

ÍNDICE

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.0 Química Sostenible, catálisis y zeolitas.	3
1.1 Zeolitas.	10
1.1.1 Estructura y propiedades de las zeolitas.....	11
1.1.2 Síntesis hidrotermal de zeolitas	14
1.1.3 Agente mineralizante: medio OH ⁻ vs medio F ⁻	17
1.1.4 Agentes directores de estructura: nitrogenados vs fosforados	20
1.1.4.1 Calcinación vs tratamiento con H ₂ a altas temperaturas. 24	
1.1.4.2 Estabilización de aluminio en red con fósforo	25
1.1.4.3 Desaluminización de zeolitas: tratamiento con vapor de agua a altas temperaturas.....	27
1.1.4.4 Eliminación del fósforo tras tratamientos térmicos	29
1.2 Aplicación de P-Zeolitas en catálisis.....	30
1.3 Aplicación de Ag zeolitas para la reacción de NH ₃ -SCO.	34
1.4 Bibliografía.	38
CAPITULO 2. OBJETIVOS.....	49
CAPITULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	53
3.1 Síntesis de zeolitas pura sílice y aluminosilicato.	55
3.1.1 Síntesis de la zeolita RTH.....	55
3.1.2 Síntesis de la zeolita MFI	57
3.1.3 Tratamientos térmicos al aire, con H ₂ y en presencia de vapor de agua.....	59
3.1.3.1 Calcinación en aire	59
3.1.3.2 Tratamiento térmico en hidrógeno	59

3.1.3.3 Tratamiento térmico en presencia de vapor de H ₂ O (<i>steaming</i>).....	60
3.1.4 Lavados con acetato amónico para la eliminación de residuos de fósforo del interior de las zeolitas tipo aluminosilicato	60
3.2 Reacción de metanol a olefinas (MTO).	61
3.3 Preparación de catalizadores tipo Ag-Zeolitas.....	61
3.3.1 Tratamientos de activación de las Ag-Zeolitas.....	62
3.4 Reacción de oxidación catalítica selectiva de amoniaco (NH ₃ -SCO).	63
3.5 Técnicas de caracterización.....	64
3.5.1 Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	64
3.5.2 Análisis Elemental (AE).....	64
3.5.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	64
3.5.4 Difracción de Rayos X (DRX)	65
3.5.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo con energía dispersiva de Rayos X (FESEM-EDX)	65
3.5.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	66
3.5.7 Propiedades texturales: adsorción de N ₂	66
3.5.8 Espectroscopia Raman	66
3.5.9 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)67	
3.5.10 Desorción a temperatura programada de amoniaco (NH ₃ -TPD)	68
3.5.11 Espectroscopia de ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis).....	68
3.5.12 Espectroscopia de absorción de Rayos X (XAS).....	69
3.5.13 Resonancia Magnética Nuclear de sólidos al ángulo mágico (MAS-NMR)	69
3.5.13.1 Espectrómetros, propiedades de los núcleos y parámetros empleados en el registro de los espectros de RMN 1D.....	74

3.5.13.2 Secuencias de pulso utilizadas para registrar los diferentes experimentos de RMN de sólidos	76
3.5.13.3 Cuantificación de especies Ag^+ y Ag^0 por RMN de ^{109}Ag	86
3.6 Bibliografía.	90

CAPITULO 4. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LA ZEOLITA RTH PURA SILICE POR RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR..... 93

4.0 Introducción.	95
4.1 Influencia de las condiciones de síntesis en las propiedades estructurales de la zeolita RTH pura sílice.	97
4.1.1 Caracterización estructural por Resonancia Magnética Nuclear de la zeolita P-RTH sintetizada en medio fluoruro.....	101
4.1.2 Estudio cinético de cristalización de la zeolita P-RTH a 175 °C	114
4.1.3 Influencia del Agente Director de Estructura en la síntesis de zeolita RTH.....	119
4.1.4 Eliminación del agente director de estructura en la zeolita RTH	124
4.2 Transformación estructural: de la zeolita STF a la RTH.....	128
4.3 Conclusiones.....	136
4.4 Bibliografía.	138

CAPITULO 5. DISTRIBUCIÓN DE ^{19}F , DEFECTOS ZEOLÍTICOS Y ALUMINIO EN LA ZEOLITA MFI: IMPORTANCIA DEL AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA 141

5.0 Introducción.	143
5.1 Propiedades estructurales de las zeolitas MFI pura sílice.....	146
5.1.1 Síntesis de la zeolita MFI utilizando TEA y TEP como agentes directores de estructura.....	149

5.1.1.1 Estudio por RMN de la incorporación de los ADEs.....	150
5.1.1.2 Estudio por RMN de ¹⁹ F: distribución de flúor en la zeolita MFI.....	157
5.1.1.3 Caracterización de la red zeolítica: RMN de ²⁹ Si.....	161
5.1.1.4 Interacciones ADE-Zeolita: RMN bidimensional.....	163
5.1.1.5 Morfología y tamaño de cristal de las silicalitas y estabilidad térmica de los cationes TEA y TEP.....	167
5.1.2 Tetrapopil amonio y fosfonio como agentes directores de estructura para la síntesis de silicalita-1	170
5.1.2.1 Caracterización de los ADEs por RMN	170
5.1.2.2 Caracterización estructural de la red de la zeolita por RMN	172
5.1.2.3 Estudio de la distribución de F en la zeolita por RMN de ¹⁹ F.....	173
5.1.2.4 Estudios de las interacciones ADE-Zeolita por RMN bidimensional	175
5.1.2.5 Morfología y tamaño de cristal de las silicalitas-1 y estabilidad térmica de los ADEs TPP y TPA utilizados en la síntesis	179
5.1.3 Tetrabutilamonio y fosfonio, cationes di-cuaternarios y tributilmetilamonio y fosfonio como agentes directores de estructura para la síntesis de zeolita silicalita-1	181
5.1.3.1 Caracterización de los ADEs por RMN	182
5.1.3.2 Caracterización de la red zeolítica: RMN de ²⁹ Si.....	185
5.1.3.2.1 Medidas de RMN de ²⁹ Si a baja temperatura de las muestras TEP y TBP-MFI.....	186
5.1.3.3 Distribución de flúor en la zeolita silicalita-1 sintetizada con ADEs voluminosos por RMN de ¹⁹ F.....	187
5.1.3.4 Morfología y tamaño de los cristales zeolíticos y propiedades térmicas de los ADEs TBP, TBA, TBMP, TBMA, EPPE y BPPB.....	190
5.1.4 Relación entre las especies de ¹⁹ F frente a los ADEs utilizados: distribución de defectos zeolíticos en la zeolita MFI.	192

5.1.4.1 Tratamientos post-síntesis de las zeolitas TEA-MFI y TBA-MFI	196
5.2 Distribución de aluminio en la zeolita MFI: Influencia del agente director de estructura.	199
5.2.1 Propiedades estructurales y composición química de las zeolitas MFI	199
5.2.2 Influencia del ADE en la posición del Al en las zeolitas ZSM-5	205
5.2.2.1 Estudio por RMN del ADE en la síntesis de ZSM-5	205
5.2.2.2 Estudio por RMN de la distribución de ^{19}F y ^{27}Al en la zeolita ZSM-5	207
5.2.3 Distribución de ^{27}Al en zeolitas calcinadas sintetizadas con ADEs tipo tetraalquilamonio	213
5.3. Conclusiones.....	217
5.4. Bibliografía.	218

CAPITULO 6. ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES Al-P EN ZEOLITAS RTH Y MFI CALCINADAS 223

6.0 Introducción.	225
6.1 Interacciones Al-P en zeolitas tipo RTH y MFI sintetizadas con ADEs fosforados y calcinadas.	227
6.1.1 Propiedades estructurales de las zeolitas tipo Al-MFI y Al-RTH originales	227
6.1.2 Estudio de las interacciones P-Al en zeolitas tipo RTH y MFI calcinadas en aire o en presencia de vapor de agua.....	229
6.1.2.1 Especies de P y Al en las zeolitas RTH y MFI calcinadas	229
6.1.2.2 Especies de P y Al en las zeolitas RTH y MFI tratadas con vapor de agua	241
6.1.2.3 Especies de P y Al en las zeolitas RTH y MFI de mayor relación Si/Al.....	249
6.1.2.4 Propuesta de especies de Al en P-zeolitas calcinadas y/o tratadas con vapor de agua	250

6.1.2.5 Lavados con acetato amónico de las zeolitas RTH y MFI modificadas con fósforo	251
6.1.2.6 Propiedades texturales de las zeolitas RTH y MFI con diferentes tratamientos post-síntesis y reacción de metanol a olefinas.....	255
6.2 Conclusiones.....	260
6.3 Bibliografía.	262

CAPITULO 7. Ag-FAU ZEOLITAS PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE AMONIACO... 265

7.0 Introducción.	267
7.1 Estudio de Ag-Y zeolitas con metales alcalinos (Na ⁺ o Cs ⁺) como catalizadores para la reacción de NH ₃ -SCO.....	269
7.1.1 Influencia del método de activación de la zeolita AgNaY95 en las propiedades catalíticas para la reacción NH ₃ -SCO	269
7.1.2 Influencia de la relación Ag/Al en las propiedades catalíticas de la zeolita AgNaY para la reacción de NH ₃ -SCO	271
7.1.2.1 Caracterización de los catalizadores AgNaY durante y después de la reacción.....	276
7.2 Influencia del cation de intercambio en la reacción de NH ₃ -SCO.	282
7.2.1 Propiedades estructurales de las zeolitas Ag-Y y su comportamiento catalítico en la reacción de NH ₃ -SCO	283
7.2.2 Estudios por espectroscopia infrarroja <i>in situ</i> de la reacción NH ₃ -SCO	289
7.3 Conclusiones.....	294
7.4 Bilbiografía.	296

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES / GENERAL REMARKS... 299

8.1. Estudio de las propiedades estructurales de la zeolita RTH pura sílice por Resonancia Magnética Nuclear.	301
8.2. Distribución de ¹⁹ F, defectos zeolíticos y aluminio en la zeolita MFI: importancia del agente director de estructura.....	301

8.3. Estudio de las interacciones Al-P en zeolitas RTH y MFI calcinadas.	302
8.4. Ag-FAU zeolitas para la reacción de oxidación catalítica selectiva de amoniaco.....	303
8.1. Study of the structural properties of pure silica RTH-type zeolite by Nuclear Magnetic Resonance.....	304
8.2. Fluorine, zeolitic defects and aluminium distribution in the MFI structure: importance of the OSDA nature.....	304
8.3. Study of the Al-P interactions on the calcined MFI and RTH zeolites.	305
8.4. Ag-FAU zeolites as catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia.	305

