIMIENTOS**

Transmitir mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que me han ayudado a lo largo de esta etapa y han colaborado en esta investigación.

En primer lugar, a mi tutora, la Doctora Teresa Blasco, por su ayuda en la planificación, información y organización en este Trabajo de Fin de Máster. En segundo lugar, a mi tutor experimental, Joaquín Martínez Ortigosa, por guiarme y compartir conmigo todos sus conocimientos sobre el tema, y, sobre todo, por su compromiso y su infinita paciencia. Ellos me han transmitido su pasión por la investigación y me han llevado a descubrir un mundo de posibilidades para desarrollar mi carrera.

También, expresar mi más sentido agradecimiento a la Universidad Politécnica de Valencia, y especialmente al Instituto de Tecnologías Químicas por acogerme dentro de sus aulas y laboratorios ofreciéndome todos los medios necesarios para aprovechar al máximo esta experiencia académica.

Sin duda, ha sido un período de aprendizaje científico y personal en el que he tenido la oportunidad de conocer a personas y vivir experiencias que me han ayudado a ampliar tanto mis conocimientos como mi visión de la química.

Desarrollar este estudio ha tenido un gran impacto en mi persona y es por eso que me gustaría agradecer a todas aquellas personas que me han apoyado durante este proceso. A todos ellos, mil gracias.



## RESUMEN

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos que se utilizan ampliamente como catalizadores para llevar a cabo diferentes reacciones de interés industrial. Algunos de los procesos en los que se utilizan son: reacciones de la industria petroquímica, eliminación de contaminantes atmosféricos, reacciones de química fina o procesos de separación molecular, entre otras. Muchas de las reacciones de interés industrial en las que se utilizan zeolitas, especialmente en el sector petroquímico, se llevan a cabo a altas temperaturas y uno de los principales subproductos formados es el agua, que favorece la desaluminización de las zeolitas, es decir, afecta al estado del aluminio que se encuentra en la estructura zeolítica (aluminio en red), que es el responsable de las propiedades ácidas del material. Por tanto, el proceso de desaluminización conlleva la disminución de la acidez de la zeolita y la pérdida de la estructura microporosa de la misma. Una alternativa es modificar las zeolitas con aditivos fosforados que previenen la desaluminización de las zeolitas conservando las propiedades ácidas del material, aumentando así su resistencia hidrotermal y el tiempo de vida del catalizador.

En este trabajo se lleva a cabo el estudio de las propiedades de zeolitas de tamaño de poro medio y de poro pequeño modificadas con fósforo. En este caso, el fósforo se ha incorporado en la etapa de síntesis de las zeolitas utilizando agentes directores de estructuras fosforados. Los materiales resultantes han sido sometidos a diferentes tratamientos post-síntesis con el fin de estudiar su estabilidad e identificar especies formadas.

En este estudio se han utilizado diferentes técnicas (DRX, TPD de  $\text{NH}_3$ , ...), y especialmente, la resonancia magnética nuclear de sólidos (RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$ ) que permite conocer el entorno de los átomos dentro de la estructura. Los resultados obtenidos han permitido la identificar distintas especies de fósforo, algunas de las cuales están coordinadas a los átomos de aluminio de la red estabilizándolo.



# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. Síntesis de zeolitas.....</b>	<b>7</b>
<b>1.2. Estabilización de Al en red de zeolitas.....</b>	<b>10</b>
<b>1.3. Zeolitas modificadas con P.....</b>	<b>12</b>
1.3.1. Métodos de introducción de fósforo.....	13
1.3.2. Identificación de especies de <sup>27</sup> Al y <sup>31</sup> P en zeolitas modificadas con P por Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	14
1.3.2.1. <sup>27</sup> Al MAS RMN.....	14
1.3.2.2. <sup>31</sup> P MAS RMN.....	16
1.3.2.3. <sup>27</sup> Al- <sup>31</sup> P HETCOR NMR.....	18
1.3.3. Modificación de las propiedades texturales, estabilidad y actividad catalítica de las P-Zeolitas.....	21
<b>1.4. Aplicaciones de P-zeolitas en catálisis.....</b>	<b>22</b>
<b>1.5. Perspectivas generales.....</b>	<b>23</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>25</b>
<b>3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>27</b>
<b>3.1. Síntesis de agentes directores de estructura (ADEs).....</b>	<b>27</b>
3.1.1. Síntesis de TPP.....	28
3.1.2. Síntesis de EPA.....	28
3.1.3. Síntesis de MPP.....	29
<b>3.2. Síntesis de zeolitas.....</b>	<b>29</b>
3.2.1. Síntesis de la zeolita ZSM-5.....	30
3.2.2. Síntesis de la zeolita RTH.....	31
<b>3.3. Técnicas de caracterización.....</b>	<b>32</b>
3.3.1. Difracción de rayos X (DRX).....	32
3.3.2. Análisis químico mediante espectrometría de emisión atómica y plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).....	32
3.3.3. Análisis elemental (AE).....	33
3.3.4. Resonancia magnética nuclear (RMN).....	33
3.3.5. Adsorción de N <sub>2</sub> .....	36
3.3.6. Desorción a temperatura programada de amoníaco (NH <sub>3</sub> -TPD).....	36
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1. Síntesis y caracterización de las zeolitas tipo MFI y RTH.....</b>	<b>37</b>
4.1.1. Síntesis y caracterización de la zeolita MFI y P-MFI.....	37
4.1.2. Síntesis y caracterización de la zeolita tipo RTH y P-RTH.....	39
<b>4.2. Estudio de las zeolitas tipo MFI calcinadas.....</b>	<b>43</b>
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>47</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>49</b>





## 1. INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son sólidos cristalinos microporosos que presentan una distribución regular de poros y/o cavidades de dimensiones moleculares; se trata de una red tridimensional formada por tetraedros tipo  $TO_4$ , (generalmente  $T = Si, Al$ ) conectados a través de los oxígenos que se encuentran en los vértices. Las estructuras zeolíticas pueden describirse a partir de un reducido número de unidades relativamente pequeñas de tetraedros que se denominan unidades de construcción secundarias (SBU “*secondary building units*”). Las SBUs y la forma en que éstas se unen entre sí, dan lugar a las estructuras zeolíticas conocidas.<sup>1</sup> Actualmente existen 256 estructuras reconocidas por la IZA (International Zeolite Association),<sup>2</sup> aunque existen otras muchas propuestas teóricamente que aún no se han logrado sintetizar e incluso muchas que todavía no se conocen.<sup>3</sup> Las estructuras difieren en la dimensionalidad de los canales y la forma y tamaño de los poros y pueden presentar una gran variedad de composición química. Estas propiedades confieren a las zeolitas una gran versatilidad y son especialmente relevantes en procesos de adsorción, separación y catálisis.<sup>4</sup>

Las estructuras zeolíticas pueden clasificarse en función diferentes criterios, como, por ejemplo, el tamaño de poro o la direccionalidad de los canales microporosos.<sup>1</sup> Atendiendo al número de tetraedros ( $TO_4$ ) que forman la apertura de los poros, pueden diferenciarse zeolitas de poro pequeño, medio, grande o ultragrande. Para describir el tamaño de apertura de poro de las zeolitas también se emplea el término “anillo de n miembros” (nMR, del inglés *Member Ring*), siendo n el número de  $TO_4$  que la forman. Así, las zeolitas con poros formados por 8 MR se denominan zeolitas de poro pequeño, las de 10 MR zeolitas de poro medio, las de 12 MR zeolitas de poro grande y las zeolitas con poros formados por 12 MR o más se denominan zeolitas de poro ultragrande (*Figura 1*).

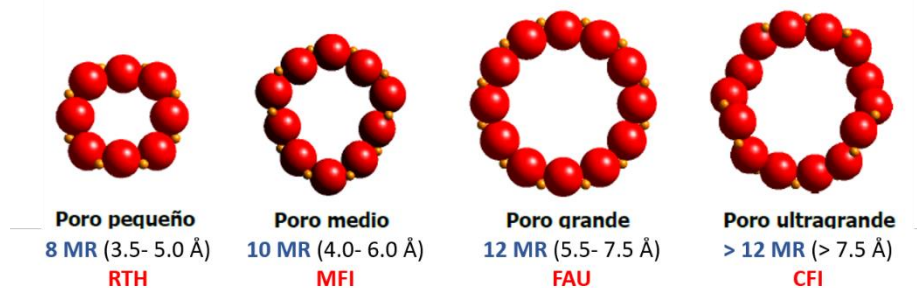
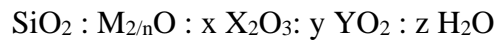


Figura 1. Clasificación de las zeolitas en función de su tamaño de poro.

La composición química de las zeolitas responde a la fórmula empírica:



donde, X es en general un catión trivalente (normalmente  $\text{Al}^{3+}$ , aunque también puede ser  $\text{B}^{3+}$  o  $\text{Ga}^{3+}$ ), que ocupa posiciones tetraédricas en la red y  $\text{M}^{n+}$  es generalmente un catión alcalino o alcalinotérreo, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ , aunque también puede ser un catión orgánico. Partiendo de la zeolita de composición  $\text{SiO}_2$ , la sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  da lugar a un exceso de carga negativa en la estructura, la cual es compensada por cationes  $\text{M}^{n+}$  extra-red que se sitúan en el interior de los poros y cavidades del sólido. La distribución de los tetraedros  $\text{TO}_4$  de aluminio en la red viene determinada por la regla de Lowenstein, la cual implica que los aluminios deben estar unidos a átomos de silicio a través de oxígenos puente y nunca se podrán encontrar secuencias tipo Al-O-Al en las zeolitas tipo aluminosilicato. La secuencia de una estructura básica de zeolita se puede observar en la *Figura 2*.

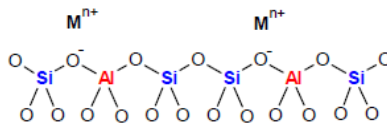


Figura 2. Estructura básica de una zeolita en forma aluminosilicato.

En función del tipo de catión ( $\text{M}^{n+}$ ) que compense la carga negativa la zeolita puede presentar características ácidas o básicas. Así, cuando la carga es compensada por cationes alcalinos o alcalino-térreos, la zeolita presenta características fundamentalmente básicas, donde los oxígenos de la red cristalina constituyen sitios básicos de Lewis y los cationes de compensación de carga, modulan dicha basicidad. Así, cationes con pequeña relación carga/masa, como el  $\text{Cs}^+$ , tendrán poca interacción con la estructura, elevando la concentración de carga negativa en los oxígenos y aumentando la basicidad de la zeolita.<sup>5</sup> Por otro lado, las propiedades ácidas aparecen cuando la carga negativa de las zeolitas es compensada por  $\text{H}^+$  generados por la descomposición térmica de cationes  $\text{NH}_4^+$  o cationes orgánicos, formando así centros ácidos tipo Brønsted. La cantidad de centros ácidos es proporcional al contenido de aluminio en la red del sólido, de manera que cuanto mayor sea el contenido de aluminio en la zeolita mayor será el número de centros ácidos, y al disminuir el contenido de aluminio la acidez total disminuirá, aunque la fortaleza ácida de cada centro aumentará.<sup>6</sup>

La síntesis de zeolitas se lleva a cabo generalmente en medio básico a partir de la mezcla de precursores de los elementos que posteriormente formarán parte de la red de la zeolita en presencia de un agente director de estructura (ADE). Los ADEs son compuestos catiónicos orgánicos o inorgánicos que se añaden a los geles de síntesis de manera que promueven la organización de los diferentes óxidos presentes en la mezcla. Estas especies catiónicas alojadas en el interior de los canales de las zeolitas serán las encargadas de favorecer y estabilizar la estructura final del sólido y de los poros o canales característicos de este tipo de materiales, controlando el grado de incorporación de elementos trivalentes, así como la formación de defectos en la estructura. La mayor parte de las zeolitas de síntesis se obtienen utilizando cationes orgánicos como agentes directores de estructura, normalmente tetraalquilamonios. Posteriormente, las zeolitas se calcinan para eliminar el material orgánico y las cargas se compensa con protones, formándose centros ácidos Brønsted. En el caso de las zeolitas sintetizadas empleando ADEs inorgánicos, al calcinar se obtendría una zeolita con centros básicos de Lewis.

Numerosas investigaciones están centradas en el desarrollo de nuevas metodologías de síntesis para obtener nuevas estructuras o variar la composición química de zeolitas conocidas que permitan ampliar el rango de aplicaciones potenciales de estos materiales. En los últimos años se ha explorado la utilización de diferentes moléculas y de nuevas familias de compuestos como ADEs en la síntesis de zeolitas.<sup>7</sup> Entre estas nuevas familias de compuestos cabe destacar los alquil fosfonios y los fosfacenos, los cuales poseen una mayor estabilidad térmica y permiten la síntesis de las zeolitas en condiciones hidrotermales más severas.<sup>8</sup> Esto supone una gran ventaja, ya que el proceso hidrotermal de síntesis de las zeolitas en condiciones severas, conduce, en muchas ocasiones, a la degradación térmica de los tetraalquilamonio. La mayor estabilidad de los cationes de fósforo empleados como ADEs permite ampliar el rango de condiciones de síntesis manteniendo la integridad de los cationes orgánicos.<sup>9</sup>

La incorporación de cationes de metales de transición con una elevada dispersión en la estructura de la zeolita amplía las aplicaciones en áreas como la fotocatalisis o reacciones de oxidación/reducción. Una de las aplicaciones principales de este tipo de catalizadores, y en la que más esfuerzo y recursos está empleando la comunidad científica, es la eliminación o reducción de las emisiones de NO<sub>x</sub>.<sup>10</sup> Algunos ejemplos significativos son

la incorporación de cationes de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  a zeolitas tipo BEA,<sup>11</sup> y muy especialmente la incorporación de  $\text{Cu}^{2+}$  en zeolitas SSZ-13 tipo CHA para la reacción de reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  con  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ ).<sup>12</sup>

Las zeolitas se emplean como catalizadores ácidos a nivel industrial fundamentalmente en procesos de refino y petroquímica como son la producción de hidrocarburos ligeros o la alquilación de aromáticos. Un proceso de gran importancia en el que las zeolitas juegan un papel crucial es el proceso de Fluid Catalytic Cracking (FCC) mediante el cual se obtiene la mayoría de la gasolina empleada mundialmente, así como una importante fracción de propileno, un compuesto de partida imprescindible en la industria de polímeros.<sup>13</sup> La zeolita empleada como catalizador en este proceso es la HZSM-5, que permite obtener fracciones de hidrocarburos correspondientes a las gasolinas con una elevada selectividad y rendimiento.<sup>14</sup> El aumento de la selectividad en cualquier proceso químico implica una optimización del uso de reactivos de partida y una disminución de la energía necesaria, lo que desde el punto de vista industrial supone una importante reducción en los costes. La crisis medioambiental que está teniendo lugar actualmente a causa de la contaminación producida principalmente por el uso abusivo de combustibles fósiles, y la crisis energética que se avecina, hacen ineludible la necesidad de aumentar la eficiencia de procesos como el FCC, imprescindible desde el punto de vista industrial y energético.<sup>15</sup> Para ello la mejora de las zeolitas empleadas como catalizadores es una herramienta fundamental.

En general, las zeolitas son utilizadas como catalizadores en un gran número de reacciones químicas.<sup>4,14,16</sup> Además de disminuir la energía de activación de los reactivos permiten mejorar la selectividad de los productos obtenidos tras la reacción, gracias a su estructura microporosa. De esta manera, pueden actuar favoreciendo la difusión de un reactivo frente a otro por su tamaño y forma, o la formación de un único estado de transición o permitir la difusión de uno de los posibles productos de reacción a través de sus canales. Dado que su composición se basa mayoritariamente en elementos muy abundantes como son Si, Al y O, las zeolitas son materiales relativamente baratos y respetuosos con el medio ambiente.<sup>17</sup>

Las diferentes propiedades y la amplia variedad de reacciones en las que las zeolitas se utilizan como catalizadores, hacen que estos materiales presenten un gran interés en el desarrollo de procesos sostenibles, ya que el uso de catalizadores es uno de los 12 principios en los que se basa la Química Sostenible.<sup>15</sup>

De este modo, las zeolitas han sido una herramienta clave en la adaptación de procesos industriales clásicos a los requisitos de la química verde. Algunos ejemplos de estos procesos son la adsorción de partículas contaminantes en el agua o aire,<sup>18</sup> o la producción de biogasolinas mediante procesos tipo FCC.<sup>19</sup>

### **1.1. Síntesis de zeolitas**

Los estudios sobre zeolitas comenzaron con el descubrimiento de la estilbita en 1756 por el mineralogista A. F. Cronstedt.<sup>20</sup> Estos materiales se encuentran en sedimentos donde la acción hidrotermal provoca alteraciones en la estructura de los basaltos formando estructuras cristalinas ordenadas.<sup>21</sup> La primera vez que se describió la síntesis de zeolitas fue en 1864, cuando Deville sintetizó la levnita.<sup>22</sup> Sin embargo, no fue hasta 1959 cuando Barrer desarrolló la metodología hidrotermal que se continúa aplicando actualmente en los laboratorios.<sup>23</sup> Propuso un mecanismo basado en la coordinación de unidades de anillos tetraédricos a través condensación polimérica para dar lugar a las estructuras zeolíticas finales. A lo largo del siglo XX se han propuesto múltiples mecanismos.<sup>24</sup> En general, la cristalización de las zeolitas transcurre en cuatro etapas: período inducción, nucleación, crecimiento cristalino y agotamiento (*Figura 3*).<sup>25</sup>

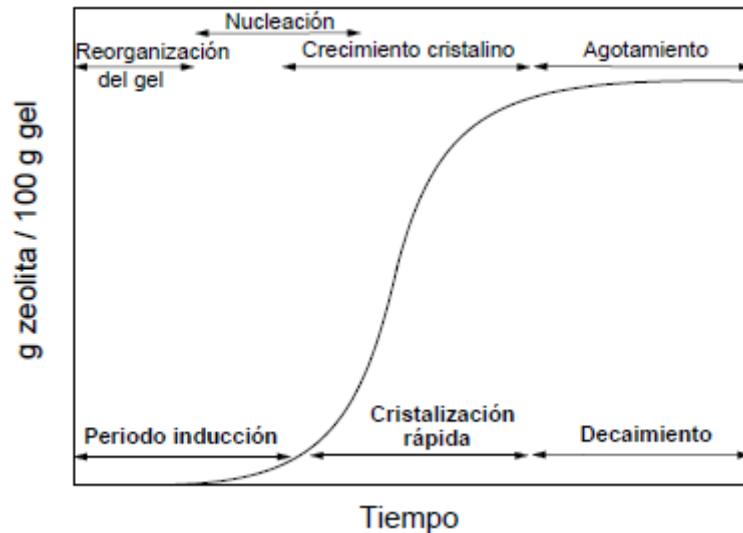


Figura 3. Curva de crecimiento cristalino de una zeolita.

La síntesis de zeolitas se realiza mediante el método hidrotérmal, cuyas características principales son la presencia de agua y la utilización de temperaturas moderadas ( $<200^{\circ}\text{C}$ ) y presión autógena del sistema. Consta de una primera etapa de mezcla de precursores para formar el gel de síntesis, seguida de la homogeneización del gel, que finalmente se trata en condiciones hidrotérmicas. Las distintas etapas están representadas en la *Figura 4*.

El gel de síntesis está formado por la mezcla de los precursores de silicio y de aluminio, con el agente director de estructura (ADE) y el agente mineralizante. Este último moviliza las especies precursoras, permitiendo que se disuelvan en el gel de síntesis y que tengan lugar las interacciones necesarias para la formación de la red cristalina. Normalmente se utiliza el anión hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) que aumenta la basicidad del medio y favorece la solubilidad de las especies de silicio y aluminio. Para poder llevar a cabo la síntesis a pH cercano al neutro se emplean aniones  $\text{F}^-$  como agente mineralizante. La síntesis en medio fluoruro, generalmente, conduce a zeolitas de cristales de mayor tamaño, con un contenido mucho menor en defectos de conectividad de la red cristalina.<sup>26</sup>

Una vez se han mezclado todos los componentes, el gel se introduce en un autoclave que se somete a temperaturas moderadas ( $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ) durante un tiempo determinado. La temperatura y la duración de la síntesis determinan, entre otros factores, la estructura zeolítica resultante. Posteriormente, la zeolita obtenida en la síntesis se calcina a altas temperaturas ( $500-700^{\circ}\text{C}$ ) para eliminar el material orgánico ocluido en su interior.

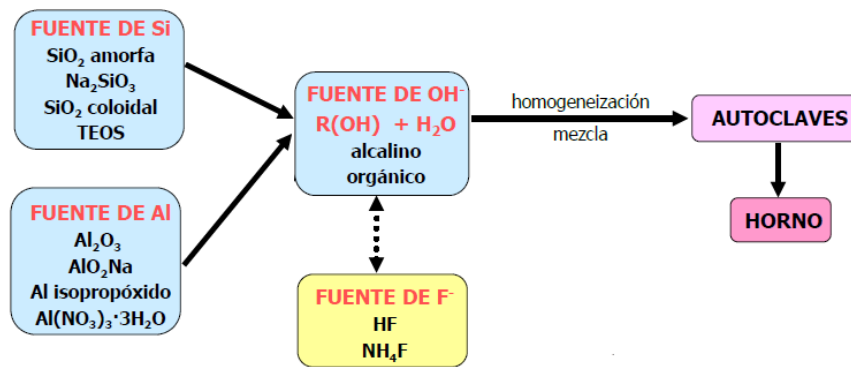
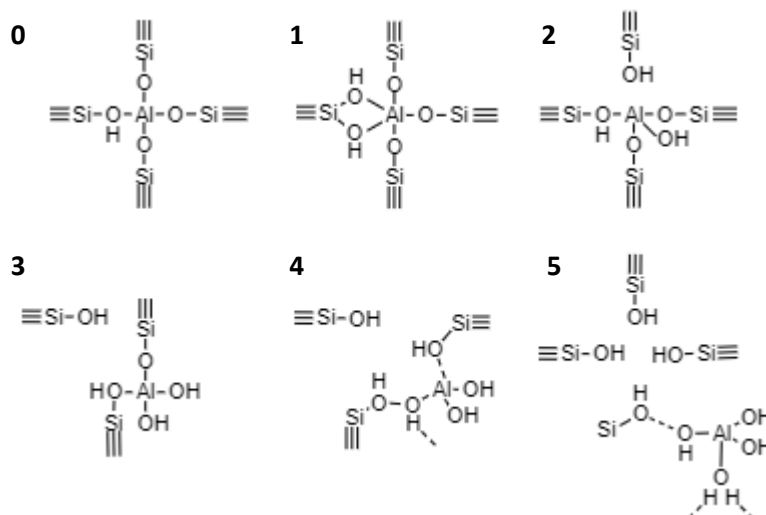


Figura 4. Procedimiento de preparación de zeolitas.

Las altas temperaturas necesarias en la etapa de calcinación al aire pueden provocar la salida de Al de la red de la zeolita, siendo este proceso de desaluminización (*Esquema 1*), mucho más acusado cuando la calcinación se realiza en presencia de vapor de agua, tratamiento conocido en inglés como *steaming*. Cuando las zeolitas se emplean como catalizadores en reacciones de la industria petroquímica los centros activos quedan bloqueados por compuestos poliaromáticos (coque), por lo que normalmente se someten a tratamientos térmicos a elevadas temperaturas ( $> 400^{\circ}\text{C}$ ) en presencia de vapor de agua para regenerarlos.<sup>13</sup> Sin embargo, en estas condiciones los enlaces Si-O-Al se hidrolizan progresivamente de manera que pueden producir mesoporosidad en la red y, en condiciones muy extremas, el colapso de la estructura. El aluminio que abandona la red forma oxo-hidróxidos que permanecen en el interior de los poros y cavidades zeolíticas, quedando en la estructura como aluminio extrared (*extraframework aluminum*, EFAL).<sup>27</sup> El tratamiento de las zeolitas en presencia de vapor de agua permite estudiar la estabilidad de las especies de Al de red.



Esquema 1. Etapas de desaluminización con configuraciones intermedias.<sup>28</sup>

Algunos átomos de Al extrarred quedan en las cavidades de la estructura de la zeolita en forma catiónica ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlO}^+$ ) y como hidroxialuminatos neutros o cargados positivamente ( $\text{AlOOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ). Las especies catiónicas pueden compensar cargas negativas de la red, lo que junto con la disminución en el contenido de aluminio de red producirá un descenso en el número de centros ácidos Brønsted de la zeolita. Durante la formación de especies de EFAL se puede generar a su vez mesoporosidad en la red y producir un exceso de concentración de defectos en la zeolita que disminuye la estabilidad de la misma.<sup>29</sup> Por lo tanto, es necesario llevar a cabo procesos de estabilización del Al de la zeolita para evitar que se produzca la desaluminización y se pierdan tanto las propiedades ácidas del material como su estabilidad estructural, y por tanto sus propiedades catalíticas.

## 1.2. Estabilización de Al en red de zeolitas

La estabilidad hidrotérmica de las zeolitas se refiere a la capacidad del Al para permanecer en la red zeolítica cuando se somete al material a tratamientos hidrotérmicos y depende de la relación Si/Al, del tipo de estructura y de los cationes de compensación.<sup>30</sup> Varios estudios han demostrado que el proceso de desaluminización conlleva la estabilización de las estructuras zeolíticas, ya que los enlaces Si-O son más estables que los enlaces Al-O;<sup>31</sup> sin embargo, cuando demasiados átomos de Al salen de la red se produce un exceso de defectos en la misma que da lugar al colapso de la estructura.



Además de los tratamientos de regeneración de los centros activos ya mencionados, muchos procesos de la industria petroquímica en los que se utilizan las zeolitas como catalizadores, suelen implicar altas temperaturas y la generación de vapor de agua. En estas condiciones se favorece la desaluminización irreversible de la red cristalina que provoca cambios en las propiedades de las zeolitas. La eliminación de Al de red da lugar a la disminución de la fuerza ácida y a la formación de mesoporosidad, aunque a su vez el Al extrarred generado bloquea la entrada a los poros limitando la difusión por los canales de la estructura.<sup>32</sup>

Durante las últimas décadas numerosas investigaciones han tenido como objetivo prevenir o disminuir la desaluminización de la zeolita, prolongando la vida media del catalizador y reduciendo considerablemente los costes de producción de muchos procesos industriales.<sup>33,34,35,36</sup>

Una manera de aumentar la estabilidad de la zeolita frente al tratamiento en condiciones hidrotermales es sintetizarla utilizando cationes alcalinos como el sodio en gel de síntesis, que se incorpora a la zeolita como catión de compensación de carga. En este caso, si todas las cargas están compensadas por cationes alcalinos, no habría  $H^+$  y por tanto centros ácidos Brønsted, que son los centros activos en la mayoría de los procesos industriales en los que se utilizan zeolitas como catalizadores.<sup>37</sup>

Uno de los primeros métodos efectivos de estabilización de la red de la zeolita fue la introducción de iones Lantano en la zeolita FAU. La presencia de iones de tierras raras en la zeolita inhibe la migración de Si durante el proceso de desaluminización, evitando así la formación de los defectos que desestabilizan la estructura cristalina. Además, cuando los iones son de pequeño tamaño ( $La^{3+}$ ) se favorece el contacto de las moléculas de  $H_2O$  con los átomos de la red dando lugar a la ruptura de los enlaces Al-O y a su sustitución por enlaces Si-O. Los enlaces Si-O son más fuertes y por tanto más cortos, por lo que se produce una disminución del tamaño de la celda unidad con la consiguiente estabilización de la estructura zeolítica.<sup>38</sup>

Un método alternativo para la estabilización del Al en red, se basa en la introducción de fósforo en el interior de los poros y canales de las zeolitas.<sup>17</sup> Se ha demostrado que, en presencia de especies de fósforo, el aluminio de la red y por tanto las zeolitas presentan una mayor estabilidad termal/hidrotermal.<sup>39</sup> Esto se debe a la formación de enlaces tipo P-O-Al que evita que tenga lugar la desaluminización del material.<sup>40</sup>

### 1.3. Zeolitas modificadas con P

Desde los primeros trabajos basados en el tratamiento de zeolitas ZSM-5 con fósforo llevados a cabo por Butter y Kaeding,<sup>41</sup> numerosos estudios han demostrado que la adición de fósforo tiene un efecto directo en la estabilidad hidrotérmica del material, así como en la actividad catalítica. Los trabajos relacionados con la introducción de fósforo se centran, principalmente, en métodos de impregnación de zeolitas de poro medio o grande, ya que éstas permiten la difusión de las especies de fósforo a través de sus canales. En el caso de las zeolitas de poro pequeño las especies de fósforo no pueden acceder al interior de la zeolita, por lo que es necesario llevar a cabo métodos alternativos para incorporar el fósforo.<sup>17</sup>

La mayoría de los estudios sobre el efecto de la adición de fósforo en zeolitas se han realizado utilizando la zeolita HZSM-5, debido a su gran interés industrial. La zeolita HZSM-5 con topología MFI, presenta una celda unidad compuesta por 96 átomos T (Si+Al), tridimensional y de tamaño de poro medio (10 MR, ~0.5 nm). La estructura MFI (Fig. 5a), presenta dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan, uno de los cuales es rectilíneo en dirección [010] (0.53×0.56 nm) y el otro sinusoidal en dirección [100] (0.56×0.57 nm), (Fig. 5b). Los canales rectilíneos están conectados entre sí mediante los canales sinusoidales, por lo que las moléculas que entran por los canales en dirección [010] and [100] pueden difundir en dirección [001].

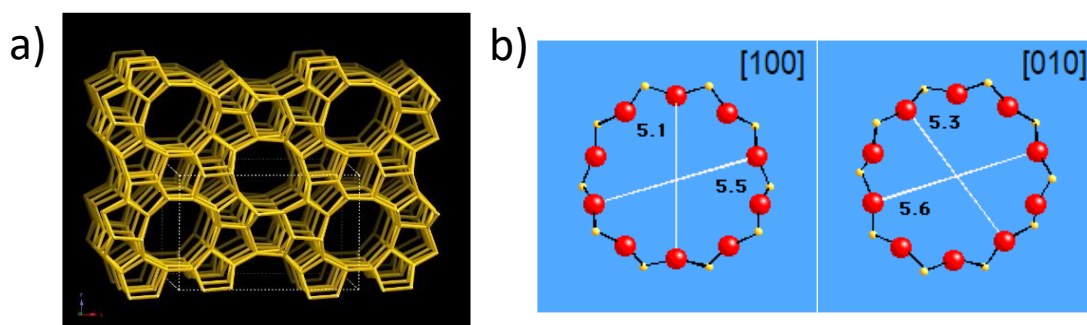


Figura 5. a) Estructura de la zeolita tipo MFI resaltando la celda unidad b) Apertura de los diferentes canales de la zeolita MFI.

En los trabajos sobre estabilización de la zeolita HZSM-5, se han estudiado una gran variedad de reacciones catalíticas de interés industrial, demostrándose una menor pérdida de actividad catalítica y un aumento de la estabilidad en zeolitas modificadas con P tratadas hidrotermalmente.<sup>37,42,43</sup>

De este modo, la modificación de la zeolita ZSM-5 con P prolonga el tiempo de vida del catalizador en la transformación de metanol a propileno y mejora la selectividad hacia propileno,<sup>44</sup> también aumenta la conversión en las reacciones de metanol a hidrocarburos,<sup>45</sup> y en la deshidratación de etanol a etileno donde se emplean catalizadores zeolíticos ZSM-5 con distinto contenido de P.<sup>46</sup>

Los resultados obtenidos hasta ahora indican la formación de especies de fósforo dentro de la estructura que disminuyen la acidez y modifican las propiedades texturales de la zeolita.<sup>47</sup> Estos cambios en las propiedades de la zeolita se atribuyen a las interacciones de P con la red de la misma y a los efectos estéricos de las especies de fósforo que se forman en el interior de la estructura sin llegar a interactuar con ella. Sin embargo, a pesar de las numerosas investigaciones realizadas sobre el mecanismo de estabilización, aún no se conoce de forma exacta las especies que se forman en zeolitas modificadas con fósforo, y, por tanto, las interacciones entre los núcleos de P y Al y cómo estas modificaciones intervienen en las propiedades catalíticas del material.

### 1.3.1. Métodos de introducción de fósforo en zeolitas

El método más empleado para modificar las zeolitas con fósforo es la impregnación.<sup>48</sup> El precursor más común es el ácido fosfórico, aunque también se utilizan otros menos ácidos como  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Tras la impregnación, el material obtenido se seca en un rango de temperatura de 70-120°C y a continuación, las muestras se calcinan a elevada temperatura (450-650°C) durante unas horas. Durante la calcinación, el P introducido comienza a polimerizar y se coordina con Al. Otro método similar a la impregnación consiste en suspender la zeolita en una disolución de ácido fosfórico, de concentración conocida, y someterla a agitación con reflujo. Finalmente, el agua se evapora a presión reducida y la muestra seca se calcina.<sup>43</sup> La deposición en fase gaseosa es otra técnica utilizada para introducir precursores de fósforo en zeolitas, concretamente en la HZSM-5. La zeolita se pone en contacto con precursores de fósforo, normalmente

trimetilfosfito, trifenilfosfina, trimetilfosfina y pentacloruro de fósforo, en fase vapor a altas temperaturas (360-600°C).<sup>49</sup>

Mediante estas técnicas los precursores de fósforo entran en la estructura de la zeolita a través de los poros, de manera que tras la calcinación las especies resultantes de fósforo quedan en los canales de la estructura interaccionando de distintas maneras con la red.

### 1.3.2. Identificación de especies de $^{27}\text{Al}$ y $^{31}\text{P}$ en zeolitas modificadas con P por Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear (RMN, NMR en inglés) es una de las técnicas más adecuadas para conocer el entorno en el que se encuentran los distintos átomos de la zeolita. Esta técnica aporta una información muy valiosa para determinar las especies que se forman y los tipos de interacciones que se establecen entre el P y la zeolita, especialmente las interacciones P-Al. La comparación de los espectros de las distintas muestras dará información sobre cómo cambian las especies presentes en la estructura de las zeolitas al introducir P o al someterlas a tratamientos de calcinación en aire y en presencia de vapor de agua. En este trabajo se ha llevado a cabo una breve revisión de algunas de las investigaciones en las que se estudian los cambios en la zeolita ZSM-5 modificada con P, que como ya se ha mencionado es una de las más estudiadas por el gran interés industrial.<sup>13,39,50</sup>

A continuación, se presentan algunos ejemplos extraídos de la bibliografía para ilustrar la información que se puede obtener mediante la técnica de RMN para la identificación de especies que se forman en la zeolita P-ZSM5 sometida a diferentes tratamientos

#### 1.3.2.1. $^{27}\text{Al}$ MAS NMR

En la *Figura 6* se representan los espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de una zeolita ZSM-5 de relación molar Si/Al= 25 sin P y con distintos contenidos de P, entre el 0.5 % y el 2.0 % en peso, calcinada a 500 °C (*Fig. 6a*) y tratada térmicamente en presencia de vapor de agua a 750 °C (*Fig. 6b*). En el espectro de la zeolita ZSM-5 sin P (muestra 25-ZSM5) se observa la presencia de dos especies principales de Al: Aluminio tetraédrico ( $\text{Al}_{\text{tet}}$ ) en red  $\text{Al}(\text{OSi})_4$ , cuya señal aparece a  $\delta^{27}\text{Al}= 54$  ppm; y aluminio octaédrico ( $\text{Al}_{\text{oct}}$ ) extrarred tipo  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  que da una señal débil a  $\delta^{27}\text{Al}= 0$  ppm. La intensidad de las señales indica que la mayoría del aluminio se encuentra dentro de la red, quedando únicamente una pequeña parte como aluminio extrarred.<sup>37</sup>

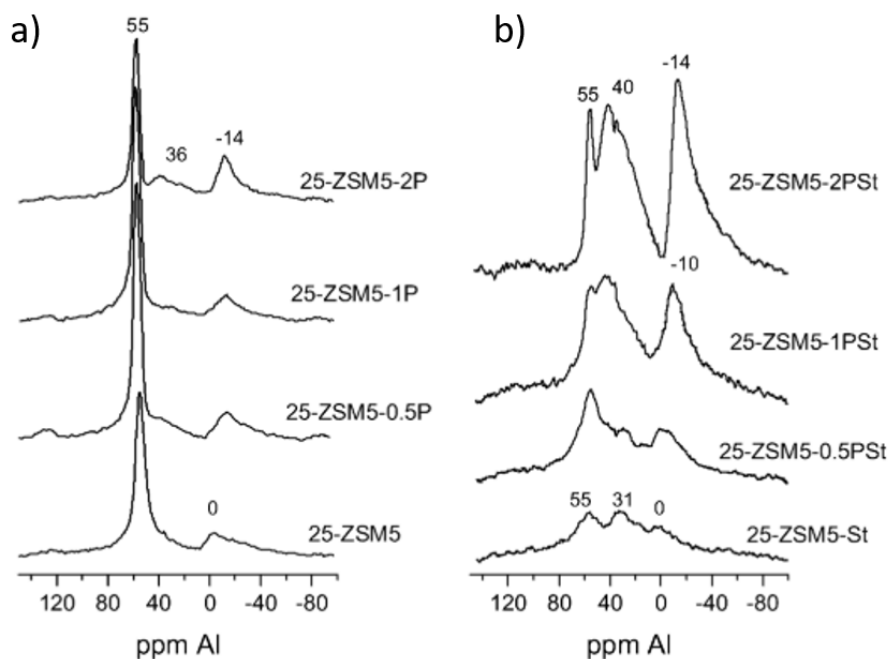


Figura 6. Espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de las zeolitas 25-ZSM-5 con y sin P calcinadas (a) y posteriormente sometidas a *steaming* 750 °C 5 h (b).<sup>37</sup>

En los espectros de las zeolitas con distinto contenido en P calcinadas (Fig. 6a) la señal de  $\text{Al}_{\text{oct}}$  se encuentra desplazada a  $\delta^{27}\text{Al} = -14$  ppm y corresponde principalmente a aluminio en entorno de aluminofosfatos, siendo más intensa cuanto mayor es el contenido en P. Este desplazamiento indica la formación de enlaces Al-O-P.<sup>50</sup> Las especies de  $\text{Al}_{\text{oct}}$  que se forman en presencia de P son consecuencia de la coordinación a grupos fosfato que tiene lugar al reaccionar el ácido fosfórico introducido con el aluminio.<sup>51</sup> Además, aparece una señal a  $\delta^{27}\text{Al} = 36$  ppm cuya intensidad también aumenta conforme aumenta la cantidad de P introducida en el material; esta señal se asigna a especies de  $\text{Al}_{\text{tet}}$  distorsionado o  $\text{Al}_{\text{pent}}$ . Las especies de  $\text{Al}_{\text{tet}}$  distorsionado se atribuyen a la formación de un enlace de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y el oxígeno en red o de la interacción entre los centros ácidos de la zeolita y los grupos oxígeno de los  $\text{PO}_4$ <sup>52</sup>, mientras que la especie de  $\text{Al}_{\text{pent}}$  se forman por la coordinación con fósforo a altas temperaturas dando lugar a especies tipo  $(\text{SiO})_x\text{Al}(\text{OP})_{4-x}$ .<sup>53</sup>

Las muestras modificadas con P calcinadas y tratadas con vapor dan lugar a espectros similares al de las zeolitas sin modificar sometida al mismo tratamiento, pero con ciertos cambios en la intensidad y posición de las señales, siendo estos cambios más evidentes cuanto mayor es la cantidad de fósforo.

Al aplicar el tratamiento de calcinación en presencia de vapor de agua (St), el cambio en los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  en función del contenido en P es mucho más evidente que en las muestras calcinadas (*Fig. 6a*). En el espectro de la zeolita sin P (25-ZSM5-St) se observa una disminución de la intensidad de la señal correspondiente a  $\text{Al}_{\text{tet}}$  dentro de la red ( $\delta^{27}\text{Al} = 54$  ppm).

De manera análoga a lo que ocurre en los espectros de las zeolitas calcinadas, la señal de  $\text{Al}_{\text{oct}}$  aumenta de intensidad y se desplaza a menores desplazamientos químicos (de 0 a -14 ppm) al aumentar la cantidad de P en las muestras (muestra 25-ZSM5-2PSt). Esto indica que a partir de cierto contenido en P la cantidad de  $\text{Al}_{\text{oct}}$  es mayor que al de  $\text{Al}_{\text{tet}}$ .

Por último, se observa la aparición de una señal situada en un rango de  $\delta^{27}\text{Al} = 30\text{-}40$  ppm que asignada a especies de  $\text{Al}_{\text{tet}}$  distorsionado o de aluminio pentacoordinado ( $\text{Al}_{\text{pent}}$ ). Al igual que ocurre con la señal correspondiente a  $\text{Al}_{\text{oct}}$ , la intensidad de la misma aumenta al aumentar la cantidad de P; sin embargo, en este caso la señal se desplaza a mayores desplazamientos químicos conforme aumenta la cantidad de P.

### 1.3.2.2. $^{31}\text{P}$ MAS NMR

Para poder explicar la manera en la que fósforo estabiliza la estructura de las zeolitas es importante conocer las especies de P que se forman, representadas en la *Figura 7* y clasificadas según su posición en la estructura de la zeolita. Diversos estudios han revelado la existencia de especies de fósforos no enlazadas situadas en la superficie o en el interior de los canales y cavidades (*Fig. 7a*), así como especies de P enlazadas a Al en la zeolita (*Fig. 7b* y *7c*). Las diferentes especies de P responsables de las señales que aparecen en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  se denotan en la *Figura 7* como  $\text{QP}^n_m$ , donde n y m representan el número de grupos P-O-P y P-O-Al enlazados a P, respectivamente.<sup>54</sup> En general, las especies de P estarán más ramificadas cuanto mayor sea la relación P/Al en la zeolita.

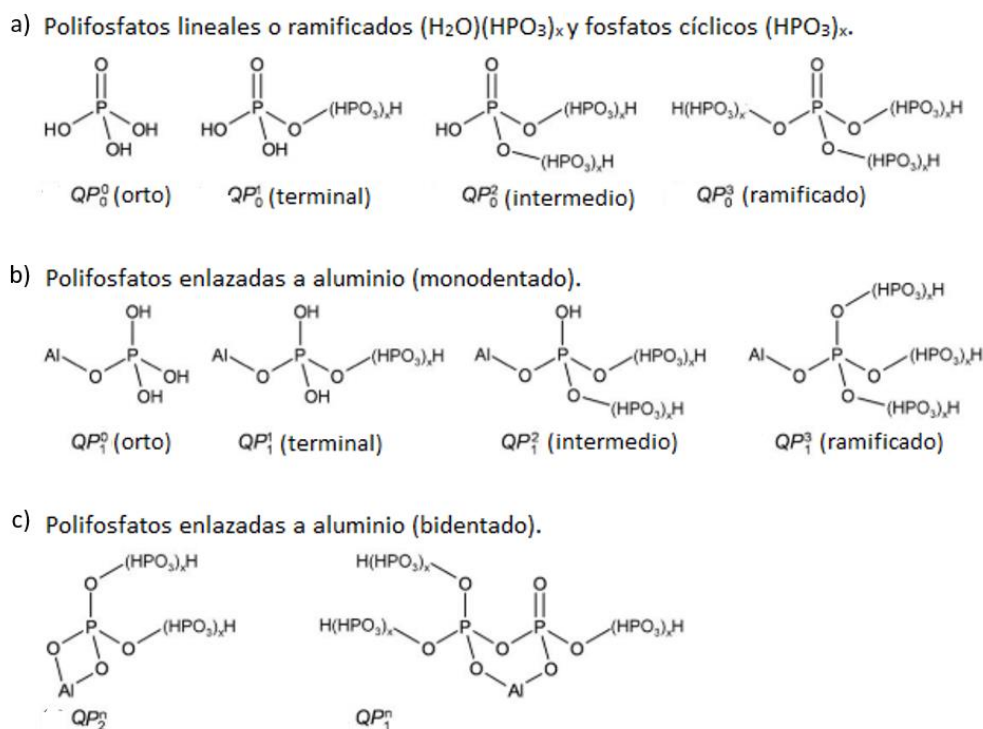


Figura 7. Representación esquemática de las especies de fósforo en P-ZSM-5.<sup>54</sup>

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  representados en la *Figura 8* corresponden a una muestra de zeolita ZSM-5 tipo MFI con  $\text{Si}/\text{Al} = 25$  y con distintos contenidos de P, entre el 0.5 % y el 2.0 % en peso, calcinada a 500 °C (25-ZSM5-1P) y sometida a tratamientos térmicos en presencia de vapor de agua a 750 °C (St). En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la muestra calcinada 25-ZSM5-1P se pueden identificar varios picos que se asignan a las siguientes especies::  $\delta^{31}\text{P} = -6$  a  $-8$  ppm muy intensa, ácido pirofosfórico o a polifosfatos terminales de cadena corta no conectados a Al;  $\delta^{31}\text{P} = -12$  a  $-19$  ppm, polifosfatos intermedios conectados a Al o pirofosfatos;  $\delta^{31}\text{P} = -32$  ppm, especies de aluminofosfato y  $\delta^{31}\text{P} = -40$  ppm, polifosfatos condensados intermedios conectados a Al y especies polifosfóricas.<sup>55</sup> Las señales en el rango de  $-30$  a  $-40$  ppm también se asignan a especies tipo  $(\text{SiO})_x\text{Al}(\text{OP})_{4-x}$ .<sup>37</sup>

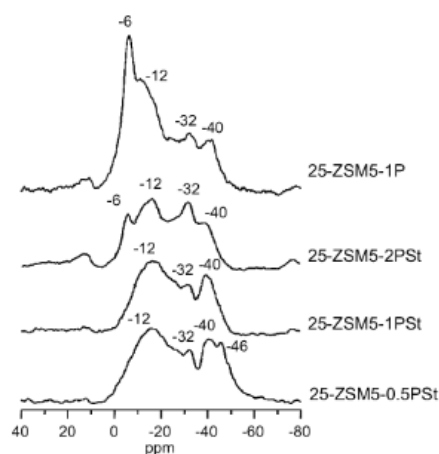


Figura 8. Espectros  $^{13}\text{P}$  MAS NMR de las zeolitas 25-ZSM-5 con y sin P calcinadas (a) y posteriormente sometidas a *steaming*  $750\text{ }^\circ\text{C}$  5 h (b).<sup>37</sup>

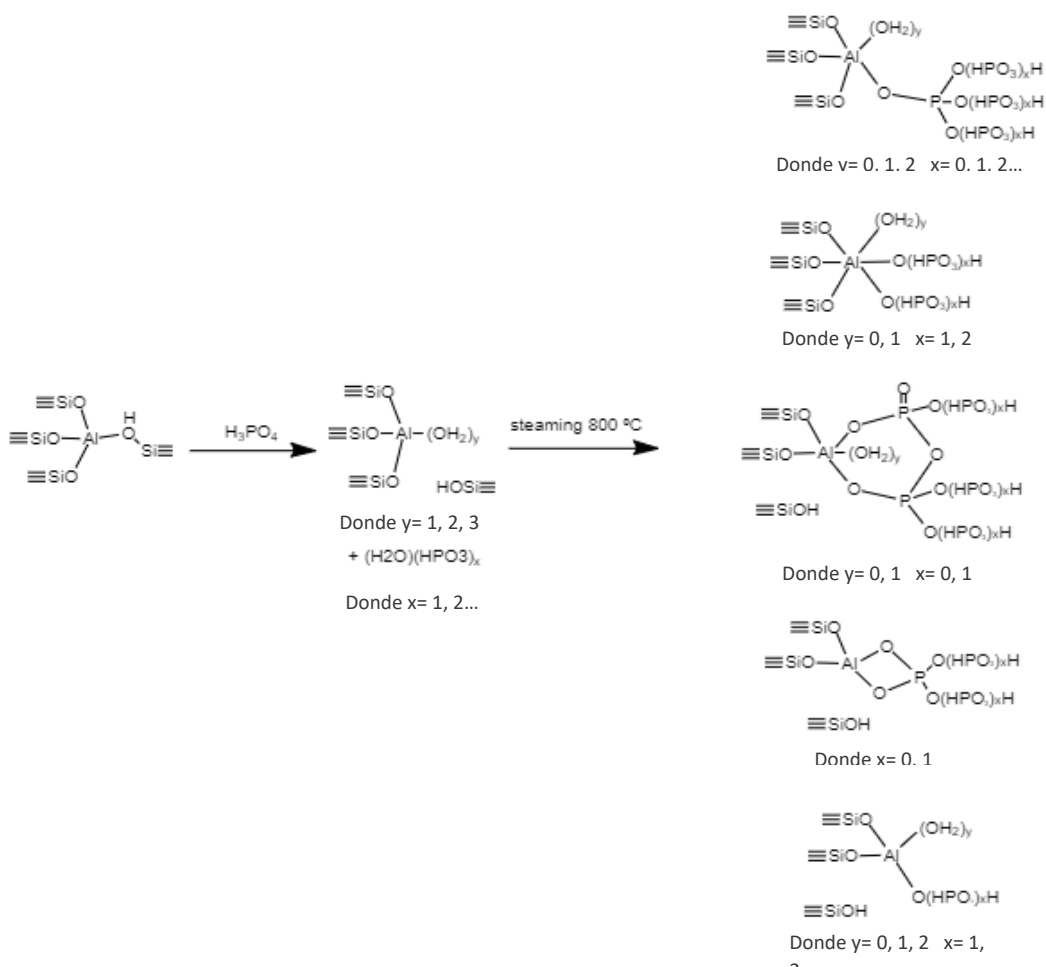
Al aplicar el tratamiento térmico en presencia de vapor de agua la intensidad relativa de las señales de campo bajo ( $\delta^{31}\text{P} = -6$  a  $-12$  ppm) disminuye, mientras que las de campo alto ( $\delta^{31}\text{P} = -32$  a  $-40$  ppm) aumentan, lo que significa que bajo condiciones hidrotérmicas severas los polifosfatos condensan formando cadenas más largas. Además, se observa que a mayor contenido de P mayor es la intensidad de la señal correspondiente a los aluminofosfatos ( $\delta^{31}\text{P} = -32$  ppm). En el espectro de la muestra con menor contenido de P (25-ZSM5-0.5PSt) aparece una señal a  $\delta^{31}\text{P} = -46$  ppm asignada a grupos  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  intermedios.<sup>37</sup>

#### 1.3.2.3. $^{27}\text{Al}$ - $^{31}\text{P}$ HETCOR NMR

Los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR y  $^{31}\text{P}$  MAS NMR aportan bastante información sobre el entorno de las distintas especies de Al y P que se encuentran en las zeolitas, y permiten realizar hipótesis sobre las posibles interacciones que tienen lugar dentro de la estructura zeolítica. Sin embargo, estos experimentos no permiten identificar las interacciones que tienen lugar entre Al y P, por lo que es necesario registrar espectros de correlación heteronuclear (HETCOR, del inglés heteronuclear correlation). Estos experimentos permiten identificar especies de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$  que están interactuando por la aparición de picos de correlación en espectros bidimensionales. Existen dos tipos de experimentos HETCOR, basados en interacciones a través de enlace (INEPT-HETCOR) y en interacciones dipolares (HETCOR) que permite distinguir entre especies fosforadas cercanas a Al y especies enlazadas.



En un estudio sobre la modificación de la zeolita HZSM-5 con fósforo llevado a cabo por K. Damodoran y col. emplean la técnica de INEPT-HEPTCOR para estudiar las interacciones Al-P.<sup>54</sup> De este experimento se obtienen resultados que apoyan la existencia de enlaces Al-O-P en especies de Al<sub>tet</sub> distorsionado, Al<sub>pent</sub> y Al<sub>oct</sub>. La teoría más plausible sobre la formación de estas conexiones Al-O-P en la red de la zeolita se basa en un mecanismo similar al de la desaluminización de la zeolita mediante el tratamiento con vapor de agua. Según este mecanismo, representado en el *Esquema 2*, el ácido fosfórico, uno de los precursores más utilizados en el tratamiento de zeolitas con fósforo, interacciona con la estructura provocando la rotura del enlace Al-O y la formación de polifosfatos. De manera que tras el tratamiento térmico en presencia de vapor de agua el Al<sub>tet</sub> y las especies de fósforo introducidas pueden interactuar para dar aluminofosfatos en los que encontramos especies de Al<sub>tet</sub> distorsionado, Al<sub>pent</sub> y Al<sub>oct</sub>.<sup>54</sup>



Esquema 2. Mecanismo de formación de enlaces Al-O-P.<sup>54</sup>

Según los datos obtenidos mediante los experimentos  $^{27}\text{Al-NMR}$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$  y  $^{27}\text{Al-}^{31}\text{P}$  HETCOR NMR se deduce que en las zeolitas modificadas con P existen diferentes tipos de interacciones entre P el Al de la zeolita que modifican la estabilidad del aluminio de red, la acidez y la actividad catalítica del material.

Las especies de fósforo pueden encontrarse tanto en la superficie de la zeolita como en el interior de los poros. La presencia de P en el interior de la zeolita será mayor cuando mayor sea la concentración de precursor utilizada en el proceso de impregnación.<sup>55</sup> Se pueden describir tres tipos de especies de fósforo en las zeolitas modificadas con P.<sup>17</sup>

1) Especies de fósforo extrarred. Se trata de fosfatos monoméricos y di- o polifosfatos. En general no interaccionan con la estructura de la zeolita, por lo que no afectan a la estabilidad de la misma, pero pueden modificar las propiedades texturales de la misma o dificultar la difusión de moléculas.

2) Especies fosfato-zeolita. Las especies de fósforo que se introducen en la red de la zeolita pueden coordinar al aluminio de red de manera reversible o irreversible. El ácido fosfórico, puede enlazar con  $\text{Al}_{\text{tet}}$  de la red dando lugar a la formación de  $\text{Al}_{\text{oct}}$  y  $\text{Al}_{\text{pent}}$  tal como se representa en el *Esquema 2*. Algunas de estas interacciones son reversibles, de manera que pueden romperse mediante lavados con agua o algún otro agente de lavado.<sup>37</sup>

3) Especies de Al-P extrarred. Estas especies son análogas al Al extrarred clásico, pero en fase  $\text{AlPO}_4$ . Las especies de fósforo libres dentro de la zeolita promueven la hidrólisis de los enlaces Si-O-Al en condiciones hidrotermales, dando lugar a la formación de  $\text{Al}_{\text{tet}}$  distorsionado,  $\text{Al}_{\text{pent}}$  y  $\text{Al}_{\text{oct}}$  de red coordinados con fósforo. La formación de estas especies implica una disminución de Al extrarred clásico. En condiciones hidrotermales severas se forma  $\text{AlPO}_4$  en la superficie de la zeolita.

A pesar de que los datos indican la presencia de enlaces entre el fósforo y los átomos de aluminio en la zeolita, la naturaleza de las señales de los espectros de RMN no permite determinar la naturaleza exacta de las especies que se forman y la cantidad de fósforo que está enlazado a Al. Para obtener más información en este sentido se lleva a cabo un lavado con agua suave, de manera que sólo las especies de fósforo que están enlazadas con aluminio en la zeolita quedan intactas y el resto de especies P se eliminan con el lavado. Así, analizando las muestras antes y después del lavado se puede identificar cuáles son las especies de P que realmente enlazan con la zeolita para formar  $\text{Al}_{\text{tet}}$  distorsionado y  $\text{Al}_{\text{oct}}$ , principalmente. La presencia de estas especies en las P-zeolitas evita que Al

abandone la red bajo condiciones severas, como son las de tratamientos hidrotermales, evitando así la desaluminización excesiva, estabilizando el sistema de microporos de las zeolitas.

### 1.3.3. Modificación de las propiedades texturales, estabilidad y actividad catalítica de las P-Zeolitas.

La introducción de fósforo en las zeolitas da lugar a la modificación de varias propiedades estructurales. El cambio más evidente se da en la accesibilidad y porosidad del material. Al incorporar especies de fósforo, el volumen de microporo y el área superficial de la zeolita disminuyen debido a que las especies de fósforo están ocupando el espacio interno del material<sup>44</sup>. Una manera de eliminar estas especies en zeolitas de poro medio o grande, es mediante un tratamiento de lavado en caliente con diferentes soluciones ( $\text{NH}_4\text{F}$  o  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ),<sup>37</sup> o directamente con agua.<sup>39</sup>

La incorporación de fósforo en zeolitas afecta también a la acidez del material y a la selectividad a diferentes productos de reacción. La reacción del fósforo que se incorpora con el aluminio de la zeolita produce una disminución de los centros ácidos Brønsted del material. Sin embargo, esta interacción da lugar al incremento del número de centros ácidos débiles como son los grupos Si-OH, grupos P-OH asociados a distintas especies de P.<sup>56</sup> El aumento de la relación de centros ácidos débiles/centros ácidos fuertes supone una disminución de la fuerza ácida total de las zeolitas;<sup>52</sup> sin embargo, también conlleva un aumento de la selectividad en numerosos procesos catalíticos de hidrocarburos, ya que es menos probable que se den reacciones secundarias indeseadas.<sup>42,57</sup>

La introducción de fósforo en las zeolitas provoca la modificación de los entornos de los átomos de aluminio, como se ha descrito anteriormente ( $\text{Al}_{\text{tet}}$ ,  $\text{Al}_{\text{tet}}$  distorsionando,  $\text{Al}_{\text{pent}}$  y  $\text{Al}_{\text{oct}}$ ) y aumenta la capacidad de resistencia del Al a abandonar la red zeolítica cuando se somete el material a tratamientos hidrotermales.<sup>39</sup> En definitiva, la incorporación de fósforo en las zeolitas provoca un efecto estabilizador del Al de red y de la estructura microporosa. Ambos aspectos son fundamentales en el desarrollo de numerosos procesos industriales en los que el uso de zeolitas como catalizadores se ve limitado actualmente por su baja estabilidad frente a ciertas condiciones, sobre todo altas temperaturas y la presencia de vapor de agua.

#### 1.4. Aplicaciones de P-zeolitas en catálisis

Dado que la presencia de fósforo en las P-zeolitas afecta a la acidez, porosidad y estabilidad hidrotérmica de las mismas, este tipo de materiales presentan numerosas aplicaciones en la industria química.

El uso de zeolitas modificadas con fósforo presenta un gran interés en los procesos de la industria petroquímica. El más importante es el proceso FCC en el que se lleva a cabo el craqueo de cadenas de hidrocarburos para obtener distintas fracciones con múltiples usos, utilizando principalmente la zeolita ZSM-5 como catalizador.<sup>35</sup> El principal problema de la utilización de zeolitas como catalizadores en petroquímica es la desaluminización y consiguiente desactivación del catalizador que se produce cuando se tratan en condiciones hidrotérmicas extremas en los procesos de regeneración. La presencia de fósforo en la estructura zeolítica la estabiliza frente al fenómeno de desaluminización, aumentando la vida media del catalizador.

Las reacciones de craqueo de hidrocarburos requieren de una etapa de protonación de los enlaces C-C y C-H, que se produce en los centros ácidos Brønsted de la zeolita. La adición de fósforo provoca una disminución de los centros ácidos en la estructura, por lo que la actividad catalítica en principio disminuye. Sin embargo, la disminución en el número de centros ácidos también conlleva un aumento de la selectividad hacia olefinas ligeras, ya que reduce las posibilidades de que se den reacciones secundarias en las que los alquenos reaccionan con iones carbenio (mecanismo bimolecular).<sup>17</sup>

En la actualidad la mayor parte de los estudios de P-zeolitas se centran en los procesos de craqueo catalítico, aunque existen otras reacciones en las que se emplean estos materiales como catalizadores, como por ejemplo la deshidratación selectiva de bioalcoholes para obtener alquenos.<sup>58</sup> Otra potencial aplicación de las P-zeolitas, en concreto de la ZSM-5 modificada con fósforo, es la pirólisis catalítica de biomasa. En este proceso se utiliza la zeolita Ga-ZSM-5 para producir grandes cantidades de compuestos aromáticos a partir de biomasa de origen lignocelulósico.<sup>59</sup> El inconveniente de este proceso es la rápida desactivación del catalizador por deposición de coque, el cual se elimina mediante procesos de regeneración hidrotérmica que dan lugar a la desaluminización de la zeolita y a la pérdida de actividad. Al igual que en los procesos tipo FCC, la adición de fósforo estabiliza la zeolita frente a estos procesos de regeneración aumentando el tiempo de vida del catalizador.

En definitiva, las P-zeolitas se presentan como una manera económica y fácil de aumentar la vida media de los catalizadores empleados en procesos de la industria petroquímica, entre otros, lo que supone una gran mejora en el aumento de la productividad y la disminución de los costes. Además, se presentan como un gran aliado en el desarrollo de nuevos procesos de producción de hidrocarburos sostenibles.

### 1.5. Perspectivas generales

La mayoría de los estudios de estabilización de zeolitas mediante la adición de fósforo se han realizado utilizando estructuras de tamaño de poro grande y medios. En el caso de las zeolitas de poro pequeño la introducción de fósforo mediante impregnación postsíntesis no es viable debido a que los precursores de P no pueden difundir a través de los canales. Una alternativa prometedora es incorporarlos directamente durante la síntesis utilizando para ello ADEs fosforados, ya que el fósforo permanece en la zeolita después de la calcinación. Una posibilidad para poder modificar la cantidad de fósforo que se introduce es utilizar la técnica de síntesis de *dual-template* combinando ADEs de nitrógeno y ADEs de fósforo.<sup>60</sup> Así, tras la etapa de calcinación, se podrían obtener zeolitas con distinta concentración de fósforo, distinta acidez y con una elevada estabilidad hidrotermal.

Un ejemplo de zeolitas sintetizadas con este método de *dual-template* son la CHA utilizando cationes N,N,N-trimethyl-1-adamantamono y cationes tetraetilfosfonio que se ha empleado como catalizador en la reducción de NO<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub>.<sup>61</sup> Otro ejemplo es la zeolita SSZ-39, preparada por un procedimiento similar al de la CHA, a partir de la zeolita Y y utilizando los mismos ADEs, que se usó como catalizador en el proceso de transformación de metanol a olefinas (MTO).<sup>62</sup>

Entre las zeolitas de poro pequeño que se pueden sintetizar con ADEs de fósforo cabe destacar las de tipo CHA, AEI, AFX, y concretamente, en nuestro grupo se ha sintetizado la estructura de tipo RTH utilizando ADEs tetraalquilfosfonio como tetra-isopropilfosfonio y tri-isopropil-methyl-fosfonio o mediante el método *dual-template*.<sup>9</sup> En esta síntesis es imprescindible emplear un medio fluoruro.<sup>63</sup>

La zeolita tipo RTH posee una estructura de tamaño de poro pequeño con canales bidimensionales de 8 miembros orientados en las direcciones [100] y [001] (*Fig. 9a*), y con tamaños de 0.41×0.38 nm y 0.56×0.25 nm, respectivamente (*Fig. 9b*). La intersección

de los canales de 8 miembros genera una cavidad de gran tamaño (*t-rth*) formada por 22 tetraedros.

La zeolita tipo RTH está formada por cajas tipo *t-cle* de 12 tetraedros que se unen para formar cadenas a lo largo del eje *a*. Estas cadenas se conectan mediante oxígenos puentes para formar láminas en el eje [001], que a su vez se unen a lo largo del eje [010] para formar la red tridimensional de la zeolita.<sup>64</sup>

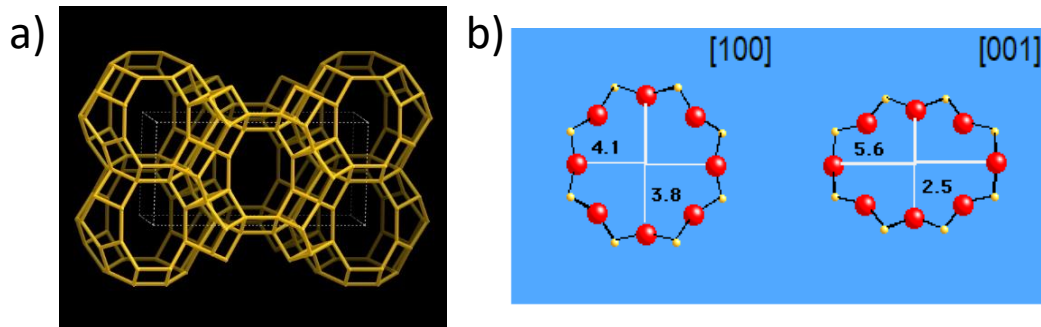


Figura 9. a) Estructura de la zeolita tipo RTH. b) Apertura de los diferentes canales de la zeolita RTH

## 2. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es estudiar la modificación con fósforo de zeolitas de tamaño de poro pequeño, más concretamente la zeolita tipo RTH, con diferentes contenidos en P y estudiar la estabilidad hidrotermal, los cambios en la acidez y en las propiedades texturales. Con fines comparativos se realiza un estudio similar con la zeolita HZSM-5. Más concretamente los objetivos propuestos son:

1. Sintetizar la zeolita tipo RTH empleando los ADEs di-isopropil-dietilamonio (EPA) y metil-tri-isopropilfosfonio (MPP) o mezcla de los dos siguiendo el procedimiento *dual-template* para variar el contenido en fósforo.
2. Sinterizar la zeolita HZSM-5 utilizando los ADEs tetrapropilamonio (TPA) y tetrapropilfosfonio (TPP) o mezcla de los dos siguiendo el procedimiento *dual-template* para variar el contenido en fósforo.
3. Estudiar la incorporación de P en las zeolitas, y las propiedades texturales y la acidez de las mismas.
4. Identificar las especies que se forman mediante espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$ .

Debido a la situación actual no se ha podido completar el trabajo experimental y por tanto no ha sido posible recabar todos los datos necesarios para realizar el estudio completo. En las muestras MFI se llevaron a cabo los tratamientos de calcinación y para una de ellas el tratamiento de calcinación en presencia de vapor de agua. Sin embargo, las muestras RTH fueron sintetizadas y caracterizadas sin llegar a aplicarles ningún tratamiento postsíntesis, tal como estaba previsto.

Con los datos obtenidos y la bibliografía relacionada se ha realizado un estudio sobre la influencia del fósforo en las propiedades de las zeolitas, identificando las especies que se forman y estudiando especialmente la interacción con la zeolita.





### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Síntesis de agentes directores de estructura (ADEs)

Los agentes directores de estructura empleado en este trabajo son cationes orgánicos de nitrógeno y fósforo, cuyas estructuras están representadas en la *Figura 10*. Las zeolitas RTH se han sintetizado utilizando los ADEs di-isopropil-dietilamonio (EPA) y metil-tri-isopropilfosfonio (MPP), y para la síntesis de las zeolitas tipo MFI se han empleado los ADEs tetrapropilamonio (TPA) y tetrapropilfosfonio (TPP).

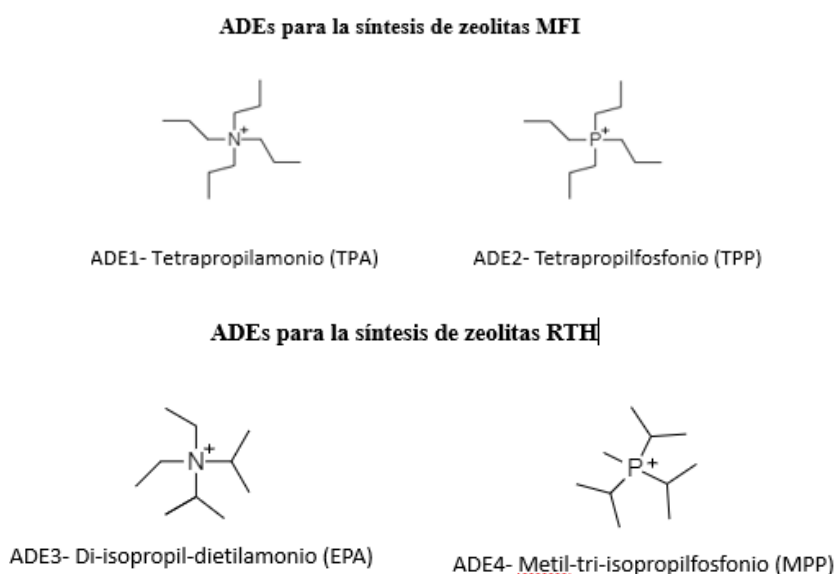


Figura 10. ADEs utilizados en la síntesis de zeolitas

El tetrapropilamonio (TPA) es un reactivo comercial (Sigma-Aldrich). Por otro lado, la síntesis de los ADEs tetrapropilfosfonio (TPP), di-isopropil-dietilamonio (EPA) y metil-tri-isopropilfosfonio (MPP) se llevó a cabo mediante la alquilación de las aminas terciarias con el haluro de alquilo correspondiente, reactivos disponibles en Sigma-Aldrich. Por último, se realizó un intercambio iónico del haluro, para obtener el hidróxido del catión orgánico empleando una resina de intercambio iónico.

### 3.1.1. Síntesis de Tetrapropilfosfonio

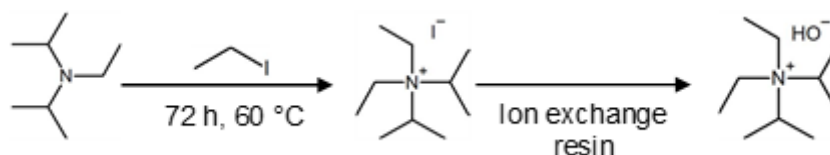


Esquema 3. Esquema de reacción: síntesis de tetrapropilfosfonio (TPP)

Se prepara una disolución de 25 g de tripropilfosfina (97%) en 250 ml de acetonitrilo. A continuación, se añaden 41.3 ml de propilpropano con agitación constante manteniendo la mezcla de reacción en un baño de hielo. La reacción entre los diferentes compuestos tiene lugar en atmósfera de N<sub>2</sub> durante 7 h a temperatura ambiente, y posteriormente se mantiene a reflujo durante 41 h. Se obtiene el producto sólido que se recupera por filtrado mediante una extracción con dietiléter, manteniendo la mezcla en el baño de hielo para favorecer la precipitación del producto. El producto obtenido se mezcla con una resina de intercambio iónico para obtener el agente director de estructura deseado en la forma OH<sup>-</sup>. Finalmente, para conocer la concentración del ADE se valora la disolución con HCl utilizando fenolftaleína como indicador.

### 3.1.2. Síntesis de EPA

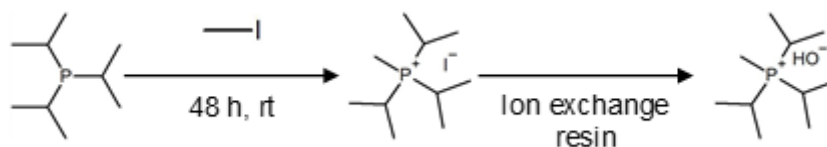
Para la síntesis de los ADEs EPA y MPP el procedimiento es similar al empleado para la síntesis de TPP, en dos etapas principales: alquilación de amina terciaria e intercambio iónico.



Esquema 4. Esquema de reacción: síntesis de Di-isopropil-dietilamonio (EPA)

Se disuelven 27 ml de N-etildiisopropilamina en 250 ml de acetonitrilo, y se añaden 36,18 ml de yoduro de etilo manteniendo la disolución preparada en frío con un baño de hielo y con agitación constante. A continuación, tiene lugar la reacción a 80 °C durante 72 h. Una vez ha concluido la reacción se añade dietiléter a la mezcla en frío dando lugar a la precipitación de un sólido, el cual se recupera por filtrado. Finalmente, se realiza el intercambio iónico del haluro para obtener el ADE en la forma OH<sup>-</sup> y la concentración del ADE se determina realizando una valoración ácido-base.

### 3.1.3. Síntesis de MPP



Esquema 5. Esquema de reacción: síntesis de Metil-tri-isopropilfosfonio (MPP)

Se prepara una disolución de 6,5 g de tripropilfosfina en 250 ml de acetonitrilo. A continuación, 5,47 g de yoduro de metilo (Sigma-Aldrich) se añaden manteniendo la agitación constante y la mezcla a bajas temperaturas. La reacción tiene lugar a temperatura ambiente durante 48 h. Finalizado el tiempo de reacción se añade dietiléter para provocar la precipitación del sólido y este se filtra a presión reducida. En este caso el N-metil-triisopropilfosfonio sintetizado se añade a 4 equivalentes de la resina de intercambio tres veces. La concentración del ADE obtenido es determinada por valoración ácido-base.

### 3.2. Síntesis de zeolitas

Los geles de síntesis fueron preparados en vasos de precipitados de polipropileno en agitación constante y posteriormente trasvasados a tres recipientes de teflón de 35 ml introducidos en autoclaves de acero en los que se repartió de forma equitativa la cantidad de gel preparada. Estos recipientes se introdujeron en estufas provistas de gradillas móviles, donde los autoclaves giran a una velocidad de 60 rpm, a una temperatura entre 175 °C y a la presión autógena del sistema durante un tiempo comprendido entre 7 y 20 días.

Una vez transcurrido el tiempo necesario para la cristalización del material, este se recupera por filtración y lavado con abundante agua destilada (2 L aproximadamente) y se secan en una estufa a 100 °C durante varias horas.

Al finalizar cada síntesis, los recipientes de teflón fueron lavados con agua y jabón y posteriormente con una disolución de HF 20% para eliminar completamente los restos de compuestos inorgánicos (sílice, alúmina, etc) impidiendo que puedan actuar como siembra o como agentes contaminantes en sucesivas síntesis.

En la *Figura 11* están representadas de manera esquemática as distintas etapas del proceso de síntesis de una zeolita.

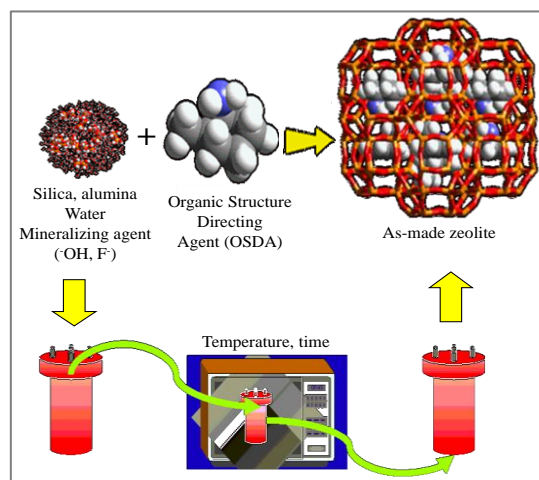


Figura 11. Etapas en la síntesis de zeolitas.

### 3.2.1. Síntesis de la zeolita ZSM-5

Las zeolitas tipo MFI fueron sintetizadas empleando los ADEs tetrapropilamonio (TPA) y tetrapropilfosfonio (TPP).

Para la síntesis se emplean tetraetilortosilicato (TEOS) y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  como precursores de Si y Al, respectivamente proporcionados por la casa Sigma-Aldrich. La mezcla de estos precursores junto con el ADE se agita a temperatura ambiente durante unas horas hasta la evaporación completa del etanol y posteriormente se añade la cantidad deseada de HF. A continuación, se transfiere el gel a los autoclaves y se introducen en la estufa a  $175\text{ }^\circ\text{C}$  durante 7 días. Las muestras sintetizadas se filtran con agua caliente y se secan a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . La nomenclatura de las muestras se ha realizado en la forma mP-MFI-n, donde m y n, son la relación Si/Al y la relación  $\text{P}/(\text{P}+\text{N})$ , respectivamente. En el caso de las zeolitas en las que la relación  $\text{P}/(\text{P}+\text{N})$  es 0, el término n no aparece en el nombre de la muestra.

Tabla 1. Composición de los geles de síntesis de las zeolitas MFI.

Muestras	Composición del gel
30-MFI	1 $\text{SiO}_2$ : 0.0125 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0.4 ADE (TPA) : 10 $\text{H}_2\text{O}$ : 0.4 HF
30-MFI-1P	1 $\text{SiO}_2$ : 0.0125 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0.4 ADE (TPP) : 10 $\text{H}_2\text{O}$ : 0.4 HF
30-MFI-0.5P	1 $\text{SiO}_2$ : 0.0125 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0.2ADE (TPA) : 0.2 ADE (TPP) : 10 $\text{H}_2\text{O}$ : 0.4 HF

Tiempo de síntesis: 7 días  $T^a = 175\text{ }^\circ\text{C}$

Una vez sintetizados los materiales descritos en la tabla, estos se calcinaron a 550 °C y 700 °C. Además, la muestra 30-MFI-1P se sometió a lavados y a tratamientos de calcinación en presencia de vapor de agua. Para las muestras tratadas la nomenclatura es la misma añadiendo el término (cT), donde T es la temperatura de calcinación.

### 3.2.2. Síntesis de zeolitas RTH

Las zeolitas tipo RTH se sintetizaron en forma de aluminosilicatos con diferentes relaciones Si/Al y diferentes proporciones de ADEs (EPA o MPP).

En esta síntesis el precursor de Si empleado también es el tetraetilortosilicato (TEOS), mientras que el precursor de Al es  $\text{Al}(\text{OH})_3$  de Fujifilm Wako Chemicals. La mezcla se agita hasta que el exceso de agua se haya evaporado y se haya completado la hidrólisis del TEOS. A continuación, se añade HF (48%) para obtener el gel de síntesis. Este gel se transfiere a un autoclave, que se introduce en una estufa a 175 °C con agitación de 60 rpm durante un período de entre 7 y 30 días aproximadamente, en función de la composición del gel. Una vez transcurrido el tiempo de síntesis de la zeolita el producto obtenido se filtra y se seca a 100 °C. Se sintetizaron tres muestras de zeolita con EPA y tres muestras con MPP, con diferentes tiempos de síntesis para determinar el tiempo de síntesis adecuado en cada caso. La nomenclatura de las muestras es análoga a la de las muestras MFI, y las diferentes muestras se clasifican en A, B y C.

Tabla 2. Composición de los geles de síntesis de las zeolitas RTH

<b>Muestras</b>	<b>Composición del gel</b>	<b>Tiempo</b>
30-RTH(A)		7 días
30-RTH(B)	1 $\text{SiO}_2$ : 0.024 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0.4 ADE (EPA) : 15 $\text{H}_2\text{O}$ : 0.4 HF	10 días
30-RTH(C)		>30 días
20-RTH-1P(A)		7 días
20-RTH-1P(B)	1 $\text{SiO}_2$ : 0.016 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0.4ADE (MPP) : 15 $\text{H}_2\text{O}$ : 0.4 HF	10 días
20-RTH-1P(C)		18 días

T<sup>a</sup> de síntesis: 175 °C

### 3.3. Técnicas de caracterización.

Para el estudio de las zeolitas sintetizadas y sus propiedades físico-químicas, se han empleado diversas técnicas de caracterización que se describen brevemente a continuación.

#### 3.3.1. Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X es una técnica fundamental en la identificación y caracterización de zeolitas. Cada material presenta un patrón de difracción de rayos X característico, por lo que es posible obtener información detallada sobre la estructura cristalina a partir de los difractogramas obtenidos mediante esta técnica.<sup>65</sup>

Las medidas de Difracción de Rayos X fueron adquiridas en polvo, e empleando un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'CeLerator. Se usó radiación de rayos X de Cu K $\alpha$  ( $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$   $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$ ,  $I_2/I_1 = 0.5$ ), y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA, respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro es de 200 mm, y se utilizó una rendija variable con un área de muestra irradiada de 5 mm. El rango de medida fue de 2.0° a 40.0° (2 $\theta$ ) con un paso de 0.020° (2 $\theta$ ) y un tiempo de medida de 35 segundos por paso. La medida se realizó a 298 K, rotando la muestra durante la misma a 0.5 revoluciones por segundo.

#### 3.3.2. Análisis químico mediante espectrometría de emisión atómica y plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).

Para determinar la composición química de las zeolitas obtenidas se utilizó esta técnica que se basa en la emisión de radiación por parte de un elemento que ha sido previamente excitado por un plasma. Para ello se utiliza un equipo de plasma acoplado inductivamente (ICP).<sup>66</sup>

Las muestras fueron analizadas en un equipo Varian 710-ES. Las muestras sólidas (30-40 mg) fueron molturadas y posteriormente disgregadas utilizando una disolución HNO<sub>3</sub> (65% v/v)/HF (40% v/v)/HCl (30% v/v) de proporciones volumétricas 1/1/3, a las que se añadió H<sub>2</sub>O milliQ hasta un volumen de 60 ml. La recta de calibrado para cada elemento se determinó utilizando disoluciones patrón comerciales.

### 3.3.3. Análisis elemental (AE).

En esta técnica de caracterización la combustión de las muestras a alta temperatura (1100 °C) en atmósfera de oxígeno puro, permite la combustión de los elementos N, C e H procedentes de los compuestos químicos estudiados en CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O dando información sobre el contenido de los sólidos en nitrógeno, carbono e hidrógeno (N, C, H). En este trabajo se utilizó un analizador elemental Fisons EA1108 empleando sulfanilamida como referencia. Esta técnica solo se emplea en el análisis de las zeolitas sintetizadas con ADEs nitrogenados.

### 3.3.4. Resonancia magnética nuclear (RMN).

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una técnica ampliamente utilizada, tanto para disoluciones de compuestos orgánicos u organometálicos como para sólidos tanto orgánicos como inorgánicos. Estudia el comportamiento de ciertos núcleos atómicos en presencia de un campo magnético externo, permitiendo conocer el entorno cercano de los núcleos atómicos estudiados. El fundamento de esta técnica se basa en la interacción que sufren los núcleos atómicos que poseen un número cuántico de espín diferente de 0 ( $I \neq 0$ ) y un momento angular nuclear de espín al exponerlos a un campo magnético externo ( $B_0$ ) produciéndose un desdoblamiento de sus niveles de energía.<sup>67</sup> La transición entre estos estados de energía consecutivos, y la modificación de la orientación de los momentos magnéticos del núcleo con respecto al campo magnético externo, se producen al aplicar pulsos de radiofrecuencia a la muestra.

En ausencia de campo magnético externo, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando la muestra se somete a un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín  $\alpha$  mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta en un estado de espín  $\beta$  (*Figura 12*), existiendo una diferencia de población entre ambos estados, de manera que existen más núcleos en el estado de espín  $\alpha$  que en el estado de espín  $\beta$ .

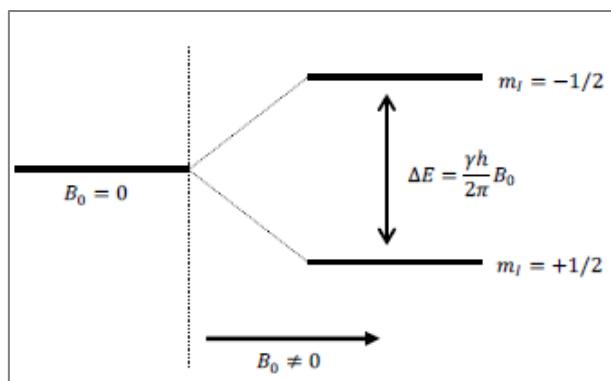


Figura 12. Niveles de energía de un núcleo de espín 1/2 en un campo magnético.

La diferencia de energía entre estos dos estados de espín es proporcional a la intensidad del campo magnético aplicado. Cuando la muestra es irradiada con una radiación electromagnética  $B_1$  ( $B_0 \gg B_1$ ) se produce una absorción de energía, de manera que los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial de energía emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) obteniéndose el espectro de RMN.

Los núcleos de las moléculas no se encuentran aislados, sino que están rodeados de electrones que se mueven generando un pequeño campo magnético inducido que se opone al campo magnético externo. Por lo que el campo magnético que llega al núcleo es menor que el campo externo incidente. Este apantallamiento depende de la densidad electrónica y su distribución alrededor del núcleo, permitiendo diferenciar los núcleos de una muestra, por ejemplo,  $^1\text{H}$ , por su entorno químico. El desplazamiento químico ( $\delta$  ppm) establece las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear que tiene lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos. Los valores de desplazamiento químico suelen ser relativos, utilizándose moléculas con distribuciones electrónicas poco deformadas como referencia.

En el caso de los líquidos, las interacciones nucleares se promedian debido al rápido movimiento de las moléculas en disolución, lo que da lugar a espectros de líneas estrechas. Sin embargo, en sólidos las señales de los espectros se ensanchan y se pierde resolución. Las interacciones más importantes responsables del ensanchamiento de estas señales son:<sup>68</sup>

- Interacciones dipolares: se producen debido a la interacción dipolo-dipolo entre los momentos magnéticos de dos núcleos adyacentes. Cuando la muestra es sometida a un campo magnético los espines de los núcleos tienden a alinearse,



paralela o antiparalelamente con el campo externo de manera que generan un pequeño campo magnético que interacciona con el núcleo vecino.

- Interacciones cuadrupolares: se producen en los núcleos con  $I > 1/2$ , los cuales se caracterizan por poseer una forma no esférica asociada con un momento cuadrupolar nuclear que interacciona con los gradientes de campos eléctricos originados por la distribución asimétrica de las cargas que los rodean.
- Anisotropía de desplazamiento químico: se debe a la interacción del campo magnético externo con el campo magnético inducido por los electrones circundantes del núcleo. La distribución de electrones normalmente no presenta simetría esférica, por lo que la modificación de la frecuencia de resonancia de un núcleo depende de la orientación de la nube de electrones con respecto al campo magnético externo.

Para poder obtener espectros de alta resolución de muestras sólidas conservando en lo posible la información que aportan estas interacciones se han desarrollado diversas técnicas. El método más común, y el utilizado en este trabajo, es el método de giro con ángulo mágico (MAS, del inglés Magic Angle Spinning), en el cual se hace girar la muestra rápidamente (generalmente velocidades de entre 3 KHz- 35 KHz) respecto a un eje que forme un ángulo de  $54^{\circ}74'$  (ángulo mágico) con respecto al campo externo. De este modo se reducen las interacciones dipolares y la anisotropía del desplazamiento químico, y se consigue disminuir las interacciones cuadrupolares. Por otro lado, para incrementar la relación señal/ruido de los espectros de los núcleos poco abundantes se utiliza la técnica de polarización cruzada, basada en la transferencia de magnetización de núcleos abundantes y una alta constante giromagnética, como el  $^1\text{H}$  a núcleos poco abundantes como el  $^{13}\text{C}$  y el  $^{15}\text{N}$ .

En este trabajo, los materiales obtenidos se estudiarán mediante MAS-RMN aplicada a los núcleos  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{P}$ .

Los experimentos de resonancia magnética nuclear aplicada a líquidos se llevaron a cabo en una disolución del agente director de estructura en un disolvente deuterado adecuado (generalmente  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$  o  $\text{CD}_3\text{CN}$ ), en un espectrómetro Bruker AV-300-SB a temperatura ambiente. Los experimentos de resonancia magnética nuclear aplicada a sólidos se llevaron a cabo sobre la muestra de zeolita, en un espectrómetro Bruker AV-400-WB a temperatura ambiente, utilizando las condiciones de adquisición de los experimentos de pulso simple mostradas (*Tabla 3*).

Tabla 3. Condiciones de los experimentos de RMN.

Núcleo	I	Abundancia natural (%)	Frecuencia a $B_0=9.4T$ (MHz)	Ángulo de pulso (rad)	Duración del pulso ( $\mu s$ )	Tiempo entre pulso (s)	Referencia de $\delta$	Velocidad de giro (kHz)
$^{29}Si$	1/2	4.7	79.5	$\pi/9$	3.5	180/60*	TMS	5
$^{27}Al$	5/2	100	105.8	$\pi/4$	1.3	0.2	$AlNO_3$	20
$^{31}P$	1/2	100	165.8	$\pi/4$	3.5	20	$H_3PO_4$	20

\*180s para zeolitas de síntesis y 60s para muestras calcinadas

### 3.3.5. Determinación de la superficie específica y volumen de microporo.

Se realizaron estudios de adsorción de  $N_2$  a 77K para determinar el área superficial y el volumen de microporo de las muestras calcinadas. Para la determinación de la superficie específica se utilizó la ecuación BET (Brunauer-Emmet-Teller)<sup>69</sup>, que se basa en una adsorción física en multicapa del adsorbato (nitrógeno generalmente) sobre el adsorbente sólido, asumiendo que no se produce ningún tipo de reacción entre ambos.

El volumen de microporo fue determinado utilizando el procedimiento desarrollado por de Boer denominado "método de la curva t" (t-plot).<sup>70</sup> La representación del volumen adsorbido de nitrógeno frente a t siguiendo este método genera una recta con una ordenada en el origen positiva i, equivalente al volumen de microporo,  $V_{mic}$ .

### 3.3.6. Desorción a temperatura programada de amoníaco (NH<sub>3</sub>-TPD).

Esta técnica se basa en procesos de quimisorción y se emplea para evaluar cuantitativamente el número de sitios activos (centros Brønsted). Concretamente, permite evaluar la acidez superficial de las muestras y la fortaleza ácida de los centros activos.<sup>71</sup>

Los experimentos de termodesorción programada de amoníaco se realizaron en un equipo TPD-TPR Autochem 2910. Los experimentos se llevaron a cabo usando aproximadamente 100 mg de muestra tamizada a 0.2-0.4 mm, que fueron pretratados usando una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 450°C manteniéndose a dicha temperatura durante 1 hora en una corriente de helio. La muestra se enfrió hasta 100°C en helio y fue sometida a una serie de pulsos de amoníaco de 10 min a 100 °C hasta saturación, pudiendo conocer la cantidad de  $NH_3$  que ha adsorbido el material. Posteriormente, la muestra fue calentada usando una rampa de 10°C/min hasta 800°C en corriente de argón, analizándose la desorción de amoníaco mediante un detector de conductividad térmica (TCD) y espectroscopia de masas.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Síntesis y caracterización de las zeolitas tipo MFI y RTH

#### 4.1.1. Síntesis y caracterización de la zeolita MFI y P-MFI

Las zeolitas H-ZSM-5, que se nombran aquí como MFI haciendo referencia a su tipo estructural, se sintetizaron utilizando como ADEs el tetrapropilamonio (TPA) y el tetrapropilfosfonio (TPP) o una mezcla de los dos en una proporción relativa de 50%. Las muestras obtenidas tienen una relación molar Si/Al= 30 y unas relaciones molares P/Al de 0, 0.5 y 1, como se indican en la *Tabla 4*.

Los difractogramas de Rayos X mostrados en la *Figura 13* se corresponden con el patrón de difracción típico de la zeolita MFI,<sup>72</sup> no observándose diferencias significativas entre los patrones de difracción cuando se utilizan distintos ADEs ni la presencia de material amorfo

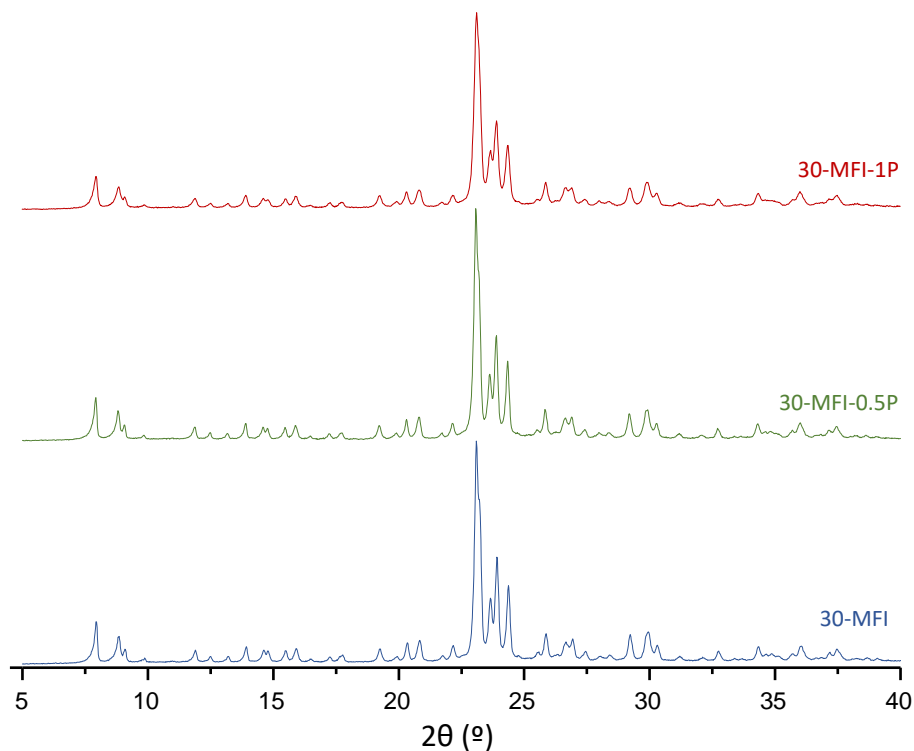


Figura 13. Difractogramas de Rayos X de las zeolitas MFI sintetizadas con y sin fósforo.

En la *Tabla 4* se muestra la composición química de las zeolitas MFI sintetizadas con los cationes TPP y TPA, y con una mezcla de ambos. Con los resultados obtenidos por análisis químico mediante espectrometría de emisión atómica y plasma de acoplamiento inductivo y análisis elemental se han calculado las relaciones molares silicio-aluminio (Si/Al), silicio-ADE (Si/SDA), fósforo-nitrógeno (P/(P+N)) y la relación entre el contenido de fósforo y el de aluminio (P/Al), que describen el material.

Tabla 4. Composición de las zeolitas MFI sintetizadas con y sin fósforo.

Muestra	Si/Al	Si/SDA	P/(P+N)	P/Al
30-MFI	27.26	24.87	0	1.1*
30-MFI-0.5P	26.00	23.13	0.48	0.54
30-MFI-1P	32.91	23.28	1	1.41

\*Relación N/Al

Las tres zeolitas sintetizadas presentan una relación Si/Al similar  $Si/Al \approx 30$ , de acuerdo con la composición del gel de síntesis descrito en el procedimiento experimental. Los análisis químicos indican que en las tres zeolitas se ha incorporado el ADE, y que la muestra sintetizada con mezcla de ADEs contiene aproximadamente la mitad de cada uno, TPP y TPA. Por otro lado, el parámetro Si/SDA nos indica la correcta incorporación de 4 ADEs/u.c., según está reportado en la bibliografía.<sup>73</sup>

Los espectros de RMN de  $^{27}Al$  de las zeolitas MFI mostrados en la *Figura 14a* son muy similares, observándose una señal centrada a  $\delta^{27}Al \approx 53$  ppm que contiene al menos dos componentes a  $\delta^{27}Al = 50$  y  $\delta^{27}Al = 54$  ppm. Esa señal es la típica del aluminio en coordinación tetraédrica en zeolitas, y las dos componentes se asignan a grupos de posiciones cristalográficas diferentes.<sup>74</sup> En cuanto los espectros de RMN de  $^{31}P$  (*Fig. 14b*), se observa una señal fina a aproximadamente  $\delta^{31}P = 29$  ppm, muy próximo al valor de desplazamiento químico del TPP en disolución,  $\delta^{31}P = 32$  ppm (*Figura 15*), lo que sugiere una correcta incorporación del TPP en la zeolita sin sufrir degradación.

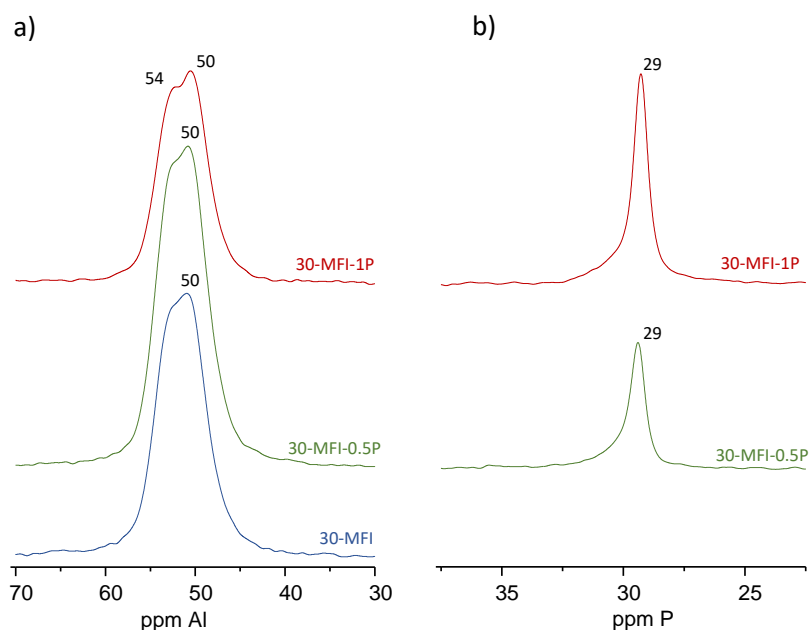


Figura 14. Espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR (a) y  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR (b) de las zeolitas MFI sintetizadas con y sin fósforo.

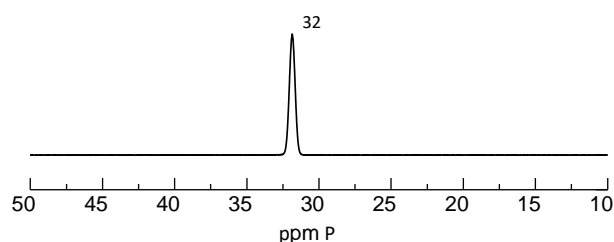


Figura 15. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  del ADE de fósforo en disolución (TPP).

#### 4.1.2. Síntesis y caracterización de la zeolita tipo RTH y P-RTH

Se prepararon dos muestras de zeolita RTH: una sintetizada únicamente con el ADE de nitrógeno, el EPA (0% en peso de contenido en P) y una relación Si/Al= 30 (30-RTH), y otra sintetizada empleando el ADE de fósforo MPP (2.5% en peso de contenido en P) con una relación Si/Al= 20 (20-RTH-1P). En cada caso se han realizado tres síntesis, ya que en un principio no se obtenía el material cristalino y fue necesario modificar los tiempos de síntesis hasta conseguir el material zeolítico deseado. Los detalles de cada una de estas preparaciones están descritos en la parte experimental (ver *Tabla 2*). Para diferenciar las distintas síntesis se emplean las letras A, B y C en los nombres de cada una de las muestras.

En los difractogramas de Rayos X mostrados en la *Figura 16* se observa la banda típica de material amorfo para las muestras 30-RTH(A), 30-RTH(B) y 20-RTH-1P(A) y los difractogramas de las muestras 20-RTH-1P(B) y 20-RTH-1P(C) se corresponden con el patrón de difracción típico de la zeolita RTH.<sup>64</sup>

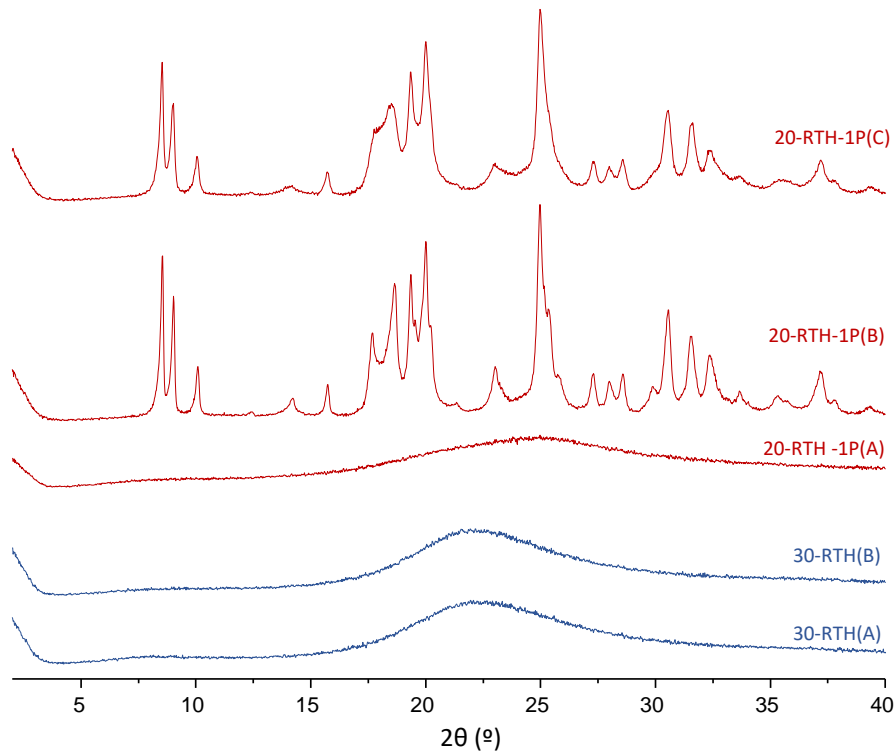


Figura 16. Difractogramas de Rayos X de las zeolitas RTH sintetizadas con y sin fósforo

Los difractogramas correspondientes a las muestras 20-RTH-1P(A), y 30-RTH(A) presentan una banda muy ancha que indica la presencia de material amorfo, lo que indica no llegaron a formar una estructura cristalina.

Para averiguar la razón de esta falta de cristalinidad se revisaron las distintas etapas de síntesis. En el caso de la primera serie de muestras sintetizadas (A), se había utilizado  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Sigma-Aldrich) como precursor de Al, lo que podía explicar la obtención de material amorfo, ya que es estudios previos en nuestro grupo de investigación revelan que es necesario utilizar el reactivo  $\text{Al}(\text{OH})_3$  procedente de la casa comercial Wako. En la siguiente serie de muestras (B) se utilizó la fuente de aluminio adecuada, pero los resultados obtenidos fueron similares para la síntesis empleando el EPA como ADE (30RTH- (B)). Sin embargo, al emplear el catión MPP y prolongar el tiempo de síntesis

entre 7 y 10 días, se obtuvo la zeolita deseada, 20-RTH-1P(B). La tercera muestra de zeolita RTH con P (20-RTH-1P(C)) se mantuvo dentro de la estufa 18 días, debido a las circunstancias del confinamiento, presentando igualmente una estructura RTH.

Las síntesis realizadas utilizando ADEs con nitrógeno dieron lugar a materiales amorfos, probablemente porque el tiempo de síntesis necesario es mayor de 30 días, como sugieren los estudios previos llevados a cabo en el grupo.

En la *Tabla 5* se muestra la composición química de las dos zeolitas RTH sintetizadas con MPP.

Tabla 5. Composición de las zeolitas RTH sintetizadas con fósforo.

Muestra	Si/Al	Si/SDA	%P	P/Al
20-RTH-1P(B)	14.31	15.79	1	0.91
20-RTH-1P(C)	15.59	17.66	1	0.88

Las muestras 20-RTH-1P(B) y 20-RTH-1P(C) se obtuvieron partiendo del mismo gel de síntesis, siendo la única diferencia el tiempo de síntesis. Como se observa en la *Tabla 5*, las relaciones molares Si/SDA y Si/Al de las dos zeolitas son análogas, lo que sugiere que la cantidad de ADE (MPP) y de Al que se incorpora a la estructura es similar para tiempos de síntesis de 10-18 días

Al igual que en los espectros correspondientes a las zeolitas MFI, los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas 20-RTH-1P representados en la *Figura 17* únicamente muestran señales a  $\delta^{27}\text{Al} = 50$  ppm correspondientes a Al tetraédrico dentro de la red. En los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  (*Fig. 19b*) se observan dos señales a  $\delta^{31}\text{P} = 42$  ppm y a  $\delta^{31}\text{P} = 44$  ppm, valores próximos a los de MPP en disolución, que es el ADE empleado en estas síntesis. La presencia de dos picos podría indicar diferente conformación del ADE dentro de la cavidad de la RTH.

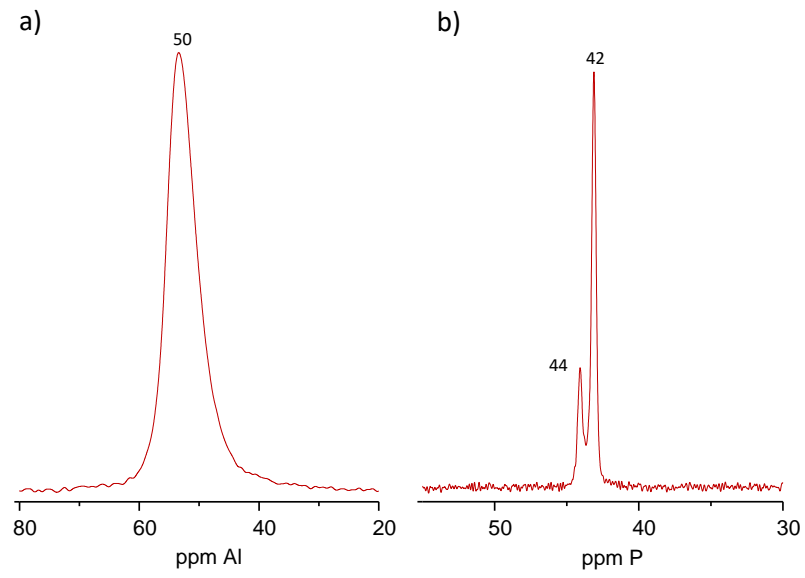


Figura 17. Espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR (a) y  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR (b) de la zeolita 20-RTH-1P(B)



#### 4.2. Estudio de las zeolitas tipo MFI calcinadas

La *Figura 18* muestra los diagramas de difracción de las zeolitas 30-MFI, 30-MFI-0.5P y 30-MFI-1P calcinadas a 550 °C y 700 °C, que son característicos de la zeolita MFI, y muy similares a los de las muestras originales, lo que indica que la estructura cristalina de las zeolitas no se ve afectada por los tratamientos térmico.<sup>72</sup>

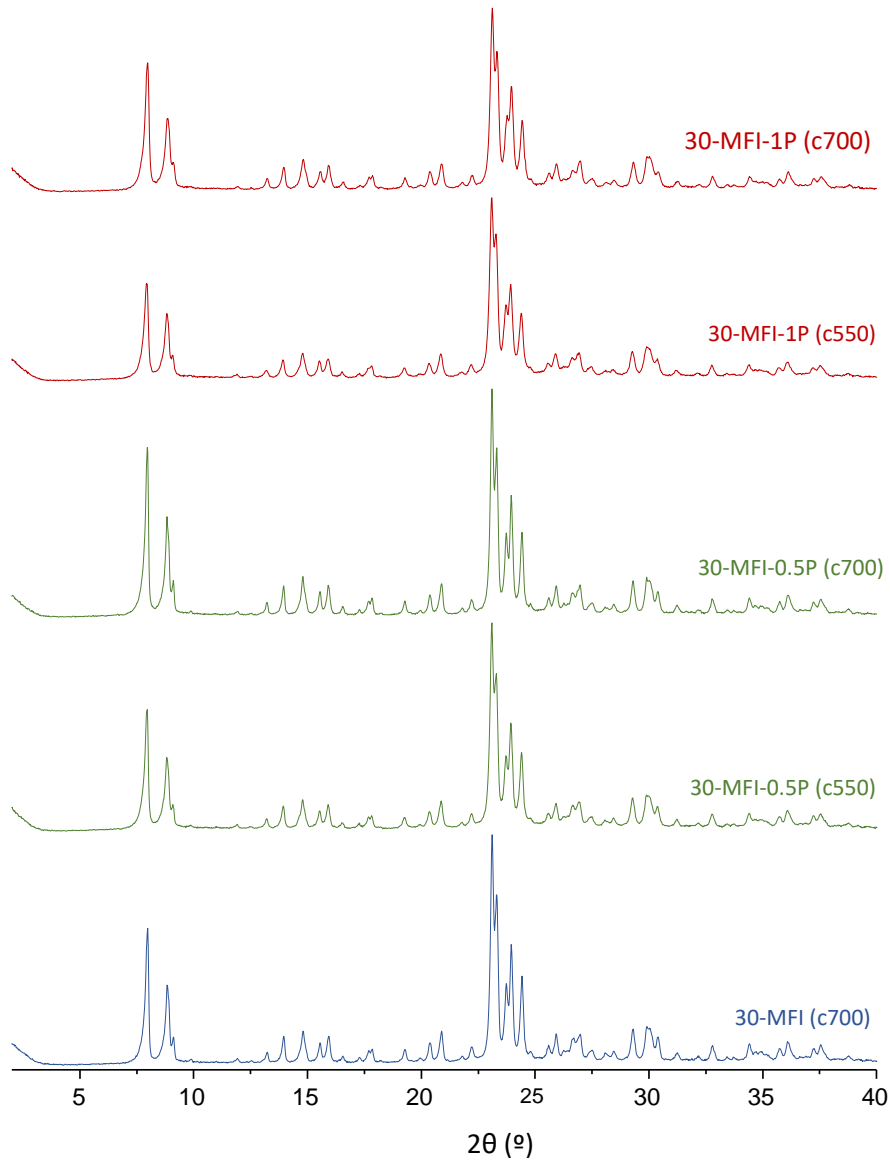


Figura 18. Difractogramas de rayos X de las zeolitas MFI sintetizadas con y sin fósforo calcinadas.

Las muestras de zeolita tipo MFI calcinadas a distintas temperaturas se analizaron con el fin de determinar posibles variaciones en la cantidad de P. Las relaciones molares Si/Al y P/Al de las zeolitas calcinadas no se modifican, se muestran en la *Tabla 6*.

Tabla 6. Composición de las zeolitas MFI calcinadas sintetizadas con y sin fósforo

Muestra	Si/Al	PAI
30-MFI(c550)	27.40	0
30-MFI-0.5P(c550)	24.57	0.57
30-MFI-0.5P(c700)	28.21	0.58
30-MFI-1P(c550)	27.51	1.28
30-MFI-1P(c700)	33.96	1.24
30-MFI-1P(St)	27.41	1.03
30-MFI-1P(St+Lav)	31.47	0.52

No se observa ningún cambio de composición, lo que confirma que el P no se elimina tras los tratamientos de calcinación. Adicionalmente, se realizó un lavado con agua destilada de la muestra 30-MFI-1P(St) con el objetivo determinar si es posible eliminar parte del P incorporado en el material. Las relaciones molares Si/Al y P/Al se presentan en la *Tabla 6*. La disminución de la proporción P/Al, manteniendo la relación Si/Al, indica que estos tratamientos provocan la eliminación de parte del P del interior de la estructura zeolítica.

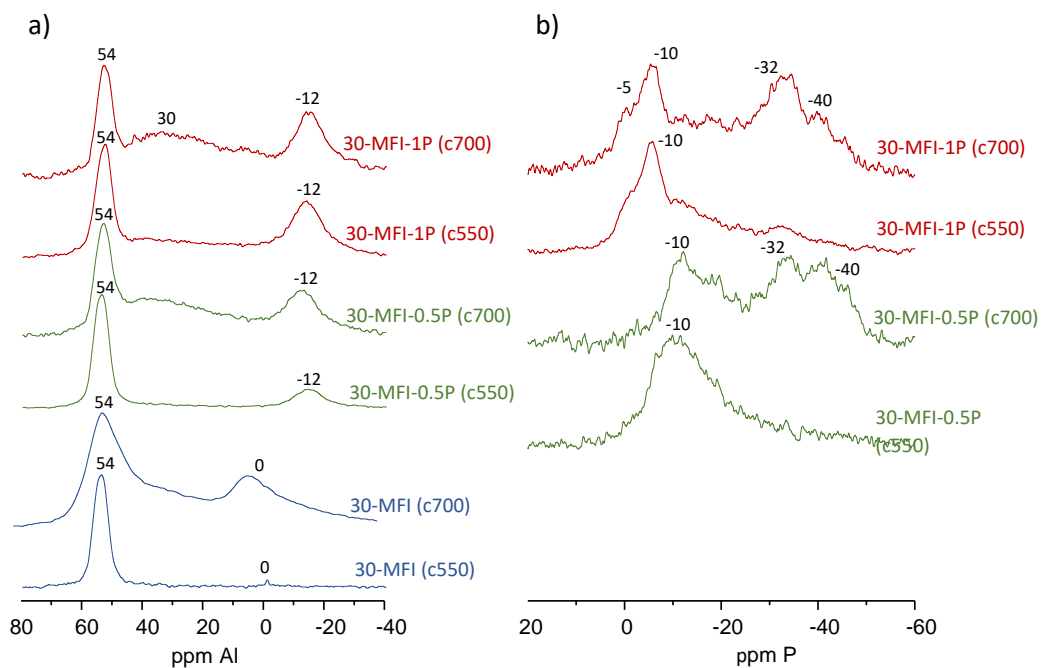


Figura 19. Espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR (a) y  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR (b) de las zeolitas MFI sintetizadas con y sin fósforo calcinadas

La *Figura 19a* muestra los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas 30-MFI, 30-MFI-0.5P y 30-MFI-1P calcinadas a distinta temperatura, 550 °C y 700 °C. La comparación con los espectros de las zeolitas originales (ver *Figura 14*) muestra la aparición de nuevas señales, tanto en el espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  como  $^{31}\text{P}$ , cuya proporción relativa depende del contenido en P y de la temperatura de calcinación, aunque son similares para todas las muestras. La zeolita 30-MFI(c550) muestra un espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  con una señal principal a  $\delta^{27}\text{Al} = 54$  ppm, Al tetraédrico, y una señal muy débil a  $\delta^{27}\text{Al} = 0$  ppm correspondiente a aluminio octaédrico que ha abandonado la estructura zeolítica. Al aumentar la temperatura de calcinación a 700 °C se observa un aumento de la intensidad relativa de la señal a  $\delta^{27}\text{Al} = 0$  ppm en el espectro de la muestra 30-MFI(c700), lo que indica un aumento de la cantidad de  $\text{Al}_{\text{oct}}$ . Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras que contiene P y han sido calcinados a 550 °C, presentan dos señales principales a  $\delta^{27}\text{Al} = 54$  ppm y a  $\delta^{27}\text{Al} = -12$  ppm que se atribuyen a aluminio en coordinación tetraédrica y octaédrica respectivamente. Las especies coordinadas al fósforo son las que aparecen en el espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  a  $\delta^{27}\text{Al} = -12$  ppm (tipo aluminofosfatos).<sup>75</sup> Al aumentar la temperatura de calcinación a 700°C se observan unas señales débiles y solapadas a  $\delta^{27}\text{Al} \approx 30$  ppm, que se identifica mejor en el espectro de la zeolita 30-MFI-1P(c700), estas señales se corresponden con Al tetraédrico distorsionado o pentacoordinado. Para poder distinguir las señales de RMN de  $^{27}\text{Al}$  y poder atribuir las a los diferentes entornos sería necesario llevar a cabo un experimento de  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS. No obstante, según los datos obtenidos para estas muestras y los encontrados en la bibliografía relacionada podríamos afirmar que las señales a  $\delta^{27}\text{Al} = 30$  ppm y  $\delta^{27}\text{Al} = -12$  ppm deben corresponderse a especies de Al enlazadas a P con coordinación de  $\text{Al}_{\text{tet}}$  distorsionado y coordinación octaédrica, respectivamente.<sup>76</sup>

Por otro lado, los espectros de RMN  $^{31}\text{P}$  MAS de las muestras calcinadas (*Fig. 19b*) revelan cambios significativos con respecto a las muestras sin calcinar. La señal correspondiente a P en entorno tetraédrico ( $\delta^{31}\text{P} = 30$  ppm) desaparece, y se observa un solapamiento de señales que se extiende desde  $\delta^{31}\text{P} \approx 0$  ppm hasta  $\delta^{31}\text{P} \approx -50$  ppm atribuidas a diferentes especies de fosfatos ramificados descritos en bibliografía.<sup>50,54</sup>

En los espectros de las zeolitas calcinadas a 550 °C aparecen señales a  $\delta^{31}\text{P} \approx -5$  ppm y  $\delta^{31}\text{P} \approx -10$  ppm, lo que indica la presencia de ácido pirofosfórico no conectado a Al y polifosfatos intermedios conectados a Al, respectivamente. Cuando se calcina a mayores

temperaturas la intensidad relativa de estas señales disminuye y aparecen unas señales a  $\delta^{31}\text{P} \approx -32$  ppm, asignada a especies de aluminofosfatos, y a  $\delta^{31}\text{P} \approx -40$  ppm, asignada a polifosfatos condensados intermedios conectados a Al. Dado que las especies de P enlazadas a Al aparecen en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  a desplazamientos menores, se podría afirmar que la mayor temperatura de calcinación favorece la formación de enlaces Al-O-P como bien se observa en los RMN de  $^{27}\text{Al}$ .

Para determinar las propiedades texturales de las zeolitas conteniendo P se midieron las isotermas de  $\text{N}_2$  y además los experimentos de desorción a temperatura programada de  $\text{NH}_3$  que se muestran en la *Tabla 7*.

Tabla 7. Área superficial y volumen de microporo de las muestras MFI calcinadas.

Muestras	Area superficial BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volumen de microporo ( $\text{ml g}^{-1}$ )	Acidez ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )
30-MFI(c700)	418	0.168	326
30-MFI-0.5P(c550)	378	0.154	495
30-MFI-0.5P(c700)	379	0.145	238
30-MFI-1P(c550)	338	0.131	309
30-MFI-1P(c700)	305	0.125	117

Los resultados muestran que al incorporar P a las zeolitas disminuye el área BET y el volumen de microporo de las mismas; esto es debido a la presencia de especies de fósforo el interior de los canales zeolíticos. Al calcinar a mayor temperatura también se observa una disminución de ambos parámetros, pero no muy acusada.

En cuanto a la acidez, la tendencia general es que cuanto mayor es la relación P/Al menor es la acidez del material, a excepción de la muestra 30-MFI-0.5P(c550). Por otro lado, se observa que al aumentar la temperatura de calcinación la disminución de la acidez es considerable. Esto se debe a las interacciones que tienen lugar entre P y Al de la zeolita, tal como se observa en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de las mismas muestras (*Figura 19*).

## 5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten extraer varias conclusiones sobre los cambios que tienen lugar en las zeolitas cuando se introducen especies de fósforo en su estructura.

1. Se han sintetizado zeolitas con estructura MFI y RTH utilizando los ADES TPA y TPP, y EPA y MPP, respectivamente. Los resultados obtenidos de los experimentos de RMN de  $^{31}\text{P}$  con MFI y RTH, permiten afirmar la correcta incorporación del ADE en la zeolita manteniendo la integridad de las misma.

.2. Los resultados de RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$  indican que las principales especies que se forman en la zeolita P-MFI calcinada son: ácido pirofosfórico no conectado a Al, polifosfatos intermedios conectados a Al, polifosfatos condensados intermedios conectados a Al y aluminofosfatos. Cuanto mayor es la temperatura de calcinación mayor es la cantidad de enlaces Al-O-P que se forman.

3. Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  muestran que la proporción de aluminio tetraédrico de red a temperaturas de calcinación altas (700 °C) es mayor en la zeolita modificada con un 0.5 % de fósforo. Esta estabilización del Al de red está favorecida por la interacción que se establece entre Al y P.

4. El área superficial y el volumen de poro disminuyen al aumentar el contenido de P en la zeolita, ya que las especies de P ocupa espacio en los canales de la zeolita, limitando la superficie libre. La acidez presenta una tendencia similar, a excepción de la muestra 30-MFI-0.5P(c550); en la que no se ha formado Al extrarred prácticamente y la acidez se mantiene.

Para alcanzar los objetivos generales propuestos en este trabajo haría falta experimentos adicionales que permitieran determinar las especies que se forman en las zeolitas de tamaño de poro pequeño modificadas con P. Para ello, sería necesario sintetizar zeolitas RTH con distintos contenidos en fósforo mediante el método de *dual-template*, someterlas a distintos tratamientos, incluyendo lavados con distintos agentes y comparar los resultados con los obtenidos con la zeolita MFI de tamaño de poro medio.



## 6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) C. Baerlocher, L. B. M. D. H. O. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th ed.; Elsevier, **2007**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53064-6.X5186-X>.
- (2) Database of Zeolite Structures <http://www.iza-structure.org/databases/> (accessed Oct 21, 2020).
- (3) Atlas of Prospective Zeolite Structures [http://www.hypotheticalzeolites.net./](http://www.hypotheticalzeolites.net/) (accessed Oct 21, 2020).
- (4) Corma, A.; Martínez, A. Zeolites and Zeotypes as Catalysts. *Adv. Mater.* **1995**, *7* (2), 137–144. <https://doi.org/10.1002/adma.19950070206>.
- (5) Martínez, J. G.; Pariente, J. P. *Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones*; Universidad de Alicante, **2003**.
- (6) Barthomeuf, D. Zeolite Acidity Dependence on Structure and Chemical Environment. Correlations with Catalysis. *Mater. Chem. Phys.* **1987**, *17* (1–2), 49–71. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(87\)90048-4](https://doi.org/10.1016/0254-0584(87)90048-4).
- (7) Li, J.; Corma, A.; Yu, J. Synthesis of New Zeolite Structures. *Chem. Soc. Rev.* **2015**. <https://doi.org/10.1039/C5CS00023H>.
- (8) Quin, L. D. *A Guide to Organophosphorus Chemistry*; Wiley: Hoboken, **2000**.
- (9) Rey, F.; Simancas, J. Beyond Nitrogen OSDAs. In *Insights into the Chemistry of Organic Structure-Directing Agents in the Synthesis of Zeolitic Materials. Structure and Bonding*; **2017**; Vol. 175. <https://doi.org/10.1007/430>.
- (10) Bij, H.; Van Der, E.; Weckhuysen, B. M. Local Silico-Aluminophosphate Interfaces within Phosphated H-ZSM-5 Zeolites †. **2014**, 29–32. <https://doi.org/10.1039/c3cp54791d>.
- (11) Boroń, P.; Chmielarz, L.; Dzwigaj, S. Influence of Cu on the Catalytic Activity of FeBEA Zeolites in SCR of NO with NH<sub>3</sub>. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *168–169*, 377–384. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.052>.
- (12) Zhao, H.; Zhao, Y.; Liu, M.; Li, X.; Ma, Y.; Yong, X.; Chen, H. Environmental Phosphorus Modification to Improve the Hydrothermal Stability of a Cu-SSZ-13 Catalyst for Selective Reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *252* (April), 230–239. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.037>.
- (13) Vogt, E. T. C.; Weckhuysen, B. M. Fluid Catalytic Cracking: Recent Developments on the Grand Old Lady of Zeolite Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 7342–7370. <https://doi.org/10.1039/c5cs00376h>.
- (14) Corma, A.; Martínez, A. Zeolites in Refining and Petrochemistry. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *157*, 337–366. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(05\)80018-7](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(05)80018-7).
- (15) Mulvihill, M. J.; Beach, E. S.; Zimmerman, J. B.; Anastas, P. T. Green Chemistry and Green Engineering : A Framework for Sustainable Technology Development. *Annu. Rev. Environ. Resour.* **2011**, *36*, 271–293. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-032009-095500>.
- (16) Luo, H. Y.; Lewis, J. D.; Román-Leshkov, Y. Lewis Acid Zeolites for Biomass Conversion: Perspectives and Challenges on Reactivity, Synthesis, and Stability. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2016**, *7* (April), 663–692. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-080615-034551>.

- (17) Bij, H. E. Van Der; Weckhuysen, B. M. Phosphorus Promotion and Poisoning in Zeolite-Based Materials: Synthesis, Characterisation and Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 7406–7428. <https://doi.org/10.1039/c5cs00109a>.
- (18) König, R.; Spaggiari, M.; Santoliquido, O.; Principi, P.; Ortona, A. Micropollutant Adsorption from Water with Engineered Porous Ceramic Architectures Produced by Additive Manufacturing and Coated with Natural Zeolite. *J. Clean. Prod.* **2020**, 120500. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120500>.
- (19) Haryani, N.; Harahap, H. Biogasoline Production via Catalytic Cracking Process Using Zeolite and Zeolite Catalyst Modified with Metals: A Review. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2020**. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/801/1/012051>.
- (20) Cronstedt, A. F. Acad. Handl. Stockholm. **1756**, 17, 120–130.
- (21) Barrer, R. M. *Synthesis of Zeolites*; Elsevier Science Publishers B.V., **1985**; Vol. 24. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)65264-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)65264-7).
- (22) Deville, S. C.; Hebd, C. R. Seances Acad. Sci; **1862**; p 324.
- (23) Barrer, R. M.; Baynham, J. W.; Bultitude, F. W.; Meier, W. . Hydrothermal Chemistry of the Silicates. Part VIII. Low-Temperature Crystal Growth of Aluminosilicates, and of Some Gallium and Germanium Analogues. *J. Chem. Soc.* **1959**, No. 0, 195–208. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/JR9590000195>.
- (24) Cundy, C. S.; Cox, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 82, 1–78. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.02.016>.
- (25) Cubillas, P.; Anderson, M. W. *Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, **2010**. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.07.081>.
- (26) Cambor, M. A. Villaescusa, L. A. Díaz-Cabañas, M. J. Synthesis of All-Silica and High-Silica Molecular Sieves in Fluoride Media. *Top. Catal.* **1999**, 9 (1–2), 59–76.
- (27) Jiao, J.; Altwasser, S.; Wang, W.; Weitkamp, J.; Hunger, M. State of Aluminum in Dealuminated, Nonhydrated Zeolites Y Investigated by Multinuclear. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 14305–14310. <https://doi.org/10.1021/jp040081b>.
- (28) Malola, S.; Svelle, S.; Bleken, F. L.; Swang, O. Detailed Reaction Paths for Zeolite Dealumination and Desilication from Density Functional Calculations. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, 51 (3), 652–655. <https://doi.org/10.1002/anie.201104462>.
- (29) Silaghi, M. C.; Chizallet, C.; Raybaud, P. Challenges on Molecular Aspects of Dealumination and Desilication of Zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 191, 82–96. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.040>.
- (30) Chen, T. H.; Houthoofd, K.; Grobet, P. J. Toward the Aluminum Coordination in Dealuminated Mordenite and Amorphous Silica-Alumina: A High Resolution 27Al MAS and MQ MAS NMR Study. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 86 (1–3), 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.07.005>.
- (31) Martínez, A.; Peris, E.; Derewinski, M.; Burkat-Dulak, A. Improvement of Catalyst Stability during Methane Dehydroaromatization (MDA) on Mo/HZSM-5 Comprising Intracrystalline Mesopores. *Catal. Today* **2011**, 169 (1), 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.063>.



- (32) Carvalho, M. B. De; Carvalho, A. P. Dealumination of Zeolites: Part V. Influence of the Hydrothermal Treatment of Offretite on Its Pore Structure and Acid Properties. **1994**, *14*, 217–224.
- (33) Severino, A.; Esculcas, A.; Rocha, J.; Vital, J.; Lobo, L. S. Effect of Extra-Lattice Aluminium Species on the Activity, Selectivity and Stability of Acid Zeolites in the Liquid Phase Isomerisation of  $\alpha$ -Pinene. *Appl. Catal. A Gen.* **1996**, *142* (2), 255–278. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00091-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00091-9).
- (34) Corma, A.; Mengual, J.; Miguel, P. J. Stabilization of ZSM-5 Zeolite Catalysts for Steam Catalytic Cracking of Naphtha for Production of Propene and Ethene. *Appl. Catal. A, Gen.* **2012**, *421–422*, 121–134. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.008>.
- (35) Zhao, Y.; Liu, J.; Xiong, G.; Guo, H. Enhancing Hydrothermal Stability of Nano-sized HZSM-5 Zeolite by Phosphorus Modification for Olefin Catalytic Cracking of Full-range FCC Gasoline. *Chinese J. Catal.* **2017**, *38* (1), 138–145. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62579-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62579-2).
- (36) Song, Z.; Takahashi, A.; Nakamura, I.; Fujitani, T. Phosphorus-Modified ZSM-5 for Conversion of Ethanol to Propylene. *Appl. Catal. A, Gen.* **2010**, *384* (1–2), 201–205. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.06.035>.
- (37) Blasco, T.; Corma, A.; Martínez-Triguero, J. Hydrothermal Stabilization of ZSM-5 Catalytic-Cracking Additives by Phosphorus Addition. *J. Catal.* **2006**, *237*, 267–277. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.11.011>.
- (38) Zhang, L.; Qin, Y.; Zhang, X.; Gao, X.; Song, L. Further Findings on the Stabilization Mechanism among Modified  $\gamma$  Zeolite with Different Rare Earth Ions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (31), 14016–14025. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03036>.
- (39) Caeiro, G.; Magnoux, P.; Lopes, J. M.; Ribeiro, F. R.; Menezes, S. M. C.; Costa, A. F.; Cerqueira, H. S. Stabilization Effect of Phosphorus on Steamed H-MFI Zeolites. *Appl. Catal. A, Gen.* **2006**, *314*, 160–171. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.08.016>.
- (40) Chu, Y.; Gao, X.; Zhang, X.; Xu, G. Identifying the Effective Phosphorous Species over Modified P-ZSM-5 Zeolite: A Theoretical Study. *PCCP* **2018**, 11702–11712. <https://doi.org/10.1039/c8cp00946e>.
- (41) S. A. Butter, W. W. K. No Title. 3972832, 1976.
- (42) Abubakar, S. M.; Marcus, D. M.; Lee, J. C.; Ehresmann, J. O.; Chen, C. Y.; Kletnieks, P. W.; Guenther, D. R.; Hayman, M. J.; Pavlova, M.; Nicholas, J. B.; Haw, J. F. Structural and Mechanistic Investigation of a Phosphate-Modified HZSM-5 Catalyst for Methanol Conversion. *Langmuir* **2006**, *22* (10), 4846–4852. <https://doi.org/10.1021/la0534367>.
- (43) Védrine, J. C.; Auroux, A.; Dejaifve, P.; Ducarme, V.; Hoser, H.; Zhou, S. Catalytic and Physical Properties of Phosphorus-Modified ZSM-5 Zeolite. *J. Catal.* **1982**, *160*, 147–160.
- (44) Liu, J.; Zhang, C.; Shen, Z.; Hua, W.; Tang, Y.; Shen, W.; Yue, Y.; Xu, H. Methanol to Propylene: Effect of Phosphorus on a High Silica HZSM-5 Catalyst. *Catal. Commun.* **2009**, *10* (11), 1506–1509. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.04.004>.
- (45) Li, P.; Zhang, W.; Han, X.; Bao, X. Conversion of Methanol to Hydrocarbons over Phosphorus-Modified ZSM-5/ZSM-11 Intergrowth Zeolites. *Catal. Letters* **2010**, *134* (1–2), 124–130. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0214-6>.

- (46) Ramesh, K.; Hui, L. M.; Han, Y. F.; Borgna, A. Structure and Reactivity of Phosphorous Modified H-ZSM-5 Catalysts for Ethanol Dehydration. *Catal. Commun.* **2009**, *10* (5), 567–571. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.10.034>.
- (47) Xue, N.; Olindo, R.; Lercher, J. A. Impact of Forming and Modification with Phosphoric Acid on the Acid Sites of HZSM-5. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15763–15770.
- (48) Vu, D. Van; Hirota, Y.; Nshiyama, N.; Egashira, Y.; Ueyama, K. High Propylene Selectivity in Methanol-to-Olefin Reaction over H-ZSM-5 Catalyst Treated with Phosphoric Acid. *J. Japan Pet. Inst.* **2010**, *53* (4), 232–238.
- (49) Shin, E. W.; Han, J. S.; Min, S.-H.; Park, J. K.; Rowell, R. M. Phosphate Adsorption on Aluminum-Impregnated Mesoporous Silicates : Surface Structure and Behavior of Adsorbents. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (3), 912–917.
- (50) Menezes, S. M. C.; Lam, Y. L.; Damodaran, K.; Pruski, M. Modification of H-ZSM-5 Zeolites with Phosphorus. 1. Identification of Aluminum Species by <sup>27</sup>Al Solid-State NMR and Characterization of Their Catalytic Properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *95*, 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.05.032>.
- (51) Quin, L. D.; Borbaruah, M.; Quin, G. S.; Dickinson, L. C.; Jankowski, S. Reaction of the Hydroxy Groups of Zeolites with Phosphorylating Agents. *Heteroat. Chem.* **1998**, *9* (7), 691–698. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-1071\(1998\)9:7<691::AID-HC15>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-1071(1998)9:7<691::AID-HC15>3.0.CO;2-F).
- (52) Göhlich, M.; Reschetilowski, W.; Paasch, S. Spectroscopic Study of Phosphorus Modified H-ZSM-5. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142*, 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.11.033>.
- (53) Zhuang, J.; Ma, D.; Yang, G.; Yan, Z.; Liu, X.; Liu, X.; Han, X.; Bao, X.; Xie, P.; Liu, Z. Solid-State MAS NMR Studies on the Hydrothermal Stability of the Zeolite Catalysts for Residual Oil Selective Catalytic Cracking. *J. Catal.* **2004**, *228*, 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.08.034>.
- (54) Damodaran, K.; Wiench, J. W.; Menezes, S. M. C.; Lam, Y. L.; Trebosc, J.; Amoureux, J. P.; Pruski, M. Modification of H-ZSM-5 Zeolites with Phosphorus. 2. Interaction between Phosphorus and Aluminum Studied by Solid-State NMR Spectroscopy. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *95*, 296–305. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.05.034>.
- (55) Lima, E. C. O.; Neto, J. M. M.; Fujiwara, F. Y.; Galembeck, F. Aluminum Polyphosphate Thermoreversible Gels: A Study by <sup>31</sup>P and <sup>27</sup>Al NMR Spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *176*, 388–396.
- (56) Xue, N.; Chen, X.; Nie, L.; Guo, X.; Ding, W.; Chen, Y.; Gu, M. Understanding the Enhancement of Catalytic Performance for Olefin Cracking : Hydrothermally Stable Acids in P/HZSM-5. *J. Catal.* **2007**, *248*, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.02.022>.
- (57) Jiang, G.; Zhang, L.; Zhao, Z.; Zhou, X.; Duan, A.; Xu, C.; Gao, J. Highly Effective P-Modified HZSM-5 Catalyst for the Cracking of C4 Alkanes to Produce Light Olefins. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *340* (2), 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.02.011>.
- (58) Takahashi, A.; Fujitani, T. Conversion of Bioethanol to Propylene over ZSM-5 Zeolites. *J. Japan Pet. Inst.* **2018**, *61* (1), 20–27. <https://doi.org/10.1627/jpi.61.20>.

- (59) Tan, J.; Wang, T. J.; Long, J. X.; Zhang, Q.; Ma, L. L.; Xu, Y.; Chen, G. Y. Aromatic Compounds Production from Sorbitol by Aqueous Catalytic Reforming. *Chinese J. Chem. Phys.* **2015**, *28* (1), 101–106. <https://doi.org/10.1063/1674-0068/28/cjcp1408131>.
- (60) Wu, L.; Degirmenci, V.; Magusin, P. C. M. M.; Szyja, B. M.; Hensen, E. J. M. Dual Template Synthesis of a Highly Mesoporous SSZ-13 Zeolite with Improved Stability in the Methanol-to-Olefins Reaction. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (76), 9492–9494. <https://doi.org/10.1039/c2cc33994c>.
- (61) Yamasaki, Y.; Tsunoji, N.; Takamitsu, Y.; Sadakane, M. Synthesis of Phosphorus-Modified Small-Pore Zeolites Utilizing Tetraalkyl Phosphonium Cations as Both Structure-Directing and Phosphorous Modification Agents. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *223*, 129–139. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.10.038>.
- (62) Martín, N.; Li, Z.; Martínez-Triguero, J.; Yu, J.; Moliner, M.; Corma, A. Nanocrystalline SSZ-39 Zeolite as an Efficient Catalyst for the Methanol-to-Olefin (MTO) Process. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (36), 6072–6075. <https://doi.org/10.1039/c5cc09719c>.
- (63) Lemishko, T.; Simancas, J.; Herna, M.; Sastre, G.; Rey, F. An INS Study of Entrapped Organic Cations within the Micropores of Zeolite RTH †. *PCCP* **2016**, *18*, 17244–17252. <https://doi.org/10.1039/C6CP00971A>.
- (64) Vortmann, S.; Marler, B.; Gies, H.; Daniels, P. Synthesis and Crystal Structure of the New Borosilicate Zeolite RUB-13. *Microporous Mater.* **1995**, *4* (2–3), 111–121. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(94\)00090-l](https://doi.org/10.1016/0927-6513(94)00090-l).
- (65) J. W. Niemantsverdriet. Diffraction and Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS). In *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2007**; pp 147–177. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527611348.ch6>.
- (66) Faraldos, M.; Goberna, C. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales, 2ª.*; Consejo Superior de Investigaciones Científicas: Madrid, **2019**.
- (67) Jacobsen, N. E. *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*; John Wiley & Sons, **2007**.
- (68) Duer, M. J. *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*; Wiley ed., Blackwell, **2005**.
- (69) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- (70) Boer, J. H.; Lippens, B. C.; Linsen, B. G.; Broekhoff, J. C. P.; van den Heuvel, A.; Osinga, T. J. Thet-Curve of Multimolecular N<sub>2</sub>-Adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21* (4), 405–414. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0095-8522(66)90006-7).
- (71) Damjano, L.; Auroux, A. Determination of Acid/Base Properties by Temperature Programmed Desorption (TPD) and Adsorption Calorimetry. In *Zeolite Characterization and Catalysis*; Springer Netherlands, **2009**; pp 107–167.
- (72) Van Koningsveld, H.; Jansen, J. C.; Van Bekkum, H. The Monoclinic Framework Structure of Zeolite H-ZSM-5. Comparison with the Orthorhombic Framework of as-Synthesized ZSM-5. *Zeolites* **1990**, *10* (4), 235–242. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)90134-1](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)90134-1).
- (73) Van Koningsveld, H.; Van Bekkum, H.; Jansen, J. C. On the Location and Disorder of the Tetrapropylammonium (TPA) Ion in Zeolite ZSM-5 with Improved Framework Accuracy. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1987**, *43* (2), 127–132. <https://doi.org/10.1107/S0108768187098173>.

- (74) Fyfe, C. A.; Bretherton, J. L.; Lam, L. Y. Solid-State NMR Detection, Characterization, and Quantification of the Multiple Aluminum Environments in US-Y Catalysts by  $^{27}\text{Al}$  MAS and MQMAS Experiments at Very High Field. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (22), 5285–5291. <https://doi.org/10.1021/ja003210k>.
- (75) Santos, I.; Florian, P.; Ana, A.; Javier, G. G.; Pedro, B. Controlling Coke Deactivation and Cracking Selectivity of MFI Zeolite by  $\text{H}_3\text{PO}_4$  or  $\text{KOH}$  Modification. *Appl. Catal. A, Gen.* **2015**. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.07.022>.
- (76) Yan, Z.; Ma, D.; Zhuang, J.; Liu, X.; Liu, X.; Han, X.; Bao, X.; Chang, F.; Xu, L.; Liu, Z. On the Acid-Dealumination of USY Zeolite: A Solid State NMR Investigation. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *194* (1–2), 153–167. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00531-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00531-9).

