



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



CSIC  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química  
(UPV-CISC)

**Caracterización estructural de zeolitas por  
Resonancia Magnética Nuclear y su aplicación  
como catalizadores**

**TESIS DOCTORAL**

Presentada por:

**Joaquín Martínez Ortigosa**

Dirigida por:

**Dra. Teresa Blasco Lanzuela**

Valencia, Febrero 2021



*A mis padres  
y a mi hermana.*



## Agradecimientos

Después de cinco años de trabajo, me gustaría dedicar estas líneas a toda la gente del ITQ o fuera de él que me han apoyado, acompañado y han colaborado para que yo, a día de hoy, pueda presentar esta tesis doctoral.

En primer lugar quería agradecer especialmente la confianza que mi directora, la Dra. Teresa Blasco, depositó en mí para realizar esta tesis doctoral y espero haber estado a la altura durante estos años. Muchísimas gracias Teresa por haber despertado en mí la pasión por la ciencia y por inculcarme la correcta metodología de trabajo científico, por los consejos, por el apoyo y por las innumerables horas de conversación que hemos compartido en estos años, de verdad Teresa, gracias por ayudarme a crecer en lo profesional y en lo personal. Otro agradecimiento muy especial para mi compañero de trabajo diario, el Dr. Alejandro Vidal-Moya al que le debo prácticamente todo lo que sé de esta apasionante técnica que es la Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido, en la que espero seguir creciendo y poder continuar bombardeándote con mis inquietudes y dudas en horas intempestivas. Lo seguiré haciendo, descuida.

No puedo olvidarme del resto de investigadores del ITQ con los que he compartido muchas horas de trabajo (y de no trabajo) como el Prof. Fernando Rey, gracias Fer por darme esa confianza desde el primer día y permitirme desarrollarme como investigador; gracias también por las innumerables reuniones en las que, sin hablar de ciencia propiamente dicha, he aprendido muchísimo. También agradecer al Prof. Eduardo Palomares, a la Dra. Susana Valencia y a la Dra. Mer Boronat por ayudarme, apoyarme y confiar en mí en diferentes etapas de la tesis. Tampoco me gustaría olvidarme del Dr. Manolo Moliner y de la Dra. Cristina Martínez por los momentos compartidos, especialmente durante cursos y congresos. Muchísimas gracias a todos.

También me gustaría hacer extensivo mi agradecimiento a todas las personas que trabajan en el ITQ, desde el personal administrativo o los talleres, hasta el personal responsable de las técnicas de caracterización del instituto porque, aunque muchas veces no lo valoramos como deberíamos, nos facilitan mucho el trabajo diario y la obtención de resultados en el menor tiempo posible. Especialmente a M<sup>a</sup> Jesús y Dolo mis compis de café y a Miguel por haberme sellado unas cuantas ampollas.

Agradecer a mis dos apoyos más importantes durante la tesis doctoral, mi buen amigo Christian Wittee, al que echo de menos pero que gracias a la tecnología podemos estar en contacto a diario compartiendo las mismas chorradas y tonterías que compartíamos desde el primer día y recordarte que han sido demasiadas noches compartiendo turno en los sincrotrones (se me hacían un poco pesaditas...); y a Cris García, porque desde que nos conocimos (hace ya 6 años) has estado siempre: en los momentos buenos y en los no tan buenos, mil gracias Cris y que nuestra amistad siga así de fuerte. También me gustaría acordarme de Edi y Cris Cerdá con los que he compartido muchísimos momentos maravillosos y espero que podamos seguir sumando; gracias Cris por proveernos siempre de chocolate que tan importante es en los momentos de debilidad; y a ti Edi por la buena música, que daba igual donde fuera: en Sofía, en Amantea, en Tarongers...

A mis compañeros de promoción, que han sido unos cuantos... Cristina y Ofe, muchas horas compartidas en el laboratorio, pero quizá más fuera de él (benditas luces para la barba). Sergio, mi buen amigo, compañero de pádel y de salidas nocturnas, volveremos. A Mauri, muchos momentos juntos pero sobretodo compartiendo siempre una de nuestras grandes pasiones: la comida, benditas paellas. A Jorge, mi compañero en las tardes en la planta baja del instituto y fiel compañero de comida durante la pandemia. A Reisel, con el que he compartido mucha ciencia en estos últimos años y estoy seguro que seguirá así durante algunos más.

Agradecer también a mis compañeros de los laboratorios de síntesis por acogerme cuando me animaba a salir del RMN: Vicent, gracias por tu paciencia y tus enseñanzas (yo siempre intentaba poner lo mejor de mi parte), a Amparo y Nuria por crear un ambiente de trabajo tan ameno; también a Andrés, Jorge, Sebas, Pili y Jose Gemelo. A Candela, mi compañera incansable de pádel. A mis compis de fotoquímica: Oscar, Ilaria (por tu ayuda y comprensión en muchos momentos), Paloma y Alice; y a los de reacción: Rocío, Javi, Ferran, Silvia, Jordan, Paola, Chelo, Agustín, Irene, Zaher, Jaime y Elena. A Eli e Isabel por tantas horas de risas en Santander y en el instituto. Y a Alessandra, la nueva integrante del equipo de RMN.

I would like to thank also my supervisor, Prof. Charlotte Martineau, during my four months stay in France it was a very productive period. For the opportunity to know about the CEMHTI institute and the

researchers who work there and also for show me a wide number of new techniques and methods to obtain a very complete understanding of the materials we studied. I would like to thank you for your willingness to help me whenever I have needed it. Merci beaucoup Charlotte. I would like to thank also Dr. Bruno Alonso, Dr. Giovanni Agostini, Dr. Kinga Gora-Marek and Dr. Karolina Tarach for their scientific support in the different collaborations we have established.

Un inmenso agradecimiento a todos los amigos que hice en el COLESP de París durante las estancias porque fueron unos meses inolvidables. Al grupo de los post-doc, especialmente a Fran (compañero de tesis también), por acogerme e integrarme de una manera inmediata. A messieu Pepe, Julia y Ari con los que todavía mantengo el contacto y todo sigue como si nos viésemos a diario, gracias por seguir ahí. Pero tampoco me puedo olvidar del resto: Sonia, Gabi, Marta, Luisja, las Paulas, Anna, Manuel, Andrés...

A mi buen amigo Pepe Vilar que me ha ofrecido la ayuda que he necesitado en esta etapa de mi vida.

Y por último, pero no menos importante, a mis padres y a mi hermana, por su apoyo y comprensión durante estos cuatro años y sobre todo durante la etapa de la escritura de la tesis, que ha coincidido con la pandemia y no han sido momentos fáciles para mí.

*"Me parece haber sido sólo un niño jugando en la orilla del mar, divirtiéndose y buscando una piedra más lisa o una concha más bonita de lo normal, mientras el gran océano de la verdad yacía ante mis ojos con todo por descubrir"*

Isaac Newton





## Resumen

Las zeolitas son sólidos cristalinos microporosos con canales y cavidades de tamaños moleculares, que pueden presentar gran variedad de estructuras y composición química, lo que las hace útiles como catalizadores en gran variedad de procesos químicos. En la presente tesis doctoral, se han estudiado en profundidad las propiedades estructurales de zeolitas con estructura RTH y MFI pura sílice y aluminosilicato, utilizando fundamentalmente la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN). Además, se han estudiado catalizadores zeolíticos tipo Ag-FAU para una reacción de interés medioambiental como la Oxidación Catalítica Selectiva de  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_3\text{-SCO}$ ).

En esta tesis, las zeolitas tipo MFI y RTH se han sintetizado utilizando tetraalquilamonios y tetraalquilfosfonios como ADEs y HF como agente mineralizante. Los resultados referentes a la zeolita MFI pura sílice indican que el ADE utilizado afecta al orden local de la estructura, a la distribución de flúor y a la formación de defectos de red. En la síntesis de la zeolita tipo MFI aluminosilicato, se ha observado que el ADE utilizado y la relación Si/Al produce diferencias significativas en los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$ , que se atribuyen normalmente a variaciones en la distribución del aluminio en diferentes sitios cristalográficos. Sin embargo, las diferencias desaparecen después de la calcinación, lo que cuestiona esta interpretación. La zeolita tipo RTH pura sílice se ha sintetizado con el catión  $^i\text{Pr}_3\text{MeP}^+$  variando los tiempos y la temperatura de síntesis. Estos parámetros afectan tanto a la estructura local de los átomos de silicio como a la distribución del flúor en la zeolita. Se ha observado también la transformación de la estructura tipo STF a RTH durante la síntesis.

La modificación con fósforo de zeolitas tipo aluminosilicato, que normalmente se realiza por impregnación, estabiliza el aluminio de la red en condiciones hidrotermales, lo que tiene importantes implicaciones en las aplicaciones industriales. En esta tesis, se han incorporado cantidades variables de fósforo en las zeolitas MFI y RTH aluminosilicatos utilizando mezclas de alquilamonios y alquilfosfonios como ADEs. Los resultados indican que el fósforo permanece en las zeolitas después de la calcinación estabilizando el aluminio de red. La caracterización detallada de las muestras ha permitido proponer las especies Al-P formadas, responsables de la estabilización de la red. Además, las zeolitas P-RTH y P-ZSM-5 se han utilizado como catalizadores para la reacción de metanol a olefinas.

Por último, se ha estudiado la influencia de diferentes parámetros como la relación Ag/Al, la presencia de cationes alcalinos o la acidez Brønsted en zeolitas Ag-FAU y sus repercusiones en el comportamiento catalítico para la reacción de  $\text{NH}_3\text{-SCO}$ . Los catalizadores se han caracterizado exhaustivamente antes, durante y después de la reacción, observándose que las partículas de plata metálica, que son los centros activos, se re-dispersan y oxidan en condiciones de reacción.

## Abstract

Zeolites are microporous crystalline solids containing channels and cavities of molecular dimensions, which can present different structures and chemical composition, making them especially interesting as catalysts in several chemical processes. In this doctoral thesis, we have deeply studied the structural properties of pure silica and aluminosilicate RTH- and MFI-type zeolites mainly using nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. Moreover, we have studied the properties of Ag-FAU zeolites as catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia ( $\text{NH}_3\text{-SCO}$ ), which is a reaction of great interest for the environmental.

Here, zeolites RTH and MFI have been synthesized in the presence of tetraalkylammonium and phosphonium cations as OSDAs and in fluoride media. The results obtained for the MFI zeolites show that the OSDAs have a strong influence on the local order of the framework, the fluorine distribution and the formation of siloxy/silanol defects. The results for the aluminosilicate MFI-type (ZSM-5) zeolite show that the shape of the  $^{27}\text{Al}$  NMR spectrum changes depending on both the OSDA and the Si/Al ratio, which is usually attributed to a different Al sitting in the zeolite. These differences disappear after the calcination of the zeolites, questioning the classical interpretation. RTH-type zeolite has been synthesized using the  $^i\text{Pr}_3\text{MeP}^+$  cation varying the synthesis conditions (time and temperature). The results show that these parameters affect the local environment of the silicon atoms and the fluorine distribution inside the zeolite. It has been also possible to identify the zeolitic transformation of the STF structure into the RTH-type during the synthesis.

The introduction of phosphorus in the aluminosilicate zeolites, usually done by the impregnation procedure, stabilizes the framework aluminium under steam conditions, with important implications in industrial processes. In this doctoral thesis, we have varied the P/Al molar ratios using the dual-template synthesis technique. All phosphorus from the P-based OSDAs remain inside the zeolites after the thermal/hydrothermal treatments. The exhaustive characterization of the materials has allowed us to propose the Al-P species formed inside the zeolites responsible of the aluminium stabilization. Moreover, some phosphorus modified RTH and MFI zeolites were tested in the methanol to olefins (MTO) reaction.

Finally, we have studied the influence of different parameters such as the Ag/Al ratio, the alkali cations or the presence of Brønsted acid sites in the Ag-FAU zeolites and its implications in the NH<sub>3</sub>-SCO reaction. The Ag-FAU catalysts have been deeply characterized before, during and after the catalytic tests, identifying the Ag<sup>0</sup> specie, which is the active centre for this reaction, and that metal particles are re-dispersed and oxidized under reaction conditions.

## Resum

Les zeolites són sòlids cristal·lins i microporosos amb canals i cavitats de dimensions moleculars, que poden presentar una gran varietat d'estructures i composició química, això les fa molt interessants com a catalitzadors en un ampli nombre de reaccions químiques. En la present tesi doctoral, s'ha estudiat en profunditat les propietats estructurals de les zeolites amb estructura RTH i MFI pura sílice i amb sílici i alumini, utilitzant fonamentalment la tècnica de ressonància magnètica nuclear. A més, s'han estudiat catalitzadors basats en Ag-FAU zeolites per a una reacció d'interès mediambiental com es l' Oxidació Catalítica Selectiva d'amoníac ( $\text{NH}_3\text{-SCO}$ ).

En aquesta tesi, les zeolites tipus MFI i RTH s'han sintetitzat amb l'ús de cations tetraalquilamoni i tetraalquilfosfoni i HF com agent mineralitzant. Els resultats obtinguts per a la zeolita MFI pura sílice mostren com l'ADE utilitzat juga un paper important en l'ordre local dels àtoms de sílici, la distribució de fluor i la formació de defectes zeolítics. En la síntesi de la zeolita MFI aluminosilicat, s'ha observat que la natura dels ADEs i la relació Si/Al produeix diferències significatives a l'espectre de  $^{27}\text{Al}$  de RMN, normalment associades a una localització diferent de l'alumini. Però eixes diferències desapareixen amb la calcinació de les zeolites. La zeolita RTH pura sílice ha sigut sintetitzada amb el catió  $^i\text{Pr}_3\text{MeP}^+$  modificant les condicions de síntesi (temps i temperatura). Els resultats mostren que l'ordre local dels àtoms de l' estructura zeolítica o la distribució de fluor es veu influenciada per aquests paràmetres. També s'ha pogut observar que en determinades condicions de síntesi es produeix la transformació de la estructura tipus STF en RTH en el procés de síntesi.

La modificació amb fòsfor de les zeolites que contenen alumini, que normalment es realitza per impregnació, estabilitza l'alumini de l'estructura zeolítica en condicions hidrotermals, la qual cosa té una importància crucial per a les aplicacions industrials d'aquests materials. En aquesta tesi, s'han incorporat quantitats creixents de fòsfor a les zeolites RTH i MFI aluminosilicats utilitzant mesclades d'alquilamonis i alquilfosfonis com ADEs. Els resultats indiquen que tot el fòsfor introduït roman a la zeolita després de la calcinació, estabilitzant l'alumini en la zeolita. La caracterització dels materials ha permès proposar les espècies Al-P formades a l'interior de les zeolites, que són les responsables de l'alta

estabilitat hidrotermal de l'alumini a l'estructura zeolítica. A més, les zeolites RTH i MFI modificades amb fòsfor han sigut utilitzades com a catalitzadors en la reacció de metanol a olefines (MTO).

Per últim, s'ha estudiat la influència de alguns paràmetres com la relació Ag/Al, la presència de cations alcalins o centres àcids de Brønsted als catalitzadors tipus Ag-FAU i les seues repercussions per a la reacció de  $\text{NH}_3\text{-SCO}$ . Els catalitzadors s'han caracteritzat abans, durant i després de la reacció i els resultats mostren que les nanopartícules de plata metàl·lica són el centre actiu de la reacció i que es re-dispersen i oxiden en condicions de reacció.







# ÍNDICE

<b>CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
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 <sup>-</sup> vs medio F <sup>-</sup> .....	17
1.1.4 Agentes directores de estructura: nitrogenados vs fosforados .....	20
1.1.4.1 Calcinación vs tratamiento con H <sub>2</sub> 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 <sub>3</sub> -SCO. ....	34
1.4 Bibliografía. ....	38
 <b>CAPITULO 2. OBJETIVOS.....</b>	<b>49</b>
 <b>CAPITULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>53</b>
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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> 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 amoníaco (NH <sub>3</sub> -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 <sub>2</sub> .....	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 amoníaco (NH <sub>3</sub> -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 $^{19}\text{F}$ : distribución de flúor en la zeolita MFI.....	157
5.1.1.3 Caracterización de la red zeolítica: RMN de $^{29}\text{Si}$ .....	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 $^{19}\text{F}$ .....	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 $^{29}\text{Si}$ .....	185
5.1.3.2.1 Medidas de RMN de $^{29}\text{Si}$ 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 $^{19}\text{F}$ .....	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 $^{19}\text{F}$ 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 $^{19}\text{F}$ y $^{27}\text{Al}$ en la zeolita ZSM-5 .....	207
5.2.3 Distribución de $^{27}\text{Al}$ 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 <sup>+</sup> o Cs <sup>+</sup> ) como catalizadores para la reacción de NH <sub>3</sub> -SCO.....	269
7.1.1 Influencia del método de activación de la zeolita AgNaY95 en las propiedades catalíticas para la reacción NH <sub>3</sub> -SCO .....	269
7.1.2 Influencia de la relación Ag/Al en las propiedades catalíticas de la zeolita AgNaY para la reacción de NH <sub>3</sub> -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 <sub>3</sub> -SCO.	282
7.2.1 Propiedades estructurales de las zeolitas Ag-Y y su comportamiento catalítico en la reacción de NH <sub>3</sub> -SCO .....	283
7.2.2 Estudios por espectroscopia infrarroja <i>in situ</i> de la reacción NH <sub>3</sub> -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 <sup>19</sup> 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





# CAPITULO 1.

## INTRODUCCIÓN



## 1.0 Química Sostenible, catálisis y zeolitas.

La totalidad de los materiales que conocemos hoy en día, desde los más cotidianos como la ropa para vestir, hasta los más sofisticados y complejos como los que se utilizan en la fabricación de un teléfono móvil son el resultado de la aplicación de la química moderna. Una química que pudo desarrollarse gracias a la revolución industrial (1760 - 1840) donde se empezaron a asentar procesos cotidianos de hoy en día, como el transporte de mercancías y/o la producción en cadena, globalizando de este modo el diseño y desarrollo de los productos que utilizamos diariamente.

Sin embargo, los procesos químicos desarrollados a principios del siglo XX, para la manufacturación de las materias primas, generan una gran cantidad de residuos que no tienen ningún valor añadido y que son liberados indiscriminadamente al medio ambiente. Dichos vertidos contaminan el agua de los ríos, los cultivos o el aire, afectando especialmente a las ciudades, epicentros donde se desarrolla la vida y la actividad industrial (procesos químicos), y a la salud de las personas. Uno de los mayores desastres atribuidos a la química se deriva de la síntesis del dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), utilizado ampliamente en la década de 1940 como antimalárico para combatir la tifus o cualquier tipo de enfermedad transmitida por insectos, lo que derivó en su utilización como pesticida para el control de plagas. Sus efectos nocivos sobre la salud humana (agente mutagénico) se conocieron años más tarde, y gracias a la publicación del libro *Silent Spring* (Rachel Clarson, 1962) la sociedad empezó a tomar conciencia de la necesidad de controlar el uso indiscriminado de pesticidas, o en otras palabras, de la utilización racional de los productos químicos. A raíz de este fenómeno, comenzaron a surgir agencias para el control de contaminantes atmosféricos como la *Environmental Protection Agency* (EEUU, 1970) o la Agencia Europea del Medio Ambiente (1993), que hoy en día controlan las políticas medioambientales que se deben tomar para el control y mejora de la calidad del medio ambiente.<sup>1</sup>

A pesar de que el término de Química verde o Química Sostenible no fue acuñado hasta 1991 y afianzado en el libro de *Green Chemistry: Theory and Practice* (1998) por Paul Anastas y John C. Warner, existen ejemplos de procesos desarrollados previamente que tenían en cuenta aspectos que luego definirían la química sostenible. Algunos de estos

ejemplos son: el descubrimiento de la catálisis en 1830 por el científico Jons Jacob Berzelius o la síntesis de los líquidos iónicos en 1914 por Paul Walden.<sup>1</sup> Tanto la catálisis que se basa en la utilización de compuestos capaces de bajar la energía de activación de una reacción para disminuir el requerimiento energético de una reacción clásica con los reactivos en proporción estequiométrica, como la implementación de los líquidos iónicos cuya función principal es la de actuar como disolventes que se pueden reutilizar y no se evaporan, formarían parte de alguno de los preceptos postulados posteriormente como los “12 principios de la Química Sostenible”. La Química Sostenible se definió como “el diseño de productos y procesos químicos que minimicen o eliminen la producción o utilización de productos nocivos” y se estipularon los 12 preceptos que se detallan a continuación:<sup>2</sup>

1. Prevención de productos secundarios
2. Economía atómica
3. Síntesis de productos químicos menos nocivos
4. Diseño de productos finales seguros
5. Disolventes benignos o alternativos
6. Eficiencia energética
7. Materias primas renovables
8. Reducción de agentes derivatizantes
9. Catálisis
10. Productos degradables
11. Análisis de contaminación ambiental en tiempo real
12. Minimización del riesgo de accidentes químicos

La implantación del concepto de Química Sostenible en nuestra cotidianidad no consiste simplemente en la eliminación de los procesos o compuestos químicos más nocivos, sino también en el desarrollo de métodos que globalmente tengan un impacto bajo sobre el medio ambiente considerando la parte económica del proceso.<sup>3</sup> Aunque es complicado desarrollar procesos industriales que se lleven a cabo sin la generación de grandes cantidades de subproductos, una buena aproximación es revalorizar dichos subproductos utilizándolos, por ejemplo, como reactivos en otra serie de procesos. Esta hipotética producción en cadena minimiza costes y riesgos de almacenaje de productos químicos. Un ejemplo son las grandes instalaciones de craqueo catalítico de hidrocarburos pesados (crudo de petróleo) donde se forma gran cantidad de olefinas ligeras (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) que no interesan en los

combustibles tipo gasolina o diésel, pero sí que tienen un valor añadido muy alto en la industria de los polímeros.<sup>4-5</sup> En resumen, la química sostenible trata de potenciar la producción de compuestos químicos de base, necesarios para el desarrollo de la sociedad, tratando de comprometer lo mínimo posible el futuro de las generaciones venideras. En ese sentido, el consumo de recursos naturales no debería ser superior a la capacidad del planeta para regenerarlos y los residuos producidos no deben ser superiores a la capacidad de ser asimilados o tratados. Por ello la sociedad actual, que basa la mayor parte de la obtención de energía en fuentes fósiles, no sería sostenible a largo plazo.<sup>3,6</sup>

La catálisis es uno de los pilares fundamentales de la Química Sostenible<sup>7</sup> porque combina varios de los principios descritos anteriormente, como la disminución de los productos secundarios (selectividad de los catalizadores), la economía atómica o la eficiencia energética del proceso. La principal ventaja de la utilización de catalizadores es que se reduce la energía de activación del proceso químico minimizando así el requerimiento energético. Otro aspecto destacable es que elimina la necesidad de realizar diferentes pasos intermedios lo que deriva en un menor consumo de reactivos y una menor producción de productos secundarios.<sup>8</sup> Estos dos aspectos, entre muchos otros, convierten a la catálisis en una herramienta para la consecución de objetivos tanto sociales como económicos.<sup>4</sup>

El desarrollo de procesos catalíticos va asociado al desarrollo de nuevos materiales, uno de los descubrimientos más relevantes fue el de la Ti-silicalita para la producción de óxido de propileno, caprolactama o fenol utilizando  $H_2O_2$  como oxidante, convirtiéndose en uno los puntos de inflexión donde se demostró que el desarrollo de materiales y procesos catalíticos son totalmente viables industrialmente reduciendo riesgos, requerimientos energéticos y productos secundarios respecto a procesos antiguos.<sup>9-10</sup>

La ciencia y el desarrollo de materiales aptos para la catálisis están avanzando a un ritmo vertiginoso mejorando procesos catalíticos ya instaurados. Las soluciones que se están adoptando por parte del sector industrial para minimizar el impacto de los procesos a nivel ambiental son de dos tipos: a corto-medio y a largo plazo. La primera medida consiste en mejoras del catalizador tratando de mantener el proceso ya instaurado. Mientras tanto, las medidas a largo plazo conllevan la implantación de un

nuevo proceso global que tiene un impacto económico muy importante en la compañía. Por ello, a día de hoy, los esfuerzos por obtener procesos más sostenibles se basan principalmente en medidas a corto-medio plazo. En ese sentido, diversos consejos a nivel europeo como la *European Technology Platform on Sustainable Chemistry* promueven una idea llamada F<sup>3</sup>-Factory (*Future, Fast, Flexible*) para el desarrollo de nuevos productos y procesos químicos, que tienen la catálisis como eje fundamental.<sup>8</sup> Por tanto, el diseño e implementación de nuevos procesos catalíticos es una gran oportunidad para la investigación científica ya que existe todavía un gran margen de mejora. En este sentido, la comprensión del mecanismo y de la cinética de reacción de un proceso es fundamental para conocer el tipo de centros activos que necesitará el catalizador y poder abordar su diseño con cierta certeza.<sup>7,11</sup>

Actualmente, casi el 90% de la energía que se consume globalmente procede de la combustión de fuentes carbonosas como el petróleo, el gas natural o el carbón. Especialmente reseñable es que más del 95% de la energía utilizada en el sector transporte proviene actualmente del petróleo.<sup>12</sup> En este sector, la catálisis juega un papel crucial para la obtención de combustibles como la gasolina o el gasoil entre otros. El crudo petrolífero se somete a diferentes procesos químicos utilizando catalizadores sólidos de diferente naturaleza que convierten la materia prima en hidrocarburos de alto valor añadido.<sup>13</sup> Sin embargo, su consumo excesivo está llevando a la producción masiva de CO<sub>2</sub> que es uno de los responsables directos del efecto invernadero y del calentamiento que el planeta está sufriendo en estas últimas décadas.<sup>14</sup> Desde los años 1880 se registra la evolución de la temperatura del planeta anualmente, en el año 1976 existe un punto de inflexión aumentando la temperatura anual por encima de la media del siglo XX, registrándose un aumento de 1°C respecto de la media del siglo XX en 2019. El mes de enero de 2020 ha sido el más cálido desde que comenzaron los registros y los 20 años más calurosos han sido datados en los últimos 22 años.<sup>15</sup> Si esta tendencia continúa, se espera que para 2100 la temperatura global del planeta haya aumentado alrededor de 4°C.

La catálisis está jugando un papel muy importante en la mitigación y minimización de los efectos nocivos que produce el CO<sub>2</sub> junto con otros contaminantes presentes en la atmósfera (NO<sub>x</sub>, compuestos orgánicos volátiles, NH<sub>3</sub>...)<sup>10</sup>, así como en la obtención de energía o productos químicos base a partir de biomasa, que se considera materia prima

renovable. No obstante queda mucho campo por explorar y desarrollar ya que el tratamiento de la biomasa, que está compuesta por infinidad de productos de diferente naturaleza, es mucho más compleja que el tratamiento del crudo petrolífero que es, a grosso modo, una mezcla de hidrocarburos.<sup>3, 11</sup>

Hace aproximadamente 10 años se llevaron a cabo dos congresos, uno en Europa (*IDECAT*, 2006) y otro en los Estados Unidos (*DoE*, 2007), relacionados con las perspectivas futuras para la obtención de energía. En las dos conferencias se destacaron tres campos de actuación en el desarrollo de catalizadores avanzados para: 1) la conversión de las reservas de hidrocarburos, 2) la deconstrucción y conversión catalítica de biomasa lignocelulósica a combustibles y, 3) la conversión de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) para la obtención de combustibles.<sup>5, 7-8, 11, 16</sup>

Los procesos más relevantes desde el punto de vista industrial aplicando los principios de la química sostenible están basados en la utilización de catalizadores sólidos para catálisis heterogénea, por su fácil manejo y porque en la mayoría de ocasiones son fácilmente recuperables y por tanto reutilizables sustituyendo los convencionales en fase homogénea.<sup>11, 17-18</sup> Los catalizadores sólidos se pueden diseñar funcionalizando gran variedad de soportes con componentes activos para una aplicación concreta.<sup>7, 19-20</sup> Un ejemplo muy claro de desarrollo de un catalizador para una aplicación específica, y que está atrayendo mucha inversión económica y científica, es la zeolita CHA intercambiada con  $\text{Cu}^{2+}$  para la eliminación de óxidos de nitrógeno.<sup>21-22</sup> Los cuatro tipos de catalizadores más empleados en el sector industrial son de tipo: zeolítico, óxidos metálicos, resinas de intercambio iónico y fosfatos (tres de ellos son sólidos). El 70% de los procesos industriales utilizan zeolitas u óxidos metálicos, y las zeolitas en concreto intervienen en un 40%.<sup>18-19</sup>

La importancia de las zeolitas en el sector industrial se debe a que por sus propiedades se pueden utilizar como catalizadores, intercambiadores iónicos o adsorbentes. Actualmente, se están comenzando a utilizar en procesos relevantes del siglo XXI, como son la transformación de la biomasa, la fabricación de celdas de combustible o la captura de  $\text{CO}_2$  y eliminación de contaminantes atmosféricos, entre muchas otras.<sup>5, 10-11, 18-20, 23-28</sup> Por todos estos motivos las zeolitas se postulan como buenas candidatas para llevar a cabo procesos y reacciones

químicas para tratar de controlar el impacto social y económico que tiene la química sobre la sociedad y medio ambiente.

Las zeolitas son sólidos cristalinos microporosos, normalmente silicatos o aluminosilicatos, formados por redes tridimensionales de tetraedros ( $\text{TO}_4$ ) que poseen canales y cavidades de tamaños moleculares. Hoy en día existen alrededor de 250 estructuras<sup>29</sup> zeolíticas reconocidas que presentan diferentes tamaños de poro y/o cavidades o dimensionalidad de los canales, o diferente composición química que las hacen sumamente importantes en el sector de la industria. La gran versatilidad de las zeolitas es que pueden utilizarse como catalizadores ácidos, básicos o incluso en reacciones de oxidación/reducción.<sup>18, 20, 24</sup>

Un ejemplo muy relevante de aplicación industrial utilizando zeolitas como catalizadores ácidos es el tratamiento del crudo petrolífero para la obtención de combustibles (gasolinas y diésel) e hidrocarburos ligeros mediante Craqueo Catalítico en lecho Fluidizado (FCC).<sup>5, 10, 13, 18, 20, 30-31</sup> Actualmente, el catalizador industrial está basado en zeolita tipo FAU estabilizada con tierras raras y al final del proceso la corriente pasa por otro catalizador basado en la zeolita ZSM-5 para craquear las parafinas de cadena larga a propileno, dada la importancia que tiene este producto en la industria de polímeros.<sup>13</sup> Además, las zeolitas se pueden utilizar como catalizadores para reacciones de formación de enlaces C-C a partir de alcoholes o éteres (metanol o dimetileter) para la síntesis directa de olefinas, hidrocarburos, gasolinas o aromáticos. En este tipo de reacciones, la relación Si/Al, la arquitectura de los poros y la estabilidad del Al de red juegan un papel importante. Cuando se tratan térmicamente las zeolitas tipo aluminosilicato, una proporción del Al abandona la red, especialmente en presencia de agua que es uno de los subproductos principales de todas las reacciones petroquímicas. Por tanto, es fundamental la estabilización del Al de red en estos catalizadores para preservar la acidez del material y que no sufra desactivación con el tiempo.<sup>32-36</sup> Una propuesta relevante para aumentar la estabilidad hidrotérmica de la red zeolítica es la modificación post-síntesis con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o sus sales derivadas. Después de impregnar la zeolita con la especie precursora de fósforo y someterlo a un tratamiento térmico o hidrotérmico, parte del fósforo se enlaza a los átomos de Al evitando la desaluminización.<sup>35-42</sup> Por ejemplo, en la reacción de metanol a olefinas, la presencia de fósforo en el catalizador (ZSM-5 + alúmina, relación 7:3) aumenta significativamente la vida del catalizador.<sup>43</sup>



Otra aplicación muy importante de las zeolitas como catalizador es la eliminación de los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), que están entre los contaminantes más nocivos para los seres vivos y el medio ambiente. El origen de las emisiones de NO<sub>x</sub> procede de la combustión a altas temperaturas en plantas eléctricas y/o vehículos motorizados, dentro de las fuentes móviles, el 75% corresponde a los vehículos diésel. El motivo principal radica en el catalizador de tres vías,<sup>44</sup> que es capaz de eliminar el CO, pero no los NO<sub>x</sub> y los hidrocarburos procedentes de la combustión incompleta en el motor. En los vehículos de gasolina, el catalizador opera en la relación óptima de aire/combustible, mientras que en los vehículos diésel la relación aire/combustible es superior y el catalizador no es tan eficiente eliminando NO<sub>x</sub>.<sup>45</sup> Una alternativa para eliminar las emisiones de NO<sub>x</sub> en fuentes móviles es utilizar el proceso de reducción catalítica selectiva (*Selective Catalytic Reduction, SCR*) de NO<sub>x</sub> utilizando NH<sub>3</sub> como agente reductor (NH<sub>3</sub>-SCR-NO<sub>x</sub>). Esta tecnología, implantada ya en vehículos pesados, incorpora un depósito de urea que mediante hidrólisis se transforma en NH<sub>3</sub> y se inyecta en la unidad SCR, situada después de la unidad de combustión, transformando los NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.<sup>21-22</sup> Los catalizadores empleados en la tecnología SCR se basan en óxidos metálicos y en zeolitas modificadas con cationes de metales de transición, más concretamente catalizadores tipo Cu-CHA. Inevitablemente, hay una parte del NH<sub>3</sub> que no reacciona con los NO<sub>x</sub> y es liberada a la atmósfera directamente. Por este motivo, en los últimos años se está investigando sobre cómo eliminar estas emisiones de NH<sub>3</sub> y una de las tecnologías más prometedoras es la Oxidación Catalítica Selectiva (*Selective Catalytic Oxidation, SCO*) de NH<sub>3</sub> para transformarlo en H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>. Los catalizadores más prometedores están basados en metales nobles soportados en diferentes óxidos, zeolitas o sílice amorfa.<sup>46</sup>

Las zeolitas también se pueden utilizar como tamices moleculares dada la gran diversidad de estructuras con diferente arquitectura de poros por lo que pueden discriminar moléculas directamente por el tamaño, por lo que se pueden aplicar en procesos de separación y purificación de corrientes gaseosas.<sup>18, 20, 24</sup> Se pueden utilizar también como purificadoras de corrientes acuosas, en este caso aprovechando su capacidad de intercambiar cationes disueltos o como adsorbentes de posibles compuestos orgánicos en el seno de la corriente acuosa.<sup>10</sup>

Los ejemplos que se han descrito ilustran la utilidad industrial de las zeolitas dada la versatilidad de sus propiedades fisicoquímicas, la

diversidad de estructuras zeolíticas y la posibilidad de diseñar y optimizar el catalizador para una aplicación concreta.<sup>18-20, 22-28, 30-31, 47</sup>

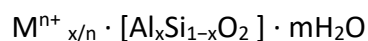
## 1.1 Zeolitas.

Las zeolitas son sólidos cristalinos microporosos formados por una red tridimensional de tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al, Ge, B...$ ) enlazados unos con otros compartiendo vértices formando un entramado de canales y/o cavidades de dimensiones moleculares.

La primera zeolita se describe en el año 1756 por un mineralogista sueco, A. F. Cronsted, y se trataba de la zeolita natural estilbita.<sup>48</sup> Décadas más tarde, en los años 1940, Richard Barrer y Robert Milton consiguen producir zeolitas sintéticas desarrollando la metodología de síntesis hidrotermal que se continua utilizando hoy en día.<sup>49</sup>

Actualmente existen 256 estructuras zeolíticas diferentes reconocidas por la *International Zeolite Association* (IZA), aunque se han predicho un sinfín de posibles estructuras mediante cálculos teóricos,<sup>50</sup> lo que sugiere que aún queda campo que explorar en la síntesis de nuevos materiales. La IZA asigna un código de tres letras a cada estructura, aunque tradicionalmente se las suele conocer también con el nombre asignado por el grupo de investigación o compañía que las descubrió. Por ejemplo la zeolita conocida como ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil-5*, aluminosilicato) tiene estructura tipo MFI (código IZA).<sup>51</sup>

La fórmula general que describe la composición de cualquier zeolita tipo aluminosilicato o pura sílice, que son las composiciones más habituales, es:

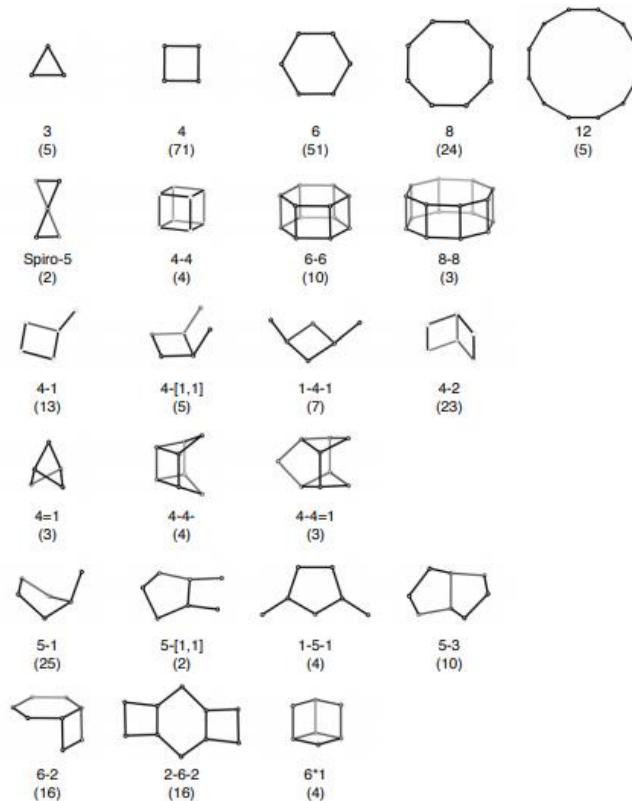


dónde  $M^{n+}$  es el catión (alcalinos o alcalino-térreos normalmente) que compensa las cargas negativas introducidas por la incorporación de Al en la estructura zeolítica, y la x puede adoptar un valor entre 0 – 0.5 ya que la relación Si/Al nunca puede ser menor que 1, porque según la regla de Löwenstein no pueden existir enlaces Al-O-Al.<sup>52</sup> Además, la zeolita contiene una cantidad de agua en los canales y/o cavidades que depende de las condiciones de síntesis, de sus propiedades y composición química. Las zeolitas pueden presentar una gran variedad de composiciones

químicas, derivadas de la sustitución de Si por elementos trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  o  $\text{Ga}^{3+}$ ) o elementos tetravalentes ( $\text{Ti}^{4+}$  o  $\text{Sn}^{4+}$ ).

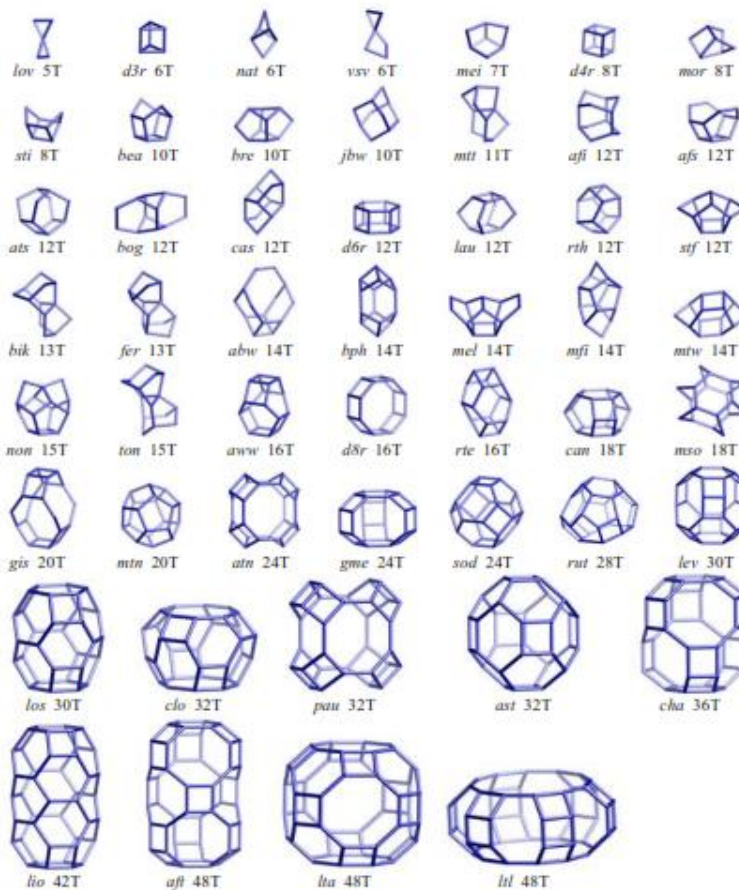
### 1.1.1 Estructura y propiedades de las zeolitas

Las estructuras de las zeolitas conocidas se pueden describir a través de la unión de diferentes agrupaciones de hasta 16 unidades  $\text{TO}_4$  que se denominan *primary building units* (PBU) para formar lo que se conoce como *secondary building units* (SBU), a partir de las cuales es posible construir totalmente la estructura de la totalidad de las zeolitas existentes. En la **Figura 1. 1** se presentan las todas las SBUs definidas en el *Atlas of zeolite framework types*<sup>29</sup>:



**Figura 1. 1.** Unidades de construcción secundaria (SBU) de las zeolitas. La frecuencia de aparición en las estructuras aparece entre paréntesis.

Además, existen otras unidades de construcción que se repiten y permiten establecer similitudes entre estructuras de zeolitas, son las *composite building units* (CBU). Algunas de las más reconocidas son los dobles anillos de 6 (*d6r*) o la cavidad alfa presentes, por ejemplo, en las zeolitas CHA y RHO respectivamente, entre otras. A diferencia de las SBUs, la combinación de las CBUs no da lugar a la totalidad de la estructura zeolita. En la **Figura 1. 2** se muestran algunas de las CBUs existentes, que se nombran con un código de tres letras en cursiva:<sup>51, 53</sup>



**Figura 1. 2.** Unidades de construcción compuestas de las zeolitas.

Por tanto, la combinación de las SBUs principalmente da lugar a las estructuras zeolíticas existentes con un entramado de canales y/o

cavidades y diferentes aperturas de poro. En este sentido, las estructuras zeolíticas se pueden clasificar atendiendo a diferentes propiedades:

- Tamaño de poro: se considera poro a anillos formados por ocho o más unidades  $\text{TO}_4$  y se denominan nR (nR, nRing), siendo n el número de  $\text{TO}_4$ . Por tanto se pueden distinguir zeolitas de poro pequeño (8R) cuyo diámetro de poro oscila entre 3.5 – 5.0 Å, como por ejemplo las zeolitas RTH o CHA. Zeolitas de poro medio (10R) que presentan un diámetro de poro entre 4.0 – 6.0 Å, por ejemplo las zeolitas MFI y FER. Zeolitas de poro grande (12R) con una apertura de poro entre 5.5 – 7.0 Å como las zeolitas FAU o BEA. Por último, también existe un grupo reducido de zeolitas de poro extra-grande (>12R) y que presentan un diámetro mayor a 7.5 Å, como por ejemplo las zeolitas DON o CFI.
- Direccionalidad de los canales: pueden existir zeolitas monodireccionales, como las zeolitas STF, SAS o DON; bidireccionales, como las zeolitas FER, ITE o RTH y; tridireccionales como las zeolitas MFI, FAU o BEA; según si los canales transcurren a través de uno, dos o los tres ejes que definen la celda unidad del material.
- Disposición de los canales: los canales en las zeolitas pueden ser independientes a lo largo de una de las dimensiones del espacio o pueden estar conectados creando puntos de intersección con un espacio disponible mayor, como por ejemplo en las zeolitas MWW, BEC o MFI. Por otro lado, existen zeolitas que en la intersección de dos canales forman cavidades con un volumen disponible superior al que se formaría en la intersección de dos canales, como por ejemplo ocurre en las zeolitas LTA, RTH, RHO o FAU.

La sustitución de un átomo de  $\text{Si}^{4+}$  por un átomo trivalente  $\text{X}^{3+}$  genera una carga negativa en la red zeolítica que necesariamente tiene que estar compensada por un catión para mantener la electroneutralidad. Dependiendo de la naturaleza del catión de compensación, la zeolita puede presentar propiedades ácidas ( $\text{H}^+$ , centros Brønsted), básicas (alcalinos o alcalino-térreos) y redox (cationes de metales de transición). La acidez del  $\text{H}^+$  (centros ácidos Brønsted), según el indicador de Hammett

(-H<sub>0</sub>)<sup>54</sup>, es similar a la de los ácidos HF y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sin embargo, cuando los cationes de compensación son metales de los grupos I y II, el material tiene fundamentalmente características básicas dada la alta densidad electrónica que presentan los átomos de oxígeno de la red. Cuando la sustitución isomórfica de los Si<sup>4+</sup> tiene lugar por elementos con la misma valencia como Sn o Ti, la zeolita mantiene la electronegatividad de cargas pero dichos átomos confieren centros ácidos de Lewis al material, es decir, elementos con orbitales disponibles para aceptar electrones. Por último, la compensación de la carga asociada al Al con cationes de metales de transición dota a las zeolitas de propiedades redox muy demandadas para diversas aplicaciones.

### 1.1.2 Síntesis hidrotermal de zeolitas

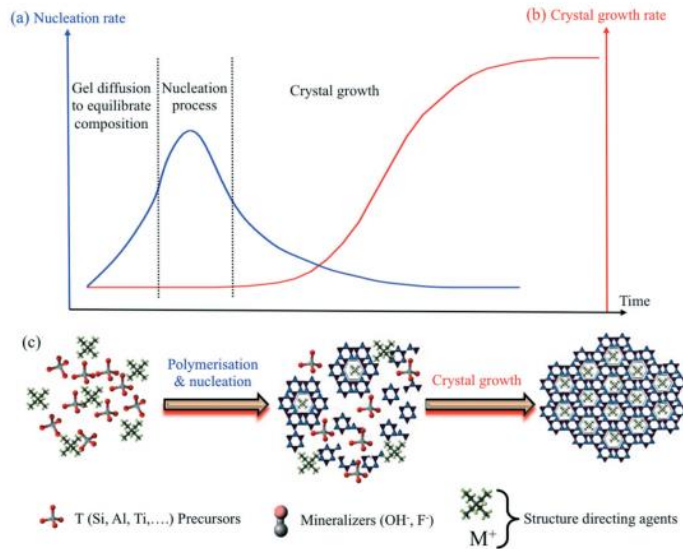
La síntesis hidrotermal de zeolitas que se lleva a cabo hoy en día en los laboratorios fue propuesta por Barrer y Milton en los años 40. Se basa en introducir los precursores de la zeolita en unos autoclaves de acero para que al calentar, con o sin agitación y a la presión autógena del sistema se vaya formando el material.<sup>55</sup> Uno de los elementos más importante del gel de síntesis es el agente director de estructura ADE: que puede tener naturaleza inorgánica (cationes alcalinos o alcalino-térreos) u orgánica (generalmente cationes tipo tetraalquilamonio). El ADE tiene la función de promover la polimerización de las especies tipo silicato y dirigir la cristalización hacia una arquitectura de poros, canales y cavidades determinadas.<sup>47, 56</sup>

El procedimiento habitual para llevar a cabo la síntesis hidrotermal de una zeolita se realiza:

- 1) Mezclando de los precursores que contienen los elementos que conforman la estructura zeolítica (Si, Al, B, Ge, Sn...) más el ADE que generalmente se encuentra en una disolución acuosa en medio básico. Se deja envejecer la mezcla de reactivos con agitación (evaporación de agua) hasta conseguir la composición deseada y, en el caso de las síntesis en medio fluoruro se adiciona la fuente de F<sup>-</sup> y se homogeneiza. El gel de síntesis se introduce en los autoclaves y en estufas a temperaturas comprendidas entre 100 - 200 °C a la presión autógena del sistema, y dependiendo de las condiciones de síntesis, en un sistema de agitación.

- 2) Cuando el gel de síntesis se introduce en la estufa, comienzan a formarse agregados atómicos (periodo de inducción) en la fase amorfa inicial del gel de síntesis, que constituyen los núcleos a partir de los cuales se dará el crecimiento cristalino del material zeolítico, lo que se conoce como periodo de nucleación. Transcurrido un cierto periodo de tiempo, en lo que se denomina proceso de crecimiento cristalino, se forman los cristales zeolíticos que se pueden recuperar mediante filtrado, lavado y secado.
- 3) Los modelos sobre cristalización de zeolitas proponen que el mecanismo transcurre en dos pasos, un primer paso de nucleación (curva azul) dónde se forman pequeños agregados de fase inorgánica zeolítica/amorfa junto con los ADEs. Una vez están formados dichos núcleos, se produce el crecimiento cristalino (curva roja) durante el cual los reactivos restantes en el gel de síntesis o formando parte de agregados amorfos comienzan a adicionarse a los núcleos zeolíticos, resultando finalmente la zeolita.<sup>57</sup>

Los procesos de nucleación y crecimiento cristalino que conforman el proceso global de cristalización de un material zeolítico se representan en la **Figura 1. 3**:

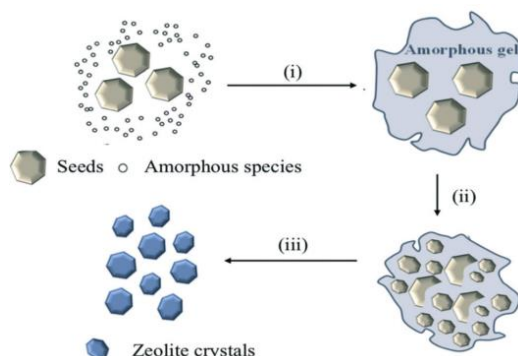


**Figura 1. 3.** Proceso cinético de cristalización de una zeolita.<sup>57</sup>

A pesar de los trabajos que han tratado de entender el mecanismo global de cristalización y el papel del ADE utilizado, el proceso de cristalización de una zeolita no está bien establecido. R.K. Iler estudió, por RMN de  $^{29}\text{Si}$  en fase acuosa, las agrupaciones iniciales de especies  $\text{Si}(\text{OH})_4$  y observó señales que se atribuyeron a diferentes grupos de Si, desde dímeros a oligómeros cíclicos y lineales e incluso a la presencia de dobles anillos de 4 (*d4r*), 5 y 6 miembros.<sup>58-59</sup> Se observó que, a pesar de la baja solubilidad de las especies  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en fase acuosa, el agua y los enlaces de hidrógeno juegan un papel muy relevante en la formación de las agrupaciones de especies de Si. A su vez, las interacciones de las moléculas de agua con los silicatos formados son más fuertes que las que se observan con otras moléculas de agua. Las interacciones entre silicatos son más fuertes que las dos anteriores, lo que justifica su agregación y la formación de núcleos a partir de los cuales crecerá la zeolita.<sup>60</sup>

Los resultados publicados muestran que las partículas amorfas iniciales de aproximadamente 1 - 10 nm juegan un papel importante en la formación de los cristales zeolíticos. Estas partículas forman agregados amorfos más grandes donde se generan pequeños dominios de zeolita claramente identificables por microscopía electrónica de barrido, que van creciendo en forma de cristales de la fase zeolítica final.<sup>57</sup> La función de los ADEs es fundamental en el proceso de nucleación y crecimiento cristalino, ya que controla la formación de especies tipo silicatos intermedias (SBUs o CBUs) mediante interacciones electrostáticas entre la fase inorgánica y el catión ADE. Por ello, tiene una influencia directa en la arquitectura de canales y poros de la zeolita.<sup>26, 61</sup> Estudios recogidos en bibliografía, han revelado que en los primeros estadios de la nucleación se forman pequeñas nanopartículas de zeolitas recubiertas por los agentes directores de estructura.<sup>62-63</sup>





**Figura 1. 4.** Proceso de cristalización de zeolitas utilizando siembra.<sup>57</sup>

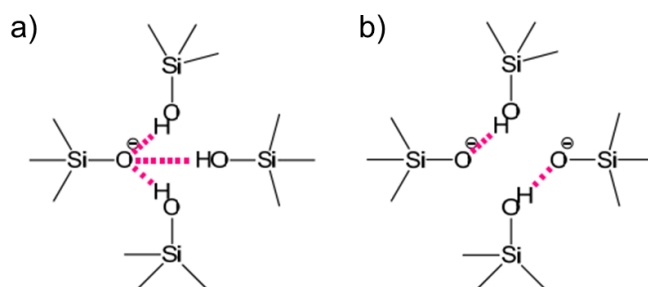
La siembra es un procedimiento alternativo crucial para la síntesis de las zeolitas cuando compiten varias fases cristalinas, se basa en la adición de cristales de zeolita obtenida previamente con la fase cristalina que se desea obtener. La función de la siembra es: 1) actuar como los núcleos que se forman en la etapa inicial de la cristalización del material, 2) aumentar la velocidad de cristalización, ya que se evita el periodo de nucleación, y 3) minimizar la competitividad de otras fases cristalinas y por tanto posibles impurezas de otras zeolitas.<sup>64-65</sup> Aunque la metodología de siembra no necesitaría la utilización de ADEs, disminuyendo así los costes económicos de la síntesis, lo más habitual es que se lleve a cabo como si fuese una síntesis hidrotermal habitual. Algunos estudios proponen que una primera fase amorfa recubre los cristales de zeolita sembrados y, a partir de ellos comienza a formarse la fase cristalina.<sup>66</sup> Otros autores proponen que parte de los cristales zeolíticos (siembra) se redisuelven y las SBUs o CBU actúan como núcleos de cristalización.<sup>66-68</sup> Además, la metodología de síntesis con siembra permite utilizar zeolitas como fuente de Si y Al para sintetizar otras nuevas que contendrán CBU y SBUs de la zeolita precursora de Si y Al.<sup>69-70</sup>

### 1.1.3 Agente mineralizante: medio OH<sup>-</sup> vs medio F<sup>-</sup>

Desde los inicios de la síntesis de zeolitas, hacia los años 1940, se observó que era necesaria la presencia de un agente mineralizante como los aniones OH<sup>-</sup>. Las principales funciones de este componente son: 1) convertir los reactivos en fases “móviles” favoreciendo su solubilidad; 2) facilitar la reactividad química entre los precursores para formar nuevos

enlaces; 3) facilitar la unión entre distintos silicatos ya formados. El anión  $\text{OH}^-$  realiza estas funciones de una manera muy eficiente.<sup>55, 71</sup>

La utilización de ADEs, cationes orgánicos o inorgánicos, en la síntesis de zeolitas introduce cargas positivas que deben compensarse con la presencia de cationes trivalentes en la red de la zeolita, para materiales pura sílice con la formación de grupos siloxi ( $\text{Si-O}^-$ ). Los  $\text{Si-O}^-$  no se encuentran aislados en la estructura zeolítica, sino que están asociados a especies tipo  $\text{Si-OH}$  produciéndose la interacción  $\text{Si-O}^- \cdots \text{HO-Si}$ . Estos grupos son fácilmente detectables por una señal a  $\delta^1\text{H} \approx 10.5$  ppm en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .<sup>72-73</sup> La naturaleza de los defectos zeolíticos asociados al  $\text{Si-O}^-$ , está actualmente en debate y la herramienta más adecuada para determinar el número de grupos  $\text{Si-OH}$  asociados al  $\text{Si-O}^-$  es la resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , mediante la aplicación de secuencias de pulso de Double Quantum-Single Quantum (DQ-SQ) o Triple Quantum-Single Quantum (TQ-SQ) de  $^1\text{H}$ . Para la observación de señales en estos experimentos se requiere de la presencia de clústeres de dos o tres átomos de H muy próximos.<sup>74-75</sup> Los resultados publicados apuntan a que la topología zeolítica juega un papel importante en la naturaleza de los defectos de conectividad tipo  $\text{Si-O}^-$  que se forman. Además hay otros factores, y para la zeolita MFI existen dos trabajos que proponen distintos tipos de defectos dependiendo de las condiciones de síntesis. En silicalitas nanocristalinas se formarán agrupaciones tipo  $2\text{Si-O}^- : 2\text{Si-OH}$  (**Figura 1. 5b**), mientras que en las síntesis convencionales se propone el modelo de defectos de  $1\text{Si-O}^- : 3\text{Si-OH}$  (**Figura 1. 5a**), ya que se observa señal en el espectro de RMN de TQ-SQ de  $^1\text{H}$ .<sup>74-75</sup>



**Figura 1. 5.** Propuesta de modelos de defectos zeolíticos en la zeolita silicalita correspondientes a las referencias <sup>75</sup> (a) y <sup>74</sup> (b).

Además de los grupos OH<sup>-</sup>, hacia el año 1978, Flanigen y Patton describen por primera vez la utilización de un agente mineralizante alternativo, el anión F<sup>-</sup>.<sup>76</sup> La utilización de F<sup>-</sup> permite llevar a cabo la síntesis a pH cercanos a 7 y en ocasiones ligeramente ácidos, lo que facilita la incorporación de heteroátomos en la red, ya que en medio OH<sup>-</sup> estos suelen formar hidróxidos que son poco reactivos.<sup>49, 77</sup> Generalmente, la síntesis en medio fluoruro da lugar a cristales más grandes, de acuerdo con el menor poder mineralizante de los aniones fluoruro frente a los OH<sup>-</sup>.<sup>55</sup> Inicialmente, la utilización de flúor como agente mineralizante conducía únicamente a zeolitas con una alta densidad de red, sin embargo, hacia los años 1990 en el Instituto de Tecnología Química se desarrolla una metodología para la síntesis de zeolitas con una baja densidad de red utilizando medio fluoruro lo que condujo al descubrimiento de varias estructuras nuevas.<sup>78-82</sup>

Una tendencia general que se observa en la síntesis de zeolitas en medio fluoruro, es que el F<sup>-</sup> se aloja en CBU/SBU pequeñas, como por ejemplo los dobles anillos de 4 (*d4r*) en la zeolita AST, caja *rth* en zeolita RTH o la caja *t-mel* en zeolita MFI, entre muchas otras.<sup>83-88</sup> Así, el desplazamiento químico de las señales de flúor de RMN están determinadas por la subunidad que alberga el flúor, independientemente del ADE utilizado o la estructura dónde se encuentra.<sup>83</sup> De esta manera, se ha observado que por ejemplo, los desplazamientos químicos del flúor no varían más de 0.5 ppm para la zeolita AST sintetizada con ADEs muy diferentes.

A diferencia de las síntesis realizadas en medio básico, las zeolitas sintetizadas en medio fluoruro tienen una cantidad muy baja de defectos de conectividad ya que las cargas positivas introducidas por el ADE se compensan por los aniones fluoruro, minimizando la presencia de especies tipo Si-O<sup>-</sup>, y por tanto de defectos tipo Si-O<sup>-</sup>/Si-OH en el material.<sup>75, 82-83, 89-90</sup>

El estado del flúor en el interior de las subunidades de las zeolitas es diferente dependiendo de la estructura y otros factores como la temperatura y la estructura zeolítica que lo alberga. El átomo de flúor puede estar enlazado a un átomo de silicio o estar en una situación dinámica entre dos o más átomos de Si como se ha descrito para la zeolita MFI.<sup>84</sup> Cuando el flúor se enlaza a un átomo de Si de red en coordinación SiO<sub>4</sub>, aparece una señal característica en el espectro de RMN de <sup>29</sup>Si hacia

$\delta^{29}\text{Si} \approx -145$  ppm debida a Si pentacoordinado ( $\text{F-SiO}_4$ ), que puede aparecer como un doblete debido al acoplamiento escalar entre los átomos de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{19}\text{F}$ ,  $J_{\text{SiF}} \approx 150$  Hz; esta peculiaridad se ha descrito en diferentes materiales zeolíticos como STF o ITQ-3, entre otras.<sup>84, 87</sup> Cabe destacar que la presencia del enlace Si-F disminuye la simetría de la zeolita y se observan más señales en los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las que aparecen en el espectro de la misma zeolita calcinada. Por ejemplo, en el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita STF sintetizada en medio fluoruro, que posee 5 posiciones cristalográficas, aparecen un total de 16 señales.<sup>87</sup> Una situación diferente ocurre en las zeolitas AST, MFI, SSZ-23, IFR, CHA, ya que a pesar de que se sintetizan en medio fluoruro no se identifica claramente la señal de RMN del silicio pentacoordinado, este fenómeno es debido a que el átomo de  $^{19}\text{F}$  se encuentra en una situación dinámica entre dos átomos de  $^{29}\text{Si}$  y no es posible detectar el enlace Si-F en la escala de tiempo en la que se adquieren los espectros de RMN.<sup>78, 84, 86, 88</sup> En esta situación, los espectros presentan una banda ancha a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -120$  ppm, un valor intermedio entre entornos  $\text{SiO}_4$  y  $\text{F-SiO}_4$ . La asignación de la banda a  $^{29}\text{Si} \approx -120$  ppm en la zeolita MFI a un estado dinámico del flúor entre átomos de Si se pudo realizar con experimentos de RMN de  $^{29}\text{Si}$  a temperatura variable (298 – 140 K). Al disminuir la temperatura de medida, la banda a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -120$  ppm se va transformando en el doblete típico del Si pentacoordinado ( $\delta^{29}\text{Si} \approx -145$  ppm), lo que indica que el flúor pierde la movilidad y se “fija” el enlace Si-F, permaneciendo así el flúor coordinado a un átomo de Si en la escala de tiempos en la que se registran los espectros de RMN.<sup>84, 86</sup> Cabe destacar que aunque el ADE no juega un papel importante en el desplazamiento químico del flúor, sí que afecta a su movilidad y por lo tanto al espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$ . Esto se ha descrito para la zeolita MFI utilizando un ADE asimétrico como el tributilmetilamonio (TBMA), que posee una de sus cadenas alquílicas más corta, lo que permite minimizar la distancia y maximizar la interacción entre  $\text{ADE}^+$  y F, haciendo que este último forme un enlace con Si a temperatura ambiente.<sup>91</sup>

### 1.1.4 Agentes directores de estructura: nitrogenados vs fosforados

La primera síntesis hidrotermal a mediados del siglo XX se llevó a cabo utilizando cationes alcalinos hidratados, que tenían la función de dirigir la reorganización de elementos precursores de la estructura

zeolítica final.<sup>49</sup> Sin embargo, un avance crítico se dio en el año 1961, cuando Barrer y Denny sintetizan una serie de zeolitas utilizando un ADE orgánico, el catión tetrametilamonio (TMA).<sup>92</sup> Este experimento, fue un punto de inflexión para el desarrollo de nuevas estructuras de zeolitas muy relevantes hoy en día como BETA, ZSM-5 y ZSM-11 utilizando la metodología descrita y variando la naturaleza del catión orgánico. Los cationes alcalinos pasaron a utilizarse para la obtención de estructuras con más aluminio en red, ya que se observó que la utilización de cationes orgánicos favorecía la incorporación de silicio en la estructura zeolítica. La función de los agentes directores de estructura es la de llenar los canales y cavidades zeolíticos y actuar como directores de la zeolita.<sup>47, 49, 56</sup>

Para demostrar la importancia que tiene el ADE en las características del material obtenido, Gies y Marler, utilizaron geles de composición química muy sencilla compuestos del precursor de Si, H<sub>2</sub>O y moléculas de ADE pequeñas para obtener clatrasiles, observando que era diferente según la naturaleza del catión orgánico utilizado. Un clatrasil se considera una zeolita 0 dimensional ya que su poro máximo es de 6 miembros y está compuesta por cavidades exclusivamente. Dada la sencillez de los geles de síntesis, la cavidad formada, es decir, la estructura del clatrasil tenía que depender exclusivamente de la naturaleza del ADE.<sup>93</sup> La tendencia general observada, como es de esperar, es que a medida que el ADE aumenta su tamaño aumenta el tamaño de la cavidad formada en el material.<sup>56, 61, 93-94</sup>

Así fue como a partir de los años 1960, investigadores de grandes compañías como Mobil y Chevron comienzan a desarrollar la síntesis de zeolitas utilizando cationes orgánicos, derivados de sales de amonio cuaternario, como agentes directores de estructura, produciéndose un gran auge en nuevos materiales.<sup>56, 61, 81-82, 90</sup> Los cationes derivados de sales de amonio cuaternario, son los ADE más utilizados para la síntesis de zeolitas actualmente. Generalmente, la utilización de ADEs lineales conducirán a zeolitas 1D, mientras que los ADEs ramificados, por lo general, darán estructuras 2D o 3D; es decir, ADEs ramificados y voluminosos son los que conducen a la formación de zeolitas con poros grandes o extragrandes. Por tanto, el efecto director que tiene el ADE sobre la fase zeolítica obtenida es muy importante.<sup>18, 47, 53, 55-56, 91, 94-97</sup> Aunque si bien es cierto que algunas estructuras como la MFI o BEA pueden sintetizarse con una gran variedad de ADEs, existen algunas que

sólo se pueden sintetizar con un ADE específico, especialmente para materiales pura sílice.

El diseño de los agentes directores de estructura juega un papel crucial en la síntesis de nuevos materiales zeolíticos, por ese motivo, en los últimos años se han desarrollado nuevos ADEs, fundamentalmente de amonio cuaternario, que permiten la síntesis de nuevos materiales o la mejora de procesos de síntesis de estructuras ya conocidas. Un ejemplo muy ilustrativo de mejora en el proceso es la síntesis de la zeolita ZSM-5, la más aplicada a nivel industrial, utilizando ADEs tipo acetales, que se pueden eliminar sin la necesidad de combustión, ya que se asocian/desasocian con cambios de pH. Cuando el ADE se desasocia puede abandonar el material zeolítico y permite su reutilización para volver a realizar la síntesis.<sup>47</sup> La utilización de líquidos iónicos como ADEs en la síntesis de zeolitas es un concepto relativamente moderno que permite utilizar dicho reactivo como disolvente y ADE.<sup>98</sup> Otro concepto desarrollado en el ITQ es la utilización de ADEs con anillos aromáticos que les permite establecer interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre ellos, resultando agentes directores de estructura muy voluminosos, óptimos para la formación de estructuras con grandes cavidades. Esta aproximación permitió la síntesis de la zeolita LTA (ITQ-29) en su forma pura sílice por primera vez.<sup>99</sup>

Otro de los retos de la síntesis de zeolitas, es la obtención de estructuras laminares o bi- o tridimensionales con canales interconectados donde la difusión de los reactivos o productos no esté limitada. Una metodología para el desarrollo de zeolitas laminares, donde se intercalan capas de material orgánico y material inorgánico (zeolita), fue descrita por el grupo del Prof. Avelino Corma en los años 2000.<sup>100-101</sup> Estos materiales con una elevada área superficial permiten el acceso de los reactivos a los centros activos evitando problemas difusionales. Recientemente se han desarrollado metodologías utilizando ADEs similares a los fosfolípidos, es decir, grupos polares con largas cadenas alquílicas apolares. El grupo polar y catiónico permitirá la síntesis zeolítica mientras que la cadena alquílica apolar impedirá el libre crecimiento de la zeolita en una de las dimensiones, creando así láminas de estructuras zeolíticas.<sup>102</sup> Una alternativa a las zeolitas laminares es la obtención de estructuras zeolíticas con canales grandes e interconectados como se describió en 2012 para la zeolita ITQ-39 con poros de 10 y 12 miembros interconectados, utilizando ADEs dicatiónicos.<sup>103</sup> Otra alternativa es la utilización de ADEs tipo *proton sponges*, que son cationes voluminosos con

dos grupos amino cerca que permite la mono-protonación en medio básico. Con este tipo de ADE se pudo sintetizar por primera vez una zeolita con aperturas de poro de 16 miembros, la ITQ-51.<sup>56, 104</sup> Finalmente, un método muy interesante para el diseño de zeolitas con miras a una reacción en concreto, es la síntesis del material utilizando como ADE uno de los productos de transición de la propia reacción.<sup>105</sup> Todos estos ejemplos muestran cómo la tendencia y el reto actual en la síntesis de zeolitas es el diseño racional de ADEs que conduzcan a la obtención de estructuras zeolíticas prediseñadas para una aplicación concreta, siendo crucial la selección del ADE para el diseño del tamiz molecular.<sup>56, 95</sup>

Otra familia de ADEs que está comenzando a tomar relevancia son los que contienen átomos de P como: fosfonios, amino-fosfonios o fosfacenos; principalmente desarrollado por dos grupos de investigación en Hirosima (Japon) e ITQ (Valencia, España).<sup>95</sup> La utilización de esta familia de ADEs ha permitido la obtención de numerosas estructuras nuevas, así como la síntesis de muchas ya conocidas ampliando el rango de composiciones. Las nuevas estructuras zeolíticas sintetizadas en el ITQ con ADEs fosforados han sido: ITQ-27, ITQ-26, ITQ-34, ITQ-40, ITQ-45, ITQ-49, ITQ-52, ITQ-53 e ITQ-58, todas ellas con diferente topología, con canales de diferente tamaño de poro desde poro pequeño hasta extra-grandes (>12 MR); mientras que el grupo del Prof. Sano (Japón) centra su investigación en la obtención de zeolitas de poro pequeño.<sup>56, 85, 95, 106-117</sup>

Una de las limitaciones de la utilización de ADEs con P es que su síntesis no es sencilla dada la reactividad de los productos de partida (fosfinas) y su toxicidad, pero los rendimientos de alquilación de las fosfinas son muy elevados frente a los rendimientos obtenidos tras la cuaternización de sus compuestos homólogos en la forma nitrogenada. Los ADEs basados en fósforo son mucho más estables térmicamente y permiten llevar a cabo las síntesis de zeolitas en condiciones más extremas, utilizando por ejemplo, pH muy básicos, altas temperaturas, o tiempos de síntesis muy largos donde los nitrogenados se degradarían.<sup>95, 106</sup> Por tanto, como se ha descrito, la utilización de ADEs basados en fósforo son de interés porque pueden conducir a fases diferentes a las obtenidas con los ADEs en la forma nitrogenada. Además, este método permite incorporar el fósforo en las zeolitas en la etapa de síntesis, y la presencia de este elemento estabiliza el aluminio de red y la estructura microporosa en condiciones hidrotermales, siendo este fenómeno muy

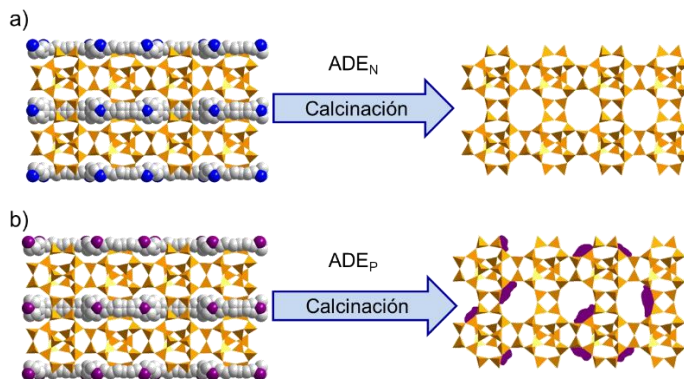
interesante desde el punto de vista de la aplicación industrial del material.<sup>95</sup>

La introducción de P en zeolitas por métodos clásicos, se realiza en las zeolitas calcinadas (sin ADE) utilizando:  $H_3PO_4$ ,  $NH_4H_2PO_4$ ,  $PCl_3$ ,  $P(OCH_3)_3$ ,  $P(C_6H_5)_3$ ... mediante impregnación, y una calcinación adicional para eliminar la parte carbonosa de las especies precursoras de P. Con la utilización de ADEs fosforados, una calcinación sería suficiente para eliminar la parte carbonosa y obtener el material modificado con fósforo. Una limitación para la incorporación de P post-síntesis en las zeolitas es que sólo pueden utilizarse zeolitas de poro medio o grande ya que las especies precursoras de P no pueden difundir a través de los poros de 8 miembros.<sup>35-43, 95, 118-135</sup> En ese sentido, la utilización de ADEs fosforados permite la introducción de fósforo dentro de la estructura durante la etapa de síntesis incluso en zeolitas de poro pequeño.<sup>36, 85, 112-117</sup>

### 1.1.4.1 Calcinación vs tratamiento con $H_2$ a altas temperaturas

Una vez se ha obtenido la zeolita, independientemente de la naturaleza del ADE empleado es necesario eliminar el agente orgánico para dejar la estructura porosa del material libre para su aplicación final.<sup>5, 18, 20, 24, 95, 136</sup> El procedimiento habitual que se utiliza para eliminar los ADEs basados en tretraalquilamonio es la calcinación en aire a altas temperaturas ( $T \approx 550$  °C), que se eliminan en forma de subproductos gaseosos como  $H_2O$ ,  $NO_x$ ,  $CO_2$  y una pequeña proporción de aminas. De esta manera queda la estructura del material completamente vacía para su modificación post-síntesis o aplicación final. El caso de las zeolitas con fósforo es ligeramente diferente ya que, la calcinación en aire a altas temperaturas conduce a una combustión del ADE donde sólo abandona la zeolita la parte de hidrocarburo en forma de  $H_2O$  y  $CO_2$  mientras que el fósforo permanece en el interior de los canales zeolíticos como derivados de  $H_xP_yO_z$  ( $H_3PO_4$ ,  $H_4P_2O_7$ ...).<sup>95, 112, 114-117</sup> En la **Figura 1. 6** se muestra un esquema del proceso de calcinación de zeolitas conteniendo ADEs con nitrógeno o fósforo. Las especies de fósforo que residen en el interior de las zeolitas tras la calcinación producen una disminución del área interna de los materiales, el volumen de microporo y, en el caso de aluminosilicatos, de la acidez de los materiales por coordinación directa con el Al de red.<sup>37-38</sup>





**Figura 1. 6.** Tratamiento de calcinación de zeolitas conteniendo a) ADEs con nitrógeno y b) ADEs con fósforo. Los átomos de color azul y morado se corresponden con los elementos N y P.

Sin embargo, existen alternativas para eliminar el ADE con P del interior de la zeolita y disponer de la estructura microporosa completamente libre para posibles aplicaciones, lo que supone una gran ventaja ya que hay materiales zeolíticos que sólo se han logrado sintetizar utilizando ADEs fosforados. La metodología consiste en un primer tratamiento de la zeolita de síntesis en corriente de H<sub>2</sub> a altas temperaturas<sup>95, 108, 110, 137</sup> que elimina prácticamente la totalidad del P en forma de fosfinas ligeras. La parte carbonosa del ADE que queda en el interior de los canales zeolíticos, debe ser eliminada con una calcinación posterior en aire a altas temperaturas. De esta forma, se consigue eliminar prácticamente la totalidad del ADE fosforado del interior de la zeolita, aunque la efectividad depende de la temperatura y tiempo del tratamiento con H<sub>2</sub>, y es más sencillo eliminarlo en zeolitas pura sílice que de aluminosilicato donde suele quedar una pequeña fracción de especies fosforadas enlazadas a aluminio.

#### 1.1.4.2 Estabilización de aluminio en red con fósforo

La estabilización del Al en la red de las zeolitas es de crucial importancia ya que aporta las propiedades ácidas del material responsables de sus aplicaciones catalíticas.<sup>5, 13, 18, 35-36, 125</sup>

Las temperaturas de calcinación elevadas pueden afectar a la estabilidad del aluminio de red de las zeolitas dando lugar a la formación

de especies de aluminio extrarred (EFAL), lo que resulta en la aparición de Al octaédrico ( $Al_6$ ), pentacoordinado ( $Al_5$ ) o entornos tetraédrico distorsionados ( $Al_{4d}$ ) en el espectro de RMN de  $^{27}Al$ .<sup>34, 138-142</sup> Cuando las condiciones de calcinación son muy severas y en presencia de vapor de agua (*steaming* en inglés), la hidrólisis parcial de enlaces Si-O-Al debilita la estructura cristalina provocando la pérdida del sistema microporoso de la zeolita. La migración de átomos de aluminio desde la red zeolítica a posiciones extrarred se puede observar, además de por RMN de  $^{27}Al$ , mediante otras técnicas como infrarrojo al observar la disminución de la banda a  $\nu \approx 3500\text{ cm}^{-1}$  atribuida a especies Al-OH; y por técnicas de acidez mediante la adsorción de moléculas sondas básicas como  $NH_3$  o piridina. También es posible observarlo por técnicas de adsorción de  $N_2$  que permiten determinar las propiedades texturales del material, porque se observa una disminución en el área total del material y el volumen de microporo.<sup>35-36</sup>

Sin embargo, existen estudios donde se muestra que la modificación de las zeolitas con fósforo previene la formación de EFAL como consecuencia de la coordinación directa del P a los átomos de Al de la red zeolítica. A grandes rasgos, las especies de P que se forman tras un tratamiento térmico consisten en especies fosfato monoméricos o poliméricos que pueden estar enlazados al Al de la red zeolítica.<sup>95, 112-115, 117, 135, 143</sup> Tras la incorporación del P en las zeolitas se observa una disminución de la acidez, pero sin embargo, estabiliza la estructura del material preservando sus propiedades ácidas cuando se somete a tratamientos severos. Como se ha anticipado en el apartado previo, existen dos formas de introducir P en las zeolitas: 1) impregnación con especies de fósforo<sup>36-38, 123-125, 133</sup> en zeolitas de poro medio o grande o, 2) síntesis directa con ADEs fosforados y esta segunda metodología es apta para cualquier tipo de zeolita.<sup>56, 85, 95, 106-110, 115, 117</sup> A priori, el método de impregnación permite controlar más fácilmente la relación P/Al para modular la acidez de la zeolita, ya que se puede adicionar la cantidad deseada de especie precursora de fósforo aunque se observa un enriquecimiento de P en la superficie de los cristales. Sin embargo, la utilización de ADE con P favorece una distribución homogénea del P en todos los cristales y es posible controlar la relación P/Al mediante la metodología *dual-template* para la síntesis de zeolitas. Esta aproximación consiste en utilizar dos ADEs de diferente naturaleza, en este caso uno fosforado y otro nitrogenado, modulando la relación P/Al del material y

con ella la acidez de la zeolita, sobretodo, especialmente útil en zeolitas de poro pequeño.<sup>85, 112-115, 117</sup>

Estudios realizados sobre zeolitas tipo ZSM-5 impregnada con P y calcinada utilizando secuencias 2D de RMN tipo  $^{27}\text{Al}$ - $^{31}\text{P}$  HETCOR (basadas en interacciones a través de enlace J), indican que hay parte de los átomos de P enlazados con el aluminio de la red zeolítica mediante átomos de O, independientemente del reactivo precursor de fósforo.<sup>35, 37-38, 40-41</sup> Las dos señales de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las especies enlazadas a  $^{31}\text{P}$  aparecen a  $\delta^{27}\text{Al} \approx 40$  ppm y  $\delta^{27}\text{Al} \approx -10$  ppm, y se asignan a aluminio en coordinación tetraédrica distorsionada ( $\text{Al}_{4d}$ ) o pentaédrica ( $\text{Al}_5$ ) y octaédrica ( $\text{Al}_6$ ) respectivamente. Un aspecto muy interesante de los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas que contienen fósforo es que no se observa la señal a  $\delta^{27}\text{Al} = 0.0$  ppm típica del EFAL en zeolitas sin modificar. Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas de poro pequeño sintetizadas con ADEs fosforados y calcinadas son muy similares a los de las zeolitas MFI preparadas por síntesis directa o impregnación con fósforo,<sup>35-36, 38-39, 42, 112-115, 117, 129, 135, 144</sup> lo que sugiere que las especies de Al formadas no dependen en gran medida de la estructura zeolítica.

Hay que destacar que la acidez de las zeolitas que contienen P descende significativamente a medida que se aumenta la relación P/Al en la zeolita, apoyando el modelo propuesto en que el P coordina a Al. Ese resultado apunta a que efectivamente los átomos de P bloquean los centros ácidos por coordinación directa.<sup>36, 42-43, 115-117, 135</sup>

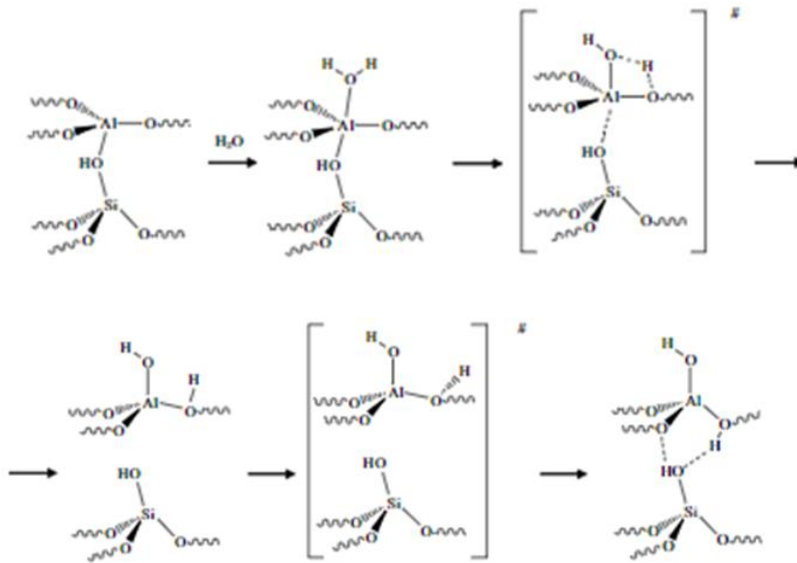
### 1.1.4.3 Desaluminización de zeolitas: tratamiento con vapor de agua a altas temperaturas

El tratamiento con vapor de agua a altas temperaturas permite simular las condiciones a las que se somete el catalizador zeolítico durante la regeneración en unidades FCC, y estudiar el efecto que tiene en la zeolita ya que se genera con frecuencia en los procesos catalíticos, y provoca la hidrólisis de los enlaces Si-O-Al<sup>139, 145-147</sup> para formar EFAL.<sup>131, 140, 148-150</sup>

Aunque el mecanismo de desaluminización de las zeolitas está muy estudiado en bibliografía, no está totalmente esclarecido. Según diferentes estudios, el grado de desaluminización de una zeolita depende de diversos factores como: la posición cristalográfica que ocupa el Al, la

severidad del tratamiento (especialmente la presencia vapor de agua) y de la estructura zeolítica.<sup>139-140, 145-146, 148, 151-152</sup> Algunos autores proponen que las especies EFAL son óxidos o hidróxido de Al que pueden estar cargadas positivamente y compensar la carga de los átomos de Al de red, disminuyendo la acidez Brønsted, pero aumentando la estabilidad del Al de red y dotando a la zeolita de centros ácidos de Lewis.<sup>34, 148</sup> En algunos trabajos se propone que la desaluminización ocurre a través de especies de aluminio tipo tetraédrico distorsionadas o pentacoordinadas, así como distintos tipos de aluminio octaédrico (EFAL), observándose que los Al en  $\text{TO}_4$  aislados son más propensos a la desaluminización. Estudios de DRX y espectroscopia de absorción de Rayos X (XAS), revelan que la desaluminización de las zeolitas ocurre cuando el agua es capaz actuar en el interior de los poros y cavidades zeolíticas, es decir, a temperaturas bajas-moderadas (200 – 250°C) y no a temperaturas muy altas.<sup>139</sup> Durante el proceso de desaluminización, dichas especies pueden polimerizar en las primeras tres horas del tratamiento térmico con vapor de agua y a tiempos más largos se podría producir la condensación de las especies ya formadas.<sup>148, 153-154</sup>

Recientemente, el proceso de desaluminización de zeolitas se ha estudiado mediante cálculos teóricos.<sup>142, 145-146, 151, 155</sup> Los resultados indican que el primer paso es la adsorción de agua en el átomo de Al en la parte opuesta a la que se encuentra el centro Brønsted, dando lugar a especies de aluminio en coordinación tetraédrico distorsionada o pentaédrico. Tras la adsorción de la primera molécula de agua se produce la rotura del enlace O-Al axial, opuesto a la molécula de agua, y este proceso es independiente de la posición  $\text{TO}_4$  dónde se encuentre el Al. En este punto, se forma un Si-OH que antes no existía y el centro Brønsted ( $\text{H}^+$ ) ha migrado a otro oxígeno, como se puede observar en la **Figura 1. 7**. Dada la mayor flexibilidad del entorno de la nueva especie de Al, la desaluminización puede seguir a través de roturas de enlaces diferentes a los axiales al centro Brønsted. La adición sucesiva de moléculas de agua y rotura de los correspondientes enlaces Si-O-Al da lugar a la especie  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}$  que sería la primera molécula capaz de abandonar la red zeolítica y que coordinada a dos moléculas de agua adicionales crearía la especie de aluminio octaédrico  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  que aparece en el espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  a  $\delta^{27}\text{Al} = 0.0$  ppm y se reconoce como EFAL.



**Figura 1. 7.** Esquema del ataque de la primera molécula de agua a un centro Brønsted, paso crucial en la desaluminización de las zeolitas.<sup>155</sup>

El tratamiento con vapor de agua a altas temperaturas de las zeolitas modificadas con fósforo, produce la aparición de una señal de Al<sub>6</sub> desplazada a campos altos a  $\delta^{27}\text{Al} \approx -10$  ppm, no observándose la señal de Al a  $\delta^{27}\text{Al} = 0.0$  ppm típica de EFAL. Esta nueva señal se atribuye a especies de Al coordinadas a P.<sup>38</sup> El tratamiento con vapor de agua produce ligeras modificaciones en la intensidad relativa de las especies de Al respecto de los materiales calcinados pero no un cambio en los entornos de coordinación, disminuyendo también las propiedades texturales y ácidas del material.<sup>37-38</sup>

#### 1.1.4.4 Eliminación del fósforo tras tratamientos térmicos

Algunos autores han descrito que es posible la eliminación del fósforo impregnado de las zeolitas de poro medio o poro grande lavando con agua caliente,<sup>35-40, 127, 132</sup> recuperando la acidez disminuida por la interacción entre el P y Al. Sin embargo, no es posible recuperar la acidez de las zeolitas calcinadas o tratadas con vapor de agua, indicando que las interacciones entre P-Al son diferentes tras los tratamientos térmicos.<sup>127, 132</sup> Un estudio mediante RMN de <sup>31</sup>P demostró que el lavado con agua

caliente de zeolitas tratadas térmicamente elimina las especies de P que aparecen entre  $\delta^{31}\text{P} = 0$  y  $-14$  ppm, fosfatos monoméricos y diméricos,<sup>38, 40</sup> que no están coordinados a aluminio.<sup>39-40</sup> Sin embargo, existen otros agentes de lavado más aptos, como disoluciones de  $\text{NH}_4\text{F}$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , para llevar a cabo la eliminación del P en zeolitas calcinadas,<sup>36</sup> de este modo la zeolita recupera la actividad catalítica inicial al eliminar el P que bloquea los centros ácidos, apoyado con experimentos de adsorción de  $\text{N}_2$ , acidez mediante espectroscopia de IR o desorción a temperatura programada de  $\text{NH}_3$ .

Por tanto, en zeolitas de poro medio como ZSM-5, donde se han llevado a cabo todos estos estudios, parece viable la eliminación parcial (agua) o total ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{NH}_4\text{F}$ ) de las especies fosforadas de las zeolitas modificadas. Sin embargo, como describíamos anteriormente, no existen trabajos que estudien la impregnación de zeolitas de poro pequeño ya que es necesaria la introducción del P mediante síntesis directa.<sup>85, 116-117</sup>

### 1.2 Aplicación de P-Zeolitas en catálisis.

Las zeolitas tipo aluminosilicato con centros ácidos Brønsted son ampliamente utilizadas en reacciones de interés en la industria petroquímica como isomerización o craqueo catalítico de hidrocarburos, alquilación de aromáticos, conversión de bio-alcoholes o la deshidrogenación de olefinas, entre muchas otras. No obstante, hay que destacar que las zeolitas no tienen únicamente aplicabilidad en el sector del refino y la petroquímica, sino que son catalizadores muy versátiles utilizados en muchos otros sectores, como en fotoquímica o para la eliminación de contaminantes atmosféricos.<sup>35</sup>

Los primeros estudios de modificación de zeolitas con fósforo datan de finales de los años 1970 cuando se empezó a modificar la ZSM-5 con ácido fosfórico, para su aplicación en la reacción de alquilación de tolueno a xilenos con altas selectividades al compuesto *para*, frente al catalizador sin modificar con P.<sup>156</sup> Posteriormente, en la reacción de metanol a olefinas se observó que la zeolita ZSM-5 con P aumenta la selectividad a olefinas ligeras en detrimento de la formación de compuestos aromáticos, lo que se atribuyó a dos motivos: 1) la disminución del número de centros ácidos, y 2) al bloqueo parcial con P de los poros zeolíticos, disminuyendo el espacio para la formación y difusión

de compuestos más voluminosos.<sup>126</sup> Sin embargo, fueron los estudios realizados en la década de los 90 los que determinaron, mediante espectroscopia de infrarrojo utilizando  $\text{NH}_3$  como molécula sonda, la disminución de la acidez de las zeolitas y de acuerdo a lo observado por RMN de  $^{27}\text{Al}$  de sólidos donde la proporción de entornos tetraédricos de Al disminuía a medida que se incorporaba P en la zeolita.<sup>125, 127</sup> Sin embargo, el gran interés de las zeolitas modificadas con P surge tras las tres patentes que se publican alrededor de 1992,<sup>36</sup> que describen la alta estabilidad hidrotérmica de los materiales modificados con fósforo que es la propiedad más interesante por su impacto en procesos industriales. Estudios realizados con catalizadores similares a los utilizados industrialmente para la reacción de FCC (zeolita Y) demostraron que la introducción de zeolita ZSM-5 conteniendo fósforo aumenta la selectividad a propeno y olefinas ligeras (LPG) en detrimento de hidrocarburos en el rango de las gasolinas.<sup>37</sup>

En ese sentido, las zeolitas modificadas con P, principalmente ZSM-5, comenzaron a probarse como catalizadores en numerosas reacciones de interés en la industria petroquímica.<sup>35</sup> Una de ellas fue el craqueo de n-decano, donde se demostró que la zeolita modificada con fósforo calcinada y/o tratada con vapor de agua muestra una conversión superior a la zeolita no modificada, probablemente debido a la estabilización del Al de red. La eliminación de casi la totalidad del P de las zeolitas modificadas con P, lavando con disoluciones de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o  $\text{NH}_4\text{F}$ , produce un aumento de la actividad catalítica que, a tiempos de reacción cortos, es menor que el de la zeolita sin modificar ya que esta última se desaluminiza con el tiempo debido a la presencia de agua y las altas temperaturas.<sup>36</sup> Otros estudios mostraron que la modificación de la zeolita ZSM-5 con cantidades crecientes de fósforo conduce a una disminución significativa de la conversión en la reacción de craqueo catalítico de olefinas  $\text{C}_4$  a tiempos de reacción cortos, probablemente debido a la pérdida de acidez del material inducida por el P. Sin embargo, cuando se compara la actividad catalítica a tiempos de reacción largos, se observa pérdida de conversión de la zeolita sin modificar por desaluminización mientras que los materiales modificados con P mantienen constante su conversión.<sup>119, 128</sup> Sin embargo, en las zeolitas modificadas con P y tratadas con vapor de agua, la conversión aumenta al disminuir la cantidad de P en el catalizador, pero todas ellas muestran una conversión superior a la de la zeolita sin modificar que es constante a lo largo del tiempo (incluso a

900h de reacción) ya que no presenta desactivación gracias a la presencia de P. En cuanto a la selectividad, las zeolitas con cantidades intermedias de P (0.7 - 1.7 %<sub>wt</sub>), tanto calcinadas como tratadas con vapor, son las que mejor selectividad a olefinas C<sub>3</sub> y C<sub>2</sub> muestran.<sup>119, 128, 134-135</sup> Es decir, la relación P/Al influye en la estabilidad del Al en red de la zeolítica, observándose que para relaciones P/Al ≈ 0.5 la severidad del tratamiento con vapor no influye en la posterior actividad catalítica del material.<sup>133</sup>

A pesar de los numerosos estudios realizados no existe acuerdo en cuanto al origen de la estabilización del aluminio de red. Unos autores proponen que el P ocupa las posiciones de Al de red liberadas durante la desaluminización, y esta situación es la que dota al Al de red de una estabilidad hidrotermal superior.<sup>119</sup> Otros autores proponen que existe desaluminización parcial y la presencia de P coordinado a los aluminios que permanecen en la red hace que disminuya la fortaleza ácida de los centros y por tanto la capacidad de formación de coque. De esta manera, los átomos de Al en coordinación tetraédrica distorsionada o pentaédrica son centros activos en la reacción de craqueo de olefinas C<sub>4</sub>.<sup>128</sup> Otras aplicaciones interesantes de las P-zeolitas, son la transformación de metanol en dimetil éter (DME), con valor añadido como biocombustible y como alternativa a los clorofluorocarbonados (CFC)<sup>129</sup>; en el tratamiento de hidrocarburos lineales<sup>39, 131</sup> o etanol.<sup>133</sup> La zeolita P-ZSM-5 muestra una excelente selectividad hacia propeno, atribuido a dos razones: 1) la disminución del volumen disponible en las intersecciones del material que dificultan que se puedan dar las reacciones bimoleculares que dan lugar parafinas de mayor peso molecular y 2) la menor acidez de la zeolita debido a la coordinación del P con el Al de red.<sup>39, 131</sup>

Otra aplicación de zeolitas es el proceso de transformación metanol a hidrocarburos (MTH) desarrollada en el año 1977 por científicos de la compañía Mobil utilizando zeolitas como catalizadores. En esta tecnología hay dos reacciones químicas principales: metanol a gasolina (MTG) y metanol a olefinas (MTO).<sup>32-33, 157-158</sup> Durante los últimos años, los esfuerzos se han centrado en el desarrollo de un catalizador eficiente y óptimo para llevar a cabo la reacción de MTO para obtener olefinas ligeras, desde el etileno, pasando por el propileno, hasta los diferentes isómeros de los butenos que tienen un gran interés como productos en la industria de polímeros.<sup>32-33, 159-161</sup> Los catalizadores más utilizados en MTO son zeolitas con aperturas de poro pequeñas ya que favorecen la formación de



olefinas ligeras y que los productos de reacción más voluminosos tienen problemas difusionales.

A día de hoy, la única zeolita modificada con P y probada en la reacción de MTO ha sido la ZSM-5.<sup>43, 120-121, 130</sup> En general, la zeolita ZSM-5 muestra una buena selectividad a propileno que se puede modificar modulando la acidez, es decir, variando la relación Si/Al. Relaciones Si/Al altas (Si/Al < 50) proporcionan una mayor selectividad a propileno (40%) y una mayor estabilidad hidrotérmica. La presencia de 0.1% de P en el material incrementa sensiblemente la selectividad a propileno (~55%) pero significativamente la estabilidad hidrotérmica de los átomos de Al, y por tanto el tiempo de vida del catalizador, respecto de la zeolita que no contiene P.<sup>130</sup> Para zeolitas ZSM-5 con mayor contenido en Al (Si/Al = 25) y cantidades de P entre 0.5% y 1% no se observan diferencias en cuanto a la conversión mostrando una selectividad a propileno en torno al 40%. Sin embargo, cantidades superiores de P afectan directamente a las propiedades texturales y la conversión de metanol disminuye.

Aparte de la introducción post-síntesis de P en zeolitas de poro medio o grande, también se ha estudiado la incorporación del P en el proceso de síntesis utilizando  $H_3PO_4$  en vez de HF, obteniéndose una zeolita ZSM-5 con P que muestra una selectividad diferente a la del material que no contiene P.<sup>121</sup> También se ha estudiado el efecto de un catalizador compuesto por alúmina y zeolita ZSM-5 modificados con P en la reacción de MTO. El P, introducido por impregnación, se enlaza tanto a los centros ácidos de Lewis de la superficie de la alúmina como a los  $Al_4$  de la zeolita, pero una gran parte de los centros Brønsted permanecen libres evidenciado por TPD de amoníaco y adsorción de piridina. El tratamiento con vapor de agua a altas temperaturas produce la formación de EFAL, disminuyendo el número de centros ácidos zeolíticos, aunque se mejora la estabilidad hidrotérmica y el tiempo de vida del catalizador respecto del que no está modificado con P.<sup>43</sup>

Aunque las principales aplicaciones de las P-Zeolitas son en el campo de la petroquímica, recientemente se está ampliando su aplicabilidad a otro tipo de reacciones como la reacción de  $NH_3$ -SCR- $NO_x$ .<sup>113, 115, 117, 143</sup> En la literatura hay un sinnúmero de publicaciones relacionadas con esta reacción y los mejores catalizadores descritos hasta la fecha son los basados en Cu-CHA o Cu-SAPO-34 (ambos con estructura tipo CHA), zeolitos de poro pequeño modificados con Cu.<sup>21-22</sup> Esto ha

incentivado la síntesis de zeolitas de poro pequeño con agentes directores de estructura fosforados utilizando metodología *dual-template* para controlar la relación P/Al en el sólido final.<sup>113, 115, 117, 143</sup> Los estudios se han realizado sobre tres tipos de zeolitas de poro pequeño: CHA, AEI y LEV, variando la relación P/Al entre 0 y 1. Para relaciones P/Al < 0.5 no se observan grandes diferencias en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCR siendo la zeolita CHA la que mejor actividad catalítica presenta. Sin embargo, cuando la relación P/Al > 0.5 la actividad catalítica disminuye porque el P coordina al Al y no quedan cargas negativas en la red zeolítica para poder estabilizar el Cu<sup>2+</sup> que es el centro activo para la reacción.<sup>113, 115, 117</sup> Sin embargo, la actividad catalítica de las zeolitas tratadas con vapor de agua es muy diferente. Las zeolitas que no contienen P tratadas con vapor de agua, disminuyen drásticamente su actividad catalítica, principalmente por la desaluminización de la propia zeolita y la incapacidad de estabilizar el Cu<sup>2+</sup>. Las zeolitas que contienen una relación molar P/Al ≈ 0.5 o inferior muestran la misma actividad catalítica que el material calcinado y el tiempo de *steaming* no es un factor influyente para la actividad del material.<sup>113, 115, 117</sup>

### 1.3 Aplicación de Ag zeolitas para la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO.

El amoníaco es uno de los principales contaminantes atmosféricos junto con los NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> y los compuestos orgánicos volátiles (COVs), con efectos nocivos para la salud de los seres vivos y potencialmente dañinos para el medio ambiente. Las principales emisiones de amoníaco hoy en día proceden de la actividad agrícola por el uso de fertilizantes pero también existen emisiones de otras actividades como la combustión de biomasa o de combustibles en automoción y procesos industriales.<sup>46, 162</sup> En la literatura hay diferentes métodos descritos para combatir las emisiones de NH<sub>3</sub> a la atmósfera como<sup>46</sup>:

- Absorción de NH<sub>3</sub>
- Adsorción de NH<sub>3</sub>
- Métodos de condensación
- Biofiltración de NH<sub>3</sub>
- Descomposición catalítica
- Oxidación térmica
- Combustión catalítica

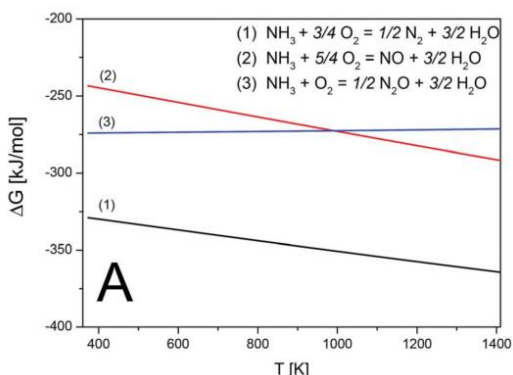
- Oxidación catalítica selectiva (NH<sub>3</sub>-SCO)

Las normas europeas que regulan las emisiones de contaminantes atmosféricos por parte del sector automoción se están volviendo más estrictas, sobre todo en la emisiones de NO<sub>x</sub>. Actualmente se están utilizando unidades de Reducción Catalítica Selectiva de NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-SCR) para combatirlos, principalmente en vehículos pesados que utilizan diésel como combustible, así como en centrales eléctricas y otras instalaciones industriales.<sup>163-164</sup> Parte del amoníaco suministrado para la reducción de los NO<sub>x</sub> no se consume y se emite a la atmósfera por lo que es necesario implantar una nueva tecnología para eliminarlo. Una de las más prometedoras es la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO que transforma el NH<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub> utilizando catalizadores basados en metales nobles o metales de transición soportados en óxidos o zeolitas como catalizadores.<sup>46</sup> Los catalizadores más prometedores descritos en bibliografía son los basados en Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>165-172</sup>, que también se han postulado como potenciales para la reacción de SCR-NO<sub>x</sub> utilizando hidrocarburos como agentes reductores especialmente utilizando H<sub>2</sub> en la mezcla de reacción y eliminando la necesidad de introducir NH<sub>3</sub>.<sup>173-174</sup>

Las zeolitas modificadas con Ag han sido ampliamente estudiadas por su actividad en diferentes campos como la fotoquímica, como agentes biocidas y sobre todo en catálisis.<sup>175-178</sup> Dicha aplicabilidad viene dada por la capacidad que tienen las Ag-Zeolitas para estabilizar cationes Ag<sup>+</sup> y clústeres de Ag (con densidad de carga positiva o neutros) en el entramado de canales y cavidades del material zeolítico impidiendo la tendencia a la aglomeración. Se han publicado estudios que utilizan Ag-Zeolitas como catalizadores para la oxidación de etileno<sup>179</sup>, aromatización de hidrocarburos<sup>180</sup>, la reacción de HC-SCR-NO<sub>x</sub><sup>181-184</sup>, entre otras. Sin embargo, el número de trabajos referentes a la aplicación de dichos materiales en NH<sub>3</sub>-SCO es muy limitado.<sup>185-186</sup>

La reacción de NH<sub>3</sub>-SCO conduce a la obtención de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O como subproductos de reacción aunque en muchas ocasiones los catalizadores muestran cierta selectividad hacia N<sub>2</sub>O o NO<sub>x</sub>, que son también gases nocivos para el medio ambiente.<sup>46</sup> En la **Figura 1. 8** se muestran las reacciones que pueden tener lugar durante la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO y la evolución de la energía libre de Gibbs respecto de la temperatura. La formación de N<sub>2</sub> es la más favorable durante todo el rango de temperaturas, mientras que la energía libre de Gibbs para la formación de

NO y N<sub>2</sub>O se invierten al incrementar la temperatura siendo más favorable la formación de NO a altas temperaturas.



**Figura 1. 8.** Dependencia de la Energía Libre de Gibbs respecto de la temperatura para las reacciones indicadas en la gráfica.<sup>46</sup>

Por tanto, es muy importante el diseño de un catalizador que presente una buena actividad catalítica pero también una buena selectividad a N<sub>2</sub> para evitar la formación de otros contaminantes atmosféricos. En los estudios de materiales tipo Ag-Zeolitas se han podido identificar diferentes especies como cationes Ag<sup>+</sup> aislados, clústeres cargados (Ag<sub>m</sub><sup>δ+</sup>) o neutros (Ag<sub>n</sub><sup>0</sup>) y nanopartículas de Ag cuya naturaleza depende del tratamiento previo, la temperatura y las características del soporte utilizado.<sup>168, 176, 179, 185-187</sup>

Por lo general, se asume que los cationes Ag<sup>+</sup> participan en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO a altas temperaturas y que las nanopartículas de pequeño tamaño son los centros activos a bajas temperaturas, aunque las de mayor tamaño dan lugar a una mayor selectividad a N<sub>2</sub>. Además, la presencia de acidez Brønsted en el soporte juega un papel importante en la reacción facilitando la oxidación y reducción de las especies de Ag y estabilizando especies tipo NH<sub>4</sub><sup>+</sup> frente a la oxidación hacia NO u N<sub>2</sub>O.<sup>168-169, 171, 185-186</sup> Aunque el mecanismo de reacción no está claramente esclarecido todo apunta a que tiene lugar a través del mecanismo conocido como i-SCR, que generalmente está aceptado para temperaturas superiores a 160°C. En este mecanismo de reacción, el amoníaco se oxida hacia especies adsorbidas tipo NO<sub>x</sub><sup>y</sup> que posteriormente se reducen, en

presencia de  $\text{NH}_3$ , a  $\text{N}_2$  siguiendo el mecanismo de reacción típico de SCR.  
46, 168-170, 172, 185

## 1.4 Bibliografía.

1. Anastas, P. T., Origins and Early History of Green Chemistry. In *Advanced Green Chemistry*, pp 1-17.
2. Anastas, P.; Eghbali, N., Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 301-312.
3. Sheldon, R. A., Green Chemistry, Catalysis and Valorization of Waste Biomass. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *422*, 3-12.
4. Centi, G.; Perathoner, S., Catalysis and Sustainable (Green) Chemistry. *Catalysis Today* **2003**, *77*, 287-297.
5. Corma, A.; Martínez, A., Chemistry, Catalysts, and Processes for Isoparaffin–Olefin Alkylation: Actual Situation and Future Trends. *Catalysis Reviews—Science and Engineering* **1993**, *35*, 483-570.
6. J.H. Clark, D. M., Handbook of Green Chemistry and Technology. In *Handbook of Green Chemistry and Technology*, 2007; pp 532-540.
7. Friend, C. M.; Xu, B., Heterogeneous Catalysis: A Central Science for a Sustainable Future. *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50*, 517-521.
8. Centi, G.; Perathoner, S., Catalysis: Role and Challenges for a Sustainable Energy. *Topics in Catalysis* **2009**, *52*, 948-961.
9. Clerici, M. G.; Bellussi, G.; Romano, U., Synthesis of Propylene Oxide from Propylene and Hydrogen Peroxide Catalyzed by Titanium Silicalite. *Journal of Catalysis* **1991**, *129*, 159-167.
10. Li, Y.; Li, L.; Yu, J., Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. *Chem* **2017**, *3*, 928-949.
11. Liu, F.; Huang, K.; Zheng, A.; Xiao, F.-S.; Dai, S., Hydrophobic Solid Acids and Their Catalytic Applications in Green and Sustainable Chemistry. *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 372-391.
12. Khalili, S.; Rantanen, E.; Bogdanov, D.; Breyer, C., Global Transportation Demand Development with Impacts on the Energy Demand and Greenhouse Gas Emissions in a Climate-Constrained World. *Energies* **2019**, *12*, 3870.
13. Vogt, E. T. C.; Weckhuysen, B. M., Fluid Catalytic Cracking: Recent Developments on the Grand Old Lady of Zeolite Catalysis. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 7342-7370.
14. Schwartz, S. E., The Greenhouse Effect and Climate Change: The Intensified Greenhouse Effect. *American Journal of Physics* **2018**, *86*.
15. Rahmstorf, S.; Foster, G.; Cahill, N., Global Temperature Evolution: Recent Trends and Some Pitfalls. *Environmental Research Letters* **2017**, *12*, 054001.
16. Bianchini, C.; Barbaro, P., *Catalysis for Sustainable Energy Production*; Wiley-Vch, 2009.
17. Lima, C. G. S.; Moreira, N. M.; Paixão, M. W.; Corrêa, A. G., Heterogenous Green Catalysis: Application of Zeolites on Multicomponent Reactions. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2019**, *15*, 7-12.
18. Martínez, C.; Corma, A., Inorganic Molecular Sieves: Preparation, Modification and Industrial Application in Catalytic Processes. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 1558-1580.
19. Tanabe, K.; Hölderich, W. F., Industrial Application of Solid Acid–Base Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1999**, *181*, 399-434.
20. Corma, A., State of the Art and Future Challenges of Zeolites as Catalysts. *Journal of Catalysis* **2003**, *216*, 298-312.
21. Wang, J.; Zhao, H.; Haller, G.; Li, Y., Recent Advances in the Selective Catalytic Reduction of Nox with Nh3 on Cu-Chabazite Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *202*, 346-354.

22. Borfecchia, E.; Beato, P.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lamberti, C.; Bordiga, S., Cu-Cha – a Model System for Applied Selective Redox Catalysis. *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, 8097-8133.
23. Li, Y.; Yu, J., New Stories of Zeolite Structures: Their Descriptions, Determinations, Predictions, and Evaluations. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 7268-7316.
24. Corma, A., From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 2373-2420.
25. Weitkamp, J., Zeolites and Catalysis. *Solid state ionics* **2000**, *131*, 175-188.
26. Cejka, J.; Corma, A.; Zones, S., *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*; John Wiley & Sons, 2010.
27. Millini, R.; Zou, X.; Strohmaier, K.; Schwieger, W.; Eliasova, P.; Morris, R. E.; Weckhuysen, B.; Zhou, W.; Abdo, S.; Martinez, A., *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*; Royal Society of Chemistry, 2017.
28. Ennaert, T.; Van Aelst, J.; Dijkmans, J.; De Clercq, R.; Schutyser, W.; Dusselier, M.; Verboekend, D.; Sels, B. F., Potential and Challenges of Zeolite Chemistry in the Catalytic Conversion of Biomass. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 584-611.
29. Baerlocher, C., et al., Preface. In *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*, Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., Eds. Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007; pp 1-2.
30. Corma, A.; Martínez, A., Zeolites in Refining and Petrochemistry. *Stud. Surf. Sci. Catal* **2005**, *157*, 337-366.
31. Vermeiren, W.; Gilson, J.-P., Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. *Topics in Catalysis* **2009**, *52*, 1131-1161.
32. Yarulina, I.; Chowdhury, A. D.; Meirer, F.; Weckhuysen, B. M.; Gascon, J., Recent Trends and Fundamental Insights in the Methanol-to-Hydrocarbons Process. *Nature Catalysis* **2018**, *1*, 398-411.
33. Yang, M.; Fan, D.; Wei, Y.; Tian, P.; Liu, Z., Recent Progress in Methanol-to-Olefins (Mto) Catalysts. *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1902181.
34. Heard, C. J.; Grajciar, L.; Uhlík, F.; Shamzhy, M.; Opanasenko, M.; Čejka, J.; Nachtigall, P., Zeolite (in)Stability under Aqueous or Steaming Conditions. *Advanced Materials*, *n/a*, 2003264.
35. van der Bij, H. E.; Weckhuysen, B. M., Phosphorus Promotion and Poisoning in Zeolite-Based Materials: Synthesis, Characterisation and Catalysis. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 7406-7428.
36. Blasco, T.; Corma, A.; Martínez-Triguero, J., Hydrothermal Stabilization of Zsm-5 Catalytic-Cracking Additives by Phosphorus Addition. *Journal of Catalysis* **2006**, *237*, 267-277.
37. Cabral de Menezes, S. M.; Lam, Y. L.; Damodaran, K.; Pruski, M., Modification of H-Zsm-5 Zeolites with Phosphorus. 1. Identification of Aluminum Species by 27Al Solid-State Nmr and Characterization of Their Catalytic Properties. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *95*, 286-295.
38. Damodaran, K.; Wiench, J. W.; Cabral de Menezes, S. M.; 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 and Mesoporous Materials* **2006**, *95*, 296-305.
39. van der Bij, H. E.; Meirer, F.; Kalirai, S.; Wang, J.; Weckhuysen, B. M., Hexane Cracking over Steamed Phosphated Zeolite H-Zsm-5: Promotional Effect on Catalyst Performance and Stability. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 16922-16932.
40. van der Bij, H. E.; Weckhuysen, B. M., Local Silico-Aluminophosphate Interfaces within Phosphated H-Zsm-5 Zeolites. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 9892-9903.

41. van der Bij, H. E.; Aramburo, L. R.; Arstad, B.; Dynes, J. J.; Wang, J.; Weckhuysen, B. M., Phosphatation of Zeolite H-Zsm-5: A Combined Microscopy and Spectroscopy Study. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 283-292.
42. Danisi, R. M.; Schmidt, J. E.; Lucini Paioni, A.; Houben, K.; Poplawsky, J. D.; Baldus, M.; Weckhuysen, B. M.; Vogt, E. T. C., Revealing Long- and Short-Range Structural Modifications within Phosphorus-Treated H<sub>2</sub>sm-5 Zeolites by Atom Probe Tomography, Nuclear Magnetic Resonance and Powder X-Ray Diffraction. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 27766-27777.
43. Song, Y., et al., Zsm-5 Extrudates Modified with Phosphorus as a Super Effective Mtp Catalyst: Impact of the Acidity on Binder. *Fuel Processing Technology* **2017**, *168*, 105-115.
44. Wang, J.; Chen, H.; Hu, Z.; Yao, M.; Li, Y., A Review on the Pd-Based Three-Way Catalyst. *Catalysis Reviews* **2015**, *57*, 79-144.
45. Domesle, R.; Engler, B.; Koberstein, E.; Voelker, H., Catalyst for Purification of Exhaust Gases of Diesel Engines and Method of Use. Google Patents: 1992.
46. Chmielarz, L.; Jabłońska, M., Advances in Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Dinitrogen: A Review. *RSC Advances* **2015**, *5*, 43408-43431.
47. Davis, M. E., Zeolites from a Materials Chemistry Perspective. *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 239-245.
48. Flanigen, E. M., Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: 2001; Vol. 137, pp 11-35.
49. Davis, M. E.; Lobo, R. F., Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. *Chemistry of Materials* **1992**, *4*, 756-768.
50. Mazur, M.; Wheatley, P. S.; Navarro, M.; Roth, W. J.; Položij, M.; Mayoral, A.; Eliášová, P.; Nachtigall, P.; Čejka, J.; Morris, R. E., Synthesis of 'Unfeasible' Zeolites. *Nature Chemistry* **2016**, *8*, 58-62.
51. Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., Introduction and Explanatory Notes. In *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*, Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., Eds. Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007; pp 3-11.
52. Loewenstein, W., The Distribution of Aluminum in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates. *American Mineralogist* **1954**, *39*, 92-96.
53. Li, J.; Corma, A.; Yu, J., Synthesis of New Zeolite Structures. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 7112-7127.
54. Kärger, J.; Bülow, M.; Millward, G.; Thomas, J., A Phenomenological Study of Surface Barriers in Zeolites. *Zeolites* **1986**, *6*, 146-150.
55. Cundy, C. S.; Cox, P. A., The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 663-702.
56. Moliner, M.; Rey, F.; Corma, A., Towards the Rational Design of Efficient Organic Structure-Directing Agents for Zeolite Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 13880-13889.
57. Grand, J.; Awala, H.; Mintova, S., Mechanism of Zeolites Crystal Growth: New Findings and Open Questions. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 650-664.
58. Wiegmann, J., The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. Von Ralph K. Iler. New York/Chichester/Brisbane/Toronto: John Wiley & Sons 1979. Xxiv, 866 S., Lwd., £ 39.50. *Acta Polymerica* **1980**, *31*, 406-406.
59. Iler, R. K., *The Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*; New York (N.Y.) : Wiley, 1979.



60. Mora-Fonz, M. J.; Catlow, C. R. A.; Lewis, D. W., H-Bond Interactions between Silicates and Water During Zeolite Pre-Nucleation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 6571-6578.
61. W. Burton, A.; I. Zones, S., *Chapter 5 Organic Molecules in Zeolite Synthesis: Their Preparation and Structure-Directing Effects*, 2007; Vol. 168, p 137-179.
62. de Moor, P.-P. E. A.; Beelen, T. P. M.; Komanschek, B. U.; Diat, O.; van Santen, R. A., In Situ Investigation of Si-Tpa-Mfi Crystallization Using (Ultra-) Small- and Wide-Angle X-Ray Scattering. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 11077-11086.
63. Fedeyko, J. M.; Rimer, J. D.; Lobo, R. F.; Vlachos, D. G., Spontaneous Formation of Silica Nanoparticles in Basic Solutions of Small Tetraalkylammonium Cations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 12271-12275.
64. Meng, X.; Xiao, F.-S., Green Routes for Synthesis of Zeolites. *Chemical reviews* **2014**, *114*, 1521-1543.
65. Oleksiak, M. D.; Rimer, J. D., Synthesis of Zeolites in the Absence of Organic Structure-Directing Agents: Factors Governing Crystal Selection and Polymorphism. *Reviews in Chemical Engineering* **2014**, *30*, 1-49.
66. Ren, N.; Bronić, J.; Subotić, B.; Song, Y.-M.; Lv, X.-C.; Tang, Y., Controllable and Sda-Free Synthesis of Sub-Micrometer Sized Zeolite Zsm-5. Part 2: Influence of Sodium Ions and Ageing of the Reaction Mixture on the Chemical Composition, Crystallinity and Particulate Properties of the Products. *Microporous and mesoporous materials* **2012**, *147*, 229-241.
67. Kamimura, Y.; Chaikittisilp, W.; Itabashi, K.; Shimojima, A.; Okubo, T., Critical Factors in the Seed-Assisted Synthesis of Zeolite Beta and "Green Beta" from Osda-Free Na+Aluminosilicate Gels. *Chemistry—An Asian Journal* **2010**, *5*, 2182-2191.
68. Kamimura, Y.; Tanahashi, S.; Itabashi, K.; Sugawara, A.; Wakihara, T.; Shimojima, A.; Okubo, T., Crystallization Behavior of Zeolite Beta in Osda-Free, Seed-Assisted Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 744-750.
69. Itabashi, K.; Kamimura, Y.; Iyoki, K.; Shimojima, A.; Okubo, T., A Working Hypothesis for Broadening Framework Types of Zeolites in Seed-Assisted Synthesis without Organic Structure-Directing Agent. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 11542-11549.
70. Iyoki, K.; Itabashi, K.; Okubo, T., Progress in Seed-Assisted Synthesis of Zeolites without Using Organic Structure-Directing Agents. *Microporous and mesoporous materials* **2014**, *189*, 22-30.
71. Barrer, R. M., Zeolites and Their Synthesis. *Zeolites* **1981**, *1*, 130-140.
72. Koller, H.; Lobo, R. F.; Burkett, S. L.; Davis, M. E., Sio-.Cntdot. .Cntdot. .Cntdot.Hosi Hydrogen Bonds in as-Synthesized High-Silica Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 12588-12596.
73. Shantz, D. F.; Schmedt auf der Günne, J.; Koller, H.; Lobo, R. F., Multiple-Quantum 1h Mas Nmr Studies of Defect Sites in as-Made All-Silica Zsm-12 Zeolite. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 6659-6663.
74. Dib, E.; Grand, J.; Mintova, S.; Fernandez, C., Structure-Directing Agent Governs the Location of Silanol Defects in Zeolites. *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 7577-7579.
75. Brunklaus, G.; Koller, H.; Zones, S. I., Defect Models of as-Made High-Silica Zeolites: Clusters of Hydrogen-Bonds and Their Interaction with the Organic Structure-Directing Agents Determined from 1h Double and Triple Quantum Nmr Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 14459-14463.
76. Flanigen, E. M.; Patton, R. L., Silica Polymorph and Process for Preparing Same. Google Patents: 1978.

77. Guth, J.; Kessler, H.; Wey, R., New Route to Pentasil-Type Zeolites Using a Non Alkaline Medium in the Presence of Fluoride Ions. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: 1986; Vol. 28, pp 121-128.
78. Camblor, M. A.; Villaescusa, L. A.; Díaz-Cabañas, M. J., Synthesis of All-Silica and High-Silica Molecular Sieves in Fluoride Media. *Topics in Catalysis* **1999**, *9*, 59-76.
79. Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Martínez-Triguero, J.; Rey, F.; Rius, J., A Large-Cavity Zeolite with Wide Pore Windows and Potential as an Oil Refining Catalyst. *Nature* **2002**, *418*, 514-517.
80. Sastre, G.; Vidal-Moya, J. A.; Blasco, T.; Rius, J.; Jordá, J. L.; Navarro, M. T.; Rey, F.; Corma, A., Preferential Location of Ge Atoms in Polymorph C of Beta Zeolite (Itq-17) and Their Structure-Directing Effect: A Computational, Xrd, and Nmr Spectroscopic Study. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 4722-4726.
81. Burton, A. W.; Zones, S. I.; Elomari, S., The Chemistry of Phase Selectivity in the Synthesis of High-Silica Zeolites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2005**, *10*, 211-219.
82. Zones, S. I.; Hwang, S.-J.; Elomari, S.; Ogino, I.; Davis, M. E.; Burton, A. W., The Fluoride-Based Route to All-Silica Molecular Sieves; a Strategy for Synthesis of New Materials Based Upon Close-Packing of Guest-Host Products. *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 267-282.
83. Camblor, M. A.; Barrett, P. A.; Díaz-Cabañas, M. a.-J.; Villaescusa, L. A.; Puche, M.; Boix, T.; Pérez, E.; Koller, H., High Silica Zeolites with Three-Dimensional Systems of Large Pore Channels. *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *48*, 11-22.
84. Koller, H.; Wölker, A.; Villaescusa, L. A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Valencia, S.; Camblor, M. A., Five-Coordinate Silicon in High-Silica Zeolites. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3368-3376.
85. Lemishko, T.; Simancas, J.; Hernández-Rodríguez, M.; Jiménez-Ruiz, M.; Sastre, G.; Rey, F., An Ins Study of Entrapped Organic Cations within the Micropores of Zeolite Rth. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 17244-17252.
86. Fyfe, C. A.; Brouwer, D. H.; Lewis, A. R.; Chézeau, J.-M., Location of the Fluoride Ion in Tetrapropylammonium Fluoride Silicalite-1 Determined by  $1\text{h}/19\text{f}/29\text{si}$  Triple Resonance Cp, Redor, and Tedor Nmr Experiments. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6882-6891.
87. Fyfe, C. A.; Brouwer, D. H.; Lewis, A. R.; Villaescusa, L. A.; Morris, R. E., Combined Solid State Nmr and X-Ray Diffraction Investigation of the Local Structure of the Five-Coordinate Silicon in Fluoride-Containing as-Synthesized Stf Zeolite. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 7770-7778.
88. Fyfe, C. A.; Lewis, A. R.; Chézeau, J. M.; Grondey, H.,  $19\text{f}/29\text{si}$  Distance Determinations in Fluoride-Containing Octadecasil from Solid-State Nmr Measurements. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 12210-12222.
89. Berkson, Z. J., et al., Preferential Siting of Aluminum Heteroatoms in the Zeolite Catalyst Al-Ssz-70. *Angewandte Chemie*, *0*.
90. Zones, S. I.; Darton, R. J.; Morris, R.; Hwang, S.-J., Studies on the Role of Fluoride Ion Vs Reaction Concentration in Zeolite Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 652-661.
91. Brace, S. L.; Wormald, P.; Darton, R. J., The Effect of Structure Directing Agents on the Ordering of Fluoride Ions in Pure Silica Mfi Zeolites. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 11950-11953.
92. Barrer, R. M.; Denny, P. J., 201. Hydrothermal Chemistry of the Silicates. Part Ix. Nitrogenous Aluminosilicates. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1961**, 971-982.
93. Gies, H.; Marker, B., The Structure-Controlling Role of Organic Templates for the Synthesis of Porosils in the Systems  $\text{SiO}_2/\text{Template}/\text{H}_2\text{O}$ . *Zeolites* **1992**, *12*, 42-49.

94. Lobo, R. F.; Zones, S. I.; Davis, M. E., Structure-Direction in Zeolite Synthesis. *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry* **1995**, *21*, 47-78.
95. Rey, F.; Simancas, J., Beyond Nitrogen Osdas. In *Insights into the Chemistry of Organic Structure-Directing Agents in the Synthesis of Zeolitic Materials*, Gómez-Hortigüela, L., Ed. Springer International Publishing: Cham, 2018; pp 103-138.
96. Li, K.; Valla, J.; Garcia-Martinez, J., Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 46-66.
97. Camblor, M. Á.; Gómez-Hortigüela Sainz, L., Introduction to the Zeolite Structure-Directing Phenomenon by Organic Species: General Aspects. Springer Nature: 2017.
98. Cooper, E. R.; Andrews, C. D.; Wheatley, P. S.; Webb, P. B.; Wormald, P.; Morris, R. E., Ionic Liquids and Eutectic Mixtures as Solvent and Template in Synthesis of Zeolite Analogues. *Nature* **2004**, *430*, 1012-1016.
99. Corma, A.; Rey, F.; Rius, J.; Sabater, M. J.; Valencia, S., Supramolecular Self-Assembled Molecules as Organic Directing Agent for Synthesis of Zeolites. *Nature* **2004**, *431*, 287-290.
100. Corma, A.; Fornes, V.; Pergher, S.; Maesen, T. L.; Buglass, J., Delaminated Zeolite Precursors as Selective Acidic Catalysts. *Nature* **1998**, *396*, 353-356.
101. Corma, A.; Diaz, U.; Domine, M. E.; Fornés, V., Alitq-6 and Tiitq-6: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 1499-1501.
102. Choi, M.; Na, K.; Kim, J.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Ryoo, R., Stable Single-Unit-Cell Nanosheets of Zeolite Mfi as Active and Long-Lived Catalysts. *Nature* **2009**, *461*, 246-249.
103. Willhammar, T.; Sun, J.; Wan, W.; Oleynikov, P.; Zhang, D.; Zou, X.; Moliner, M.; Gonzalez, J.; Martínez, C.; Rey, F., Structure and Catalytic Properties of the Most Complex Intergrown Zeolite Itq-39 Determined by Electron Crystallography. *Nature chemistry* **2012**, *4*, 188-194.
104. Martínez-Franco, R.; Moliner, M.; Yun, Y.; Sun, J.; Wan, W.; Zou, X.; Corma, A., Synthesis of an Extra-Large Molecular Sieve Using Proton Sponges as Organic Structure-Directing Agents. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2013**, *110*, 3749-3754.
105. Gallego, E. M.; Portilla, M. T.; Paris, C.; León-Escamilla, A.; Boronat, M.; Moliner, M.; Corma, A., "Ab Initio" Synthesis of Zeolites for Preestablished Catalytic Reactions. *Science* **2017**, *355*, 1051-1054.
106. Dorset, D. L.; Kennedy, G. J.; Strohmaier, K. G.; Diaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; Corma, A., P-Derived Organic Cations as Structure-Directing Agents: Synthesis of a High-Silica Zeolite (Itq-27) with a Two-Dimensional 12-Ring Channel System. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 8862-8867.
107. Corma, A.; Diaz-Cabanás, M. J.; Jorda, J. L.; Rey, F.; Sastre, G.; Strohmaier, K. G., A Zeolitic Structure (Itq-34) with Connected 9- and 10-Ring Channels Obtained with Phosphonium Cations as Structure Directing Agents. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16482-16483.
108. Simancas, R.; Dari, D.; Velamazán, N.; Navarro, M. T.; Cantín, A.; Jordá, J. L.; Sastre, G.; Corma, A.; Rey, F., Modular Organic Structure-Directing Agents for the Synthesis of Zeolites. *Science* **2010**, *330*, 1219.
109. Hernández-Rodríguez, M.; Jordá, J. L.; Rey, F.; Corma, A., Synthesis and Structure Determination of a New Microporous Zeolite with Large Cavities Connected by Small Pores. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 13232-13235.
110. Simancas, R.; Jordá, J. L.; Rey, F.; Corma, A.; Cantín, A.; Peral, I.; Popescu, C., A New Microporous Zeolitic Silicoborate (Itq-52) with Interconnected Small and Medium Pores. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 3342-3345.

111. Yun, Y.; Hernández, M.; Wan, W.; Zou, X.; Jordá, J. L.; Cantín, A.; Rey, F.; Corma, A., The First Zeolite with a Tri-Directional Extra-Large 14-Ring Pore System Derived Using a Phosphonium-Based Organic Molecule. *Chemical Communications* **2015**, *51*, 7602-7605.
112. Maruo, T.; Yamanaka, N.; Tsunoji, N.; Sadakane, M.; Sano, T., Facile Synthesis of Aei Zeolites by Hydrothermal Conversion of Fau Zeolites in the Presence of Tetraethylphosphonium Cations. *Chemistry Letters* **2014**, *43*, 302-304.
113. Sonoda, T.; Maruo, T.; Yamasaki, Y.; Tsunoji, N.; Takamitsu, Y.; Sadakane, M.; Sano, T., Synthesis of High-Silica Aei Zeolites with Enhanced Thermal Stability by Hydrothermal Conversion of Fau Zeolites, and Their Activity in the Selective Catalytic Reduction of Nox with Nh<sub>3</sub>. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 857-865.
114. Kakiuchi, Y.; Yamasaki, Y.; Tsunoji, N.; Takamitsu, Y.; Sadakane, M.; Sano, T., One-Pot Synthesis of Phosphorus-Modified Aei Zeolites Derived by the Dual-Template Method as a Durable Catalyst with Enhanced Thermal/Hydrothermal Stability for Selective Catalytic Reduction of No<sub>x</sub> by Nh<sub>3</sub>. *Chemistry Letters* **2016**, *45*, 122-124.
115. Yamasaki, Y.; Tsunoji, N.; Takamitsu, Y.; Sadakane, M.; Sano, T., Synthesis of Phosphorus-Modified Small-Pore Zeolites Utilizing Tetraalkyl Phosphonium Cations as Both Structure-Directing and Phosphorous Modification Agents. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *223*, 129-139.
116. Mitani, E.; Yamasaki, Y.; Tsunoji, N.; Sadakane, M.; Sano, T., Synthesis of Phosphorus-Modified Afx Zeolite Using a Dual-Template Method with Tetraethylphosphonium Hydroxide as Phosphorus Modification Agent. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *267*, 192-197.
117. Kakiuchi, Y.; Tanigawa, T.; Tsunoji, N.; Takamitsu, Y.; Sadakane, M.; Sano, T., Phosphorus Modified Small-Pore Zeolites and Their Catalytic Performances in Ethanol Conversion and Nh<sub>3</sub>-Scr Reactions. *Applied Catalysis A: General* **2019**, *575*, 204-213.
118. 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. *Journal of Catalysis* **2004**, *228*, 234-242.
119. Xue, N.; Chen, X.; Nie, L.; Guo, X.; Ding, W.; Chen, Y.; Gu, M.; Xie, Z., Understanding the Enhancement of Catalytic Performance for Olefin Cracking: Hydrothermally Stable Acids in P/Hzsm-5. *Journal of Catalysis* **2007**, *248*, 20-28.
120. Jang, H.-G.; Min, H.-K.; Hong, S. B.; Seo, G., Tetramethylbenzenium Radical Cations as Major Active Intermediates of Methanol-to-Olefin Conversions over Phosphorous-Modified Hzsm-5 Zeolites. *Journal of Catalysis* **2013**, *299*, 240-248.
121. Losch, P.; Laugel, G.; Martinez-Espin, J. S.; Chavan, S.; Olsbye, U.; Louis, B., Phosphorous Modified Zsm-5 Zeolites: Impact on Methanol Conversion into Olefins. *Topics in Catalysis* **2015**, *58*, 826-832.
122. Jian Ding, T. X., Haihong Wu, Mingyuan He, One-Step Post-Synthesis Treatment for Preparing Hydrothermally Stable Hierarchically Porous Zsm-5. *Chinese Journal of Catalysis* **2017**, *38*, 48-57.
123. Manrique, C.; Guzmán, A.; Solano, R.; Echavarría, A., Phosphorous-Modified Beta Zeolite and Its Performance in Vacuum Gas Oil Hydrocracking Activity. *Energy & Fuels* **2019**, *33*, 3483-3491.
124. 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. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *314*, 160-171.
125. Corma, A.; Fornes, V.; Kolodziejski, W.; Martineztriguero, L. J., Orthophosphoric Acid Interactions with Ultrastable Zeolite-Y: Infrared and Nmr Studies. *Journal of Catalysis* **1994**, *145*, 27-36.

126. Védrine, J. C.; Auroux, A.; Dejaifve, P.; Ducarme, V.; Hoser, H.; Zhou, S., Catalytic and Physical Properties of Phosphorus-Modified Zsm-5 Zeolite. *Journal of Catalysis* **1982**, *73*, 147-160.
127. Lischke, G.; Eckelt, R.; Jerschewitz, H. G.; Parlitz, B.; Schreier, E.; Storek, W.; Zibrowius, B.; Öhlmann, G., Spectroscopic and Physicochemical Characterization of P-Modified H-Zsm-5. *Journal of Catalysis* **1991**, *132*, 229-243.
128. Zhao, G.; Teng, J.; Xie, Z.; Jin, W.; Yang, W.; Chen, Q.; Tang, Y., Effect of Phosphorus on HZSM-5 Catalyst for C4-Olefin Cracking Reactions to Produce Propylene. *Journal of Catalysis* **2007**, *248*, 29-37.
129. Lee, Y.-J.; Kim, J. M.; Bae, J. W.; Shin, C.-H.; Jun, K.-W., Phosphorus Induced Hydrothermal Stability and Enhanced Catalytic Activity of Zsm-5 in Methanol to DME Conversion. *Fuel* **2009**, *88*, 1915-1921.
130. 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. *Catalysis Communications* **2009**, *10*, 1506-1509.
131. Xue, N.; Olindo, R.; Lercher, J. A., Impact of Forming and Modification with Phosphoric Acid on the Acid Sites of HZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 15763-15770.
132. Göhlich, M.; Reschetilowski, W.; Paasch, S., Spectroscopic Study of Phosphorus Modified H-Zsm-5. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *142*, 178-183.
133. Takahashi, A.; Xia, W.; Nakamura, I.; Shimada, H.; Fujitani, T., Effects of Added Phosphorus on Conversion of Ethanol to Propylene over Zsm-5 Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *423-424*, 162-167.
134. Epelde, E.; Santos, J. I.; Florian, P.; Aguayo, A. T.; Gayubo, A. G.; Bilbao, J.; Castaño, P., Controlling Coke Deactivation and Cracking Selectivity of MFI Zeolite by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or KOH Modification. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *505*, 105-115.
135. Lv, J.; Hua, Z.; Ge, T.; Zhou, J.; Zhou, J.; Liu, Z.; Guo, H.; Shi, J., Phosphorus Modified Hierarchically Structured Zsm-5 Zeolites for Enhanced Hydrothermal Stability and Intensified Propylene Production from 1-Butene Cracking. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *247*, 31-37.
136. Corma, A.; Martínez, A., Zeolites and Zeotypes as Catalysts. *Advanced Materials* **1995**, *7*, 137-144.
137. Simancas, J.; Simancas, R.; Bereciartua, P. J.; Jorda, J. L.; Rey, F.; Corma, A.; Nicolopoulos, S.; Pratim Das, P.; Gemmi, M.; Mugnaioli, E., Ultrafast Electron Diffraction Tomography for Structure Determination of the New Zeolite Itq-58. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 10116-10119.
138. Thomas, J. M.; Klinowski, J.; Ramdas, S.; Hunter, B. K.; Tennakoon, D. T. B., The Evaluation of Non-Equivalent Tetrahedral Sites from <sup>29</sup>Si NMR Chemical Shifts in Zeolites and Related Aluminosilicates. *Chemical Physics Letters* **1983**, *102*, 158-162.
139. Agostini, G.; Lamberti, C.; Palin, L.; Milanesio, M.; Danilina, N.; Xu, B.; Janousch, M.; van Bokhoven, J. A., In Situ XAS and XRPD Parametric Rietveld Refinement to Understand Dealumination of Y Zeolite Catalyst. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 667-678.
140. Ong, L. H.; Dömök, M.; Olindo, R.; van Veen, A. C.; Lercher, J. A., Dealumination of HZSM-5 via Steam-Treatment. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *164*, 9-20.
141. Louwen, J. N.; Simko, S.; Stanciakova, K.; Buló, R. E.; Weckhuysen, B. M.; Vogt, E. T. C., Role of Rare Earth Ions in the Prevention of Dealumination of Zeolite Y for Fluid Cracking Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 4626-4636.
142. Sun, J.; Fang, H.; Ravikovitch, P. I.; Sholl, D. S., Understanding Dealumination Mechanisms in Protonic and Cationic Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 668-676.

143. Zhao, H.; Zhao, Y.; Liu, M.; Li, X.; Ma, Y.; Yong, X.; Chen, H.; Li, Y., Phosphorus Modification to Improve the Hydrothermal Stability of a Cu-Ssz-13 Catalyst for Selective Reduction of Nox with  $\text{NH}_3$ . *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *252*, 230-239.
144. Zhao, Y.; Liu, J.; Xiong, G.; Guo, H., Enhancing Hydrothermal Stability of Nano-Sized Hzm-5 Zeolite by Phosphorus Modification for Olefin Catalytic Cracking of Full-Range Fcc Gasoline. *Chinese Journal of Catalysis* **2017**, *38*, 138-145.
145. Lisboa, O.; Sánchez, M.; Ruetter, F., Modeling Extra Framework Aluminum (Efal) Formation in the Zeolite Zsm-5 Using Parametric Quantum and Dft Methods. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *294*, 93-101.
146. Silaghi, M.-C.; Chizallet, C.; Sauer, J.; Raybaud, P., Dealumination Mechanisms of Zeolites and Extra-Framework Aluminum Confinement. *Journal of Catalysis* **2016**, *339*, 242-255.
147. Corma, A.; Fornes, V.; Rey, F., Extraction of Extra-Framework Aluminium in Ultrastable Y Zeolites by  $(\text{NH}_4)^+$  Treatments: I. Physicochemical Characterization. *Applied Catalysis* **1990**, *59*, 267-274.
148. Maier, S. M.; Jentys, A.; Lercher, J. A., Steaming of Zeolite Bea and Its Effect on Acidity: A Comparative Nmr and Ir Spectroscopic Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 8005-8013.
149. Vjunov, A.; Fulton, J. L.; Huthwelker, T.; Pin, S.; Mei, D.; Schenter, G. K.; Govind, N.; Camaioni, D. M.; Hu, J. Z.; Lercher, J. A., Quantitatively Probing the Al Distribution in Zeolites. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 8296-8306.
150. Hu, J. Z.; Wan, C.; Vjunov, A.; Wang, M.; Zhao, Z.; Hu, M. Y.; Camaioni, D. M.; Lercher, J. A.,  $^{27}\text{Al}$  Mas Nmr Studies of Hbea Zeolite at Low to High Magnetic Fields. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 12849-12854.
151. Li, S.; Zheng, A.; Su, Y.; Zhang, H.; Chen, L.; Yang, J.; Ye, C.; Deng, F., Brønsted/Lewis Acid Synergy in Dealuminated Hy Zeolite: A Combined Solid-State Nmr and Theoretical Calculation Study. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 11161-11171.
152. Karwacki, L.; de Winter, D. A. M.; Aramburo, L. R.; Lebbink, M. N.; Post, J. A.; Drury, M. R.; Weckhuysen, B. M., Architecture-Dependent Distribution of Mesopores in Steamed Zeolite Crystals as Visualized by Fib-Sem Tomography. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 1294-1298.
153. Simon-Masseron, A.; Marques, J.; Lopes, J. M.; Ribeiro, F. R.; Gener, I.; Guisnet, M., Influence of the Si/Al Ratio and Crystal Size on the Acidity and Activity of Hbea Zeolites. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *316*, 75-82.
154. Carrott, M. R.; Russo, P.; Carvalhal, C.; Carrott, P.; Marques, J.; Lopes, J.; Gener, I.; Guisnet, M.; Ribeiro, F. R., Adsorption of N-Pentane and Iso-Octane for the Evaluation of the Porosity of Dealuminated Bea Zeolites. *Microporous and mesoporous materials* **2005**, *81*, 259-267.
155. Silaghi, M.-C.; Chizallet, C.; Petrakovski, E.; Kerber, T.; Sauer, J.; Raybaud, P., Regioselectivity of Al-O Bond Hydrolysis During Zeolites Dealumination Unified by Brønsted-Evans-Polanyi Relationship. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 11-15.
156. Chen, N. Y.; Kaeding, W. W.; Dwyer, F. G., Para-Directed Aromatic Reactions over Shape-Selective Molecular Sieve Zeolite Catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 6783-6784.
157. Keil, F. J., Methanol-to-Hydrocarbons: Process Technology. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *29*, 49-66.
158. Wang, C.; Xu, J.; Deng, F., Mechanism of Methanol-to-Hydrocarbon Reaction over Zeolites: A Solid-State Nmr Perspective. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 965-980.

159. Kang, J. H.; Alshafei, F. H.; Zones, S. I.; Davis, M. E., Cage-Defining Ring: A Molecular Sieve Structural Indicator for Light Olefin Product Distribution from the Methanol-to-Olefins Reaction. *ACS Catalysis* **2019**, *9*, 6012-6019.
160. Ferri, P.; Li, C.; Millán, R.; Martínez-Triguero, J.; Moliner, M.; Boronat, M.; Corma, A., Impact of Zeolite Framework Composition and Flexibility on Methanol-to-Olefins Selectivity: Confinement or Diffusion? *Angewandte Chemie International Edition*, *n/a*.
161. Ferri, P.; Li, C.; Paris, C.; Vidal-Moya, A.; Moliner, M.; Boronat, M.; Corma, A., Chemical and Structural Parameter Connecting Cavity Architecture, Confined Hydrocarbon Pool Species, and Mto Product Selectivity in Small-Pore Cage-Based Zeolites. *ACS Catalysis* **2019**, *9*, 11542-11551.
162. Zhang, R.; Liu, N.; Lei, Z.; Chen, B., Selective Transformation of Various Nitrogen-Containing Exhaust Gases toward N<sub>2</sub> over Zeolite Catalysts. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 3658-3721.
163. Lambert, C. K., Perspective on Scr Nox Control for Diesel Vehicles. *Reaction Chemistry & Engineering* **2019**, *4*, 969-974.
164. Han, L.; Cai, S.; Gao, M.; Hasegawa, J.-y.; Wang, P.; Zhang, J.; Shi, L.; Zhang, D., Selective Catalytic Reduction of Nox with Nh<sub>3</sub> by Using Novel Catalysts: State of the Art and Future Prospects. *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 10916-10976.
165. Ghosh, R. S.; Le, T. T.; Terlier, T.; Rimer, J. D.; Harold, M. P.; Wang, D., Enhanced Selective Oxidation of Ammonia in a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Cu/Zsm-5 Core-Shell Catalyst. *ACS Catalysis* **2020**, *10*, 3604-3617.
166. Dann, E. K., et al., Structural Selectivity of Supported Pd Nanoparticles for Catalytic Nh<sub>3</sub> Oxidation Resolved Using Combined Operando Spectroscopy. *Nature Catalysis* **2019**, *2*, 157-163.
167. Hinokuma, S.; Kiritoshi, S.; Kawabata, Y.; Araki, K.; Matsuki, S.; Sato, T.; Machida, M., Catalytic Ammonia Combustion Properties and Operando Characterization of Copper Oxides Supported on Aluminum Silicates and Silicon Oxides. *Journal of Catalysis* **2018**, *361*, 267-277.
168. Wang, F.; Ma, J.; He, G.; Chen, M.; Zhang, C.; He, H., Nanosize Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for the Selective Catalytic Oxidation of Ammonia. *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 2670-2682.
169. Wang, F.; He, G.; Zhang, B.; Chen, M.; Chen, X.; Zhang, C.; He, H., Insights into the Activation Effect of H<sub>2</sub> Pretreatment on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for the Selective Oxidation of Ammonia. *ACS Catalysis* **2019**, *9*, 1437-1445.
170. Gang, L.; Anderson, B. G.; van Grondelle, J.; van Santen, R. A., Low Temperature Selective Oxidation of Ammonia to Nitrogen on Silver-Based Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *40*, 101-110.
171. Zhang, L.; Zhang, C.; He, H., The Role of Silver Species on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for the Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen. *Journal of Catalysis* **2009**, *261*, 101-109.
172. Zhang, L.; He, H., Mechanism of Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis* **2009**, *268*, 18-25.
173. Deng, H.; Yu, Y.; He, H., Water Effect on Preparation of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Reduction of Nox by Ethanol. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 24294-24301.
174. Kyriienko, P. I., Selective Catalytic Reduction of Nox with Ethanol and Other C<sub>1</sub>-4 Oxygenates over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: A Review. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **2019**.
175. Altantzis, T.; Coutino-Gonzalez, E.; Baekelant, W.; Martinez, G. T.; Abakumov, A. M.; Tendeloo, G. V.; Roeyfaers, M. B. J.; Bals, S.; Hofkens, J., Direct Observation of Luminescent Silver Clusters Confined in Faujasite Zeolites. *ACS Nano* **2016**, *10*, 7604-7611.

176. Coutiño-Gonzalez, E.; Baekelant, W.; Steele, J. A.; Kim, C. W.; Roeffaers, M. B. J.; Hofkens, J., Silver Clusters in Zeolites: From Self-Assembly to Ground-Breaking Luminescent Properties. *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50*, 2353-2361.
177. Cerrillo, J. L.; Palomares, A. E.; Rey, F.; Valencia, S.; Pérez-Gago, M. B.; Villamón, D.; Palou, L., Functional Ag-Exchanged Zeolites as Biocide Agents. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 4676-4682.
178. Shimizu, K.; Sawabe, K.; Satsuma, A., Unique Catalytic Features of Ag Nanoclusters for Selective Nox Reduction and Green Chemical Reactions. *Catalysis Science & Technology* **2011**, *1*, 331-341.
179. Yang, H.; Ma, C.; Zhang, X.; Li, Y.; Cheng, J.; Hao, Z., Understanding the Active Sites of Ag/Zeolites and Deactivation Mechanism of Ethylene Catalytic Oxidation at Room Temperature. *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 1248-1258.
180. Ono, Y.; Baba, T., Unique Properties of Silver Cations in Solid-Acid Catalysis by Zeolites and Heteropolyacids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 15637-15654.
181. Bartolomeu, R.; Azambre, B.; Westermann, A.; Fernandes, A.; Bértolo, R.; Hamoud, H. I.; Henriques, C.; Da Costa, P.; Ribeiro, F., Investigation of the Nature of Silver Species on Different Ag-Containing Nox Reduction Catalysts: On the Effect of the Support. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *150-151*, 204-217.
182. Bartolomeu, R.; Mendes, A. N.; Fernandes, A.; Henriques, C.; da Costa, P.; Ribeiro, M. F., Nox Scr with Decane Using Ag-Mfi Catalysts: On the Effect of Silver Content and Co-Cation Presence. *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6*, 3038-3048.
183. Mathisen, K.; Nilsen, M. H.; Nordhei, C.; Nicholson, D. G., Irreversible Silver(I) Interconversion in Ag:Zsm-5 and Ag:Sapo-5 by Propene and Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 171-184.
184. Shimizu, K.-i.; Sugino, K.; Kato, K.; Yokota, S.; Okumura, K.; Satsuma, A., Reaction Mechanism of H<sub>2</sub>-Promoted Selective Catalytic Reduction of No with C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> over Ag-Mfi Zeolite. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 6481-6487.
185. Góra-Marek, K.; Tarach, K. A.; Piwowarska, Z.; łaniecki, M.; Chmielarz, L., Ag-Loaded Zeolites Y and Usy as Catalysts for Selective Ammonia Oxidation. *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6*, 1651-1660.
186. Qu, Z.; Wang, H.; Wang, S.; Cheng, H.; Qin, Y.; Wang, Z., Role of the Support on the Behavior of Ag-Based Catalysts for Nh<sub>3</sub> Selective Catalytic Oxidation (Nh<sub>3</sub>-Sco). *Applied Surface Science* **2014**, *316*, 373-379.
187. Popovych, N.; Kyriienko, P.; Soloviev, S.; Baran, R.; Millot, Y.; Dzwigaj, S., Identification of the Silver State in the Framework of Ag-Containing Zeolite by Xrd, Ftir, Photoluminescence, 109ag Nmr, Epr, Dr Uv-Vis, Tem and Xps Investigations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 29458-29465.



## CAPITULO 2.

### OBJETIVOS



Los objetivos de la presente tesis doctoral cubren distintos aspectos de la síntesis y modificación de zeolitas y sus aplicaciones en catálisis, y son los siguientes:

1. Profundizar en la influencia del agente director de estructura (ADE) y otras variables de síntesis en las propiedades estructurales locales, la interacción del ADE con la red inorgánica, la localización del F, la distribución de aluminio y la formación de defectos en la red de zeolitas.
  - 1.1. Propiedades estructurales de la zeolita tipo RTH pura sílice utilizando ADEs tipo alquilfosfonio variando las condiciones de síntesis (tiempo de cristalización, temperatura...).
  - 1.2. Propiedades estructurales de la zeolita MFI pura sílice sintetizada utilizando ADEs de diferentes características (alquilamonios y alquilfosfonio, simétricos y asimétricos y con diferente tamaño).
  - 1.3. Influencia del ADE (alquilamonios y alquilfosfonio simétricos o asimétricos) en la distribución de los átomos de Al en la estructura zeolítica tipo MFI.
2. Estabilización del aluminio de red de las zeolitas tipo MFI y RTH incorporando el fósforo durante la síntesis utilizando ADEs tipo alquilfosfonios.
  - 2.1 Control de la cantidad de P en la zeolita utilizando metodología *dual-template* con ADEs tipo alquilfosfonio y alquilamonio. Efecto de la relación P/Al en la estabilidad del aluminio de red y en las propiedades texturales y ácidas de las zeolitas MFI y RTH.
  - 2.2 Identificación de las especies de P, de Al e interacciones P-Al formadas en las zeolitas MFI y RTH modificadas con fósforo y sometidas a diferentes tratamientos.

- 3 Modificación con Ag de la zeolita tipo FAU y estudio de sus propiedades en la reacción de oxidación catalítica selectiva de  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_3\text{-SCO}$ ).
  - 3.1 Influencia de la naturaleza y composición química del soporte (zeolita FAU) y el tratamiento de activación en las especies de Ag formadas.
  - 3.2 Identificación de las especies activas de Ag en la reacción de  $\text{NH}_3\text{-SCO}$ .
  - 3.3 Influencia del contenido en plata y la composición química de la zeolita Y en las propiedades catalíticas en la reacción de  $\text{NH}_3\text{-SCO}$ .

Para llevar a cabo los objetivos propuestos, las zeolitas se caracterizaron exhaustivamente por diferentes técnicas de caracterización pero especialmente por de RMN en estado sólido utilizando una gran variedad de secuencias de pulso.

## CAPITULO 3.

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



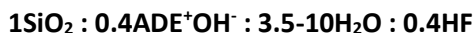
En el presente capítulo se van a describir los procedimientos de síntesis de las zeolitas RTH y MFI tanto en su forma pura sílice como en la forma de aluminosilicato, así como los tratamientos post-síntesis. Igualmente se incluyen los métodos de preparación de las diferentes Ag-Zeolitas estudiadas en el **Capítulo 7** y los protocolos utilizados para los test catalíticos tanto utilizando las zeolitas modificadas con P y las Ag-Zeolitas en las reacciones de metanol a olefinas y oxidación catalítica selectiva de NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-SCO) respectivamente.

Finalmente, se incluye una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizadas en la presente tesis doctoral con especial hincapié en la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de sólidos que ha sido la técnica que se ha utilizado principalmente para la caracterización de los diferentes materiales.

### 3.1 Síntesis de zeolitas pura sílice y aluminosilicato.

#### 3.1.1 Síntesis de la zeolita RTH

La composición de los geles empleados en la síntesis de las zeolitas tipo RTH pura sílice fue:



y los ADEs utilizados han sido: 1) Tri-isopropilmetilfosfonio (**P**), 2) Tetraisopropilfosfonio (**P<sub>sp</sub>**), 3) Tris(dimetilamino)metilfosfonio (**PN**) y 4) N,N-di-etil-N,N-di-isopropilamonio (**N**), entre paréntesis se indica la notación abreviada. Los ADEs no comerciales, fueron sintetizados en el laboratorio de acuerdo a los procedimientos descritos en la siguiente tesis doctoral.<sup>1</sup>

La síntesis de las zeolitas RTH con Al se ha llevado a cabo utilizando la metodología *dual-template*, utilizando los ADEs **P** y **N**, con el objetivo de controlar la relación P/Al en el material final. La composición química de los geles de síntesis fue:



La síntesis de las zeolitas se llevó a cabo poniendo en agitación una disolución de tetraetilortosilicato (99% TEOS, Aldrich) como precursor de SiO<sub>2</sub>, una disolución acuosa conteniendo el ADE y la cantidad deseada de Al(OH)<sub>3</sub> (99%, Wako) para la zeolita tipo aluminosilicato. Una vez finalizada la hidrólisis completa del TEOS se adiciona la cantidad deseada de HF (48%, Aldrich) y se homogeniza el gel resultante. A continuación, se transfiere el gel de síntesis a los recipientes de teflón (35mL) que a su vez se introducen en los autoclaves de acero para poder ser introducidos en las estufas con agitación el tiempo requerido para la síntesis a la presión autógena del sistema. Una vez se ha cumplido el tiempo de síntesis, los sólidos resultantes se filtran y se lavan con abundante agua caliente y se secan en estufa a 100°C durante toda la noche.

Las condiciones de la síntesis de las zeolitas RTH en su forma pura sílice y aluminosilicato se resumen en la **Tabla 3. 1**:

**Tabla 3. 1.** Condiciones de síntesis empleadas para la síntesis de la zeolita RTH en su forma pura sílice y aluminosilicato.

Tipo de Zeolita	Muestra	ADE	Temperatura (°C)	Tiempo (d)	
SiO <sub>2</sub> -RTH*	P-RTH <sub>135,1</sub>	iPr <sub>3</sub> MeP <sup>+</sup>	135	6	
	P-RTH <sub>150,2</sub>		150	16	
	P-RTH <sub>175,2</sub>		175	19	
	P-RTH <sub>175,4</sub>		175	28	
	P <sub>sp</sub> -RTH	iPr <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	150	12	
	PN-RTH <sub>135</sub>	i(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> MeP <sup>+</sup>	135	14	
	PN-RTH <sub>150</sub>		150	14	
	N-RTH		iPr <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	135	6
	P-RTH <sub>3d</sub>	iPr <sub>3</sub> MeP <sup>+</sup>	175		3
	P-RTH <sub>9d</sub>			9	
	P-RTH <sub>13d</sub>			13	
	P-RTH <sub>19d</sub>			19	
	N-RTH			iPr <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	14
Al-RTH	0.5P-RTH	iPr <sub>3</sub> MeP <sup>+</sup> +	175	9	
	0.75P-RTH	iPr <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> N <sup>+</sup>		8	
	P-RTH	iPr <sub>3</sub> MeP <sup>+</sup>		6	
	P-RTH <sub>30</sub>	iPr <sub>3</sub> MeP <sup>+</sup>		6	

\* En la primera serie de zeolitas pura sílice los subíndices indican la temperatura y tiempo de síntesis (semanas) y en la segunda serie indican el tiempo de síntesis (días).



3.1.2 Síntesis de la zeolita MFI

El procedimiento de síntesis utilizado fue similar al descrito en el **Apartado 3.1.1** para la zeolita RTH. La composición química de los geles utilizados en las síntesis de los materiales pura sílice fue:



y los diferentes ADEs utilizados en la síntesis de los materiales zeolíticos fueron el tetraetilamonio (TEA) y tetraetilfosfonio (TEP); tetrapropilamonio (TPA) y fosfonio (TPP); tetrabutilamonio (TBA) y fosfonio (TBP); tributil(metil)amonio (TMBA) y fosfonio (TBMP) y por último, se han utilizado también dos cationes tipo *diquats* 1,6-bis(tributilfosfonio)-hexano (BPPB) y 1,6-bis(trietilfosfonio)-hexano (EPPE). La zeolita **TEP-MFI<sub>OH</sub>** es la única sintetizada en medio OH<sup>-</sup> a partir de un gel con la misma composición sin la adición de HF. Los tiempos de síntesis de las zeolitas variaron entre 5 y 30 días.

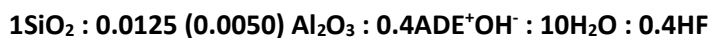
El resumen de las condiciones de síntesis empleadas para la síntesis de las diferentes zeolitas silicalita-1 se muestra en la **Tabla 3. 2**. La nomenclatura utilizada tiene el siguiente estilo **ADE-MFI<sub>XX</sub>**, dónde el ADE indica el catión empleado en la síntesis y los subíndices XX hacen referencia a la relación  $\text{ADE}_p / (\text{ADE}_N + \text{ADE}_p)$  en el sólido. En el caso de utilizar la metodología *dual-template*, el ADE se identifica como TEX, TPX o TBX.

**Tabla 3. 2.** Condiciones de síntesis empleadas para la síntesis de la zeolita silicalita-1.

Muestra	ADE	Temperatura (°C)	Tiempo (d)
TEA-MFI	TEA		11
TEX-MFI <sub>26</sub>	TEA+TEP		14
TEX-MFI <sub>42</sub>		7	
TEP-MFI	TEP		3
TEP-MFI <sub>OH</sub>		175	30
TPA-MFI	TPA		12
TPX-MFI <sub>25</sub>	TPA+TPP		7
TPX-MFI <sub>45</sub>		10	
TPP-MFI	TPP		7

TBA-MFI	TBA	9
TBX-MFI <sub>33</sub>	TBA+TBP	7
TBP-MFI	TBP	5
TBMA-MFI	TBMA	10
TBMP-MFI	TBMP	7
EPPE-MFI	EPPE	14
BPPB-MFI	BPPB	12

Las zeolitas MFI tipo aluminosilicato se sintetizaron a partir de geles con la siguiente composición química:



utilizando la metodología y ADEs similares a los utilizados para las zeolitas pura sílice: TEA, TEP, TPA, TPP, TBMA y TBMP. La nomenclatura de las zeolitas es similar a las pura sílice, **ADE-MFI(XX)**, dónde XX hace referencia a la relación Si/Al. En el caso de zeolitas sintetizadas con mezcla de ADEs, el número que precede al ADE indica la relación molar  $\text{ADE}_P / (\text{ADE}_N + \text{ADE}_P)$  obtenida en el sólido final. La cantidad de precursor de Al se varió para obtener zeolitas con diferente relación Si/Al. El resumen de las zeolitas sintetizadas se muestra en **Tabla 3. 3**:

**Tabla 3. 3.** Relación de zeolitas ZSM-5 sintetizadas con los diferentes ADEs.

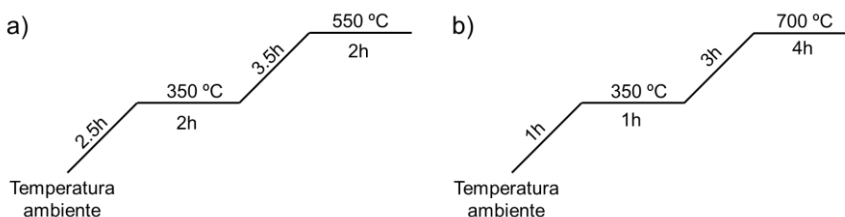
Muestra	ADE	Temperatura (°C)	Tiempo (d)
TEA-MFI(35)	TEA	175	8
TEA-MFI(90)			14
0.1TEX-MFI(34)	TEA+TEP		6
0.4TEX-MFI(31)			30
TEP-MFI(100)	TEP		7
TEP-MFI(24)			21
TPA-MFI(24)	TPA		7
TPA-MFI(110)			7
0.2TPX-MFI(28)	TPA+TPP		15
TPP-MFI(71)			25
TPP-MFI(30)	TPP	20	
TBMA-MFI(26)	TBMA	7	
TBMA-MFI(55)		7	

TBMP-MFI(27)	TBMP	7
TBMP-MFI(42)		7

### 3.1.3 Tratamientos térmicos al aire, con H<sub>2</sub> y en presencia de vapor de agua

#### 3.1.3.1 Calcinación en aire

La calcinación se llevó a cabo depositando el sólido en crisoles de alúmina que fueron introducidos en la mufla utilizando dos rampas diferentes que se muestran en la **Figura 3. 1**:

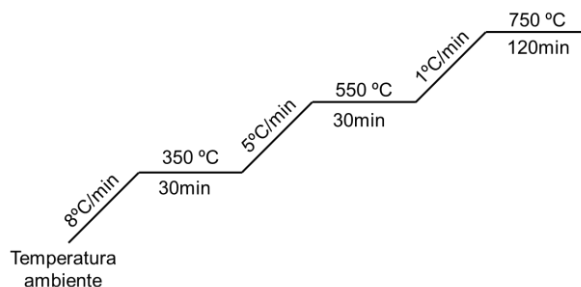


**Figura 3. 1.** Rampas de calcinación utilizadas para la calcinación de las zeolitas.

Generalmente, lo que determina la temperatura final de un programa de calcinación son los análisis por termogravimetría ya que lo que se pretende es eliminar el ADE del interior de la estructura. En la presente tesis se han establecido dos rampas de calcinación con temperaturas finales de 550°C y 700°C. La primera se utilizó para la eliminación de los ADEs basados en alquilamonios, y ambas dos para la calcinación de muestras sintetizadas con ADEs de fósforo.

#### 3.1.3.2 Tratamiento térmico en hidrógeno

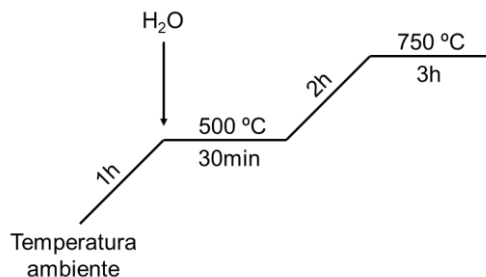
Las zeolitas se tamizaron entre 0.8 - 0.2 mm y se introdujeron en un reactor de cuarzo en un horno. El reactor se conecta a una corriente de gases con una composición de 60% H<sub>2</sub> – 40% de N<sub>2</sub>, con un flujo total de 100 mL/min. La rampa utilizada para llevar a cabo este tratamiento se muestra en la **Figura 3. 2**:



**Figura 3. 2.** Rampa térmica aplicada durante el tratamiento térmico con H<sub>2</sub>.

### 3.1.3.3 Tratamiento térmico en presencia de vapor de H<sub>2</sub>O (*steaming*)

El sólido se depositó en crisoles de alúmina que se introdujeron en una mufla adaptada para poder introducir agua a través de una bomba peristáltica. La rampa térmica utilizada durante el tratamiento y el punto dónde comienza la adición de agua se muestran en la **Figura 3. 3**:



**Figura 3. 3.** Rampa térmica empleada durante el tratamiento de *steaming*.

### 3.1.4 Lavados con acetato amónico para la eliminación de residuos de fósforo del interior de las zeolitas tipo aluminosilicato

Las zeolitas tipo RTH y MFI sintetizadas con ADEs fosforados se lavaron utilizando una disolución acuosa de acetato amónico (98%, Aldrich) 4M.

Para ello, alrededor de 250 mg de zeolita se suspendieron en 30 mL de disolución de acetato amónico manteniendo la agitación constante

y en un sistema con reflujo a 80°C durante 4 horas. Posteriormente, el sólido se filtra y lava con agua destilada y se deja secar en la estufa a 100°C.

### 3.2 Reacción de metanol a olefinas (MTO).

La reacción de MTO se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo introduciendo 50 mg de la zeolita tamizada entre 1 – 0.5 mm. Los catalizadores fueron activados a 500°C en corriente de argón antes de introducir el alimento. El metanol (MeOH for HPLC, Aldrich) se alimentó mediante una bomba perfusora (Havard Apparatus) mezclado con Ar en una cámara precalentada antes de introducirlo al reactor de lecho fijo. La reacción se llevó a cabo a 400°C con una velocidad espacial WHSV = 1h<sup>-1</sup> y una presión de metanol de 2 kPa. Los productos obtenidos fueron analizados por cromatografía de gases con un detector tipo FID (GC-2014, Shimadzu) equipado con una columna capilar HP-PLOT/Q. Las selectividades fueron calculadas en base al número de carbono.

### 3.3 Preparación de catalizadores tipo Ag-Zeolitas.

Los catalizadores basados en Ag-FAU se prepararon a partir de tres zeolitas FAU comerciales (Zeolyst): CBV100 (Si/Al=2.5; Na<sup>+</sup>/Al=1), CBV300 (Si/Al=2.5; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/Al=1) y CBV500 (Si/Al=2.5; H<sup>+</sup>/Al=1; EFAL). La zeolita **HY**<sub>5,5</sub> con menor contenido en EFAL se preparó suspendiendo 2g de zeolita CBV500 en 25 mL de una disolución acuosa de acetato amónico (98%, Aldrich) 3M y se puso la suspensión a reflujo a 75°C. Una vez alcanzada la temperatura, se adicionaron gota a gota 6.7 mL de una disolución acuosa de hexafluorosilicato amónico (98%, Aldrich) 0.4M y se subió la temperatura hasta 95°C y se dejó en agitación durante 3 horas.<sup>2</sup> A continuación, se filtró y lavó el sólido con abundante agua destilada y se secó en estufa de 100°C. Adicionalmente, a partir de la zeolita CBV100 se preparó el material **CsY**, una zeolita FAU conteniendo Cs<sup>+</sup> en lugar de Na<sup>+</sup>, para ello fueron necesarios ocho lavados sucesivos de la zeolita CBV100 con disoluciones de CsNO<sub>3</sub> (99%, Aldrich) 0.1M a reflujo de 70°C y durante 24 horas.

A partir de los cinco soportes diferentes de zeolita FAU se realizó el intercambio iónico en fase líquida con nitrato de Ag (99%, Aldrich), disolviendo la cantidad de AgNO<sub>3</sub> adecuada para conseguir la relación

Ag/Al deseada en 50 mL de agua miliQ y suspendiendo 1g de zeolita en dicha disolución. Los intercambios se realizaron a temperatura ambiente, con agitación durante 24 horas y en ausencia de luz. A continuación, los sólidos se filtraron y lavaron con abundante agua destilada y se secaron en la estufa de 100°C durante toda la noche.

En la **Tabla 3. 4** se resumen las muestras preparadas y estudiadas en el **Capítulo 7** de la presente tesis doctoral. La nomenclatura de la muestra contiene el co-cation ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  o  $\text{H}^+$ ) y la relación molar Ag/Al final del nombre, en las zeolitas ácidas se indica la zeolita que contiene EFAL y la zeolita que posee una relación Si/Al de red de 5.5 y una menor proporción de EFAL.

**Tabla 3. 4.** Relación de catalizadores preparados a partir de las zeolitas CBV comerciales.

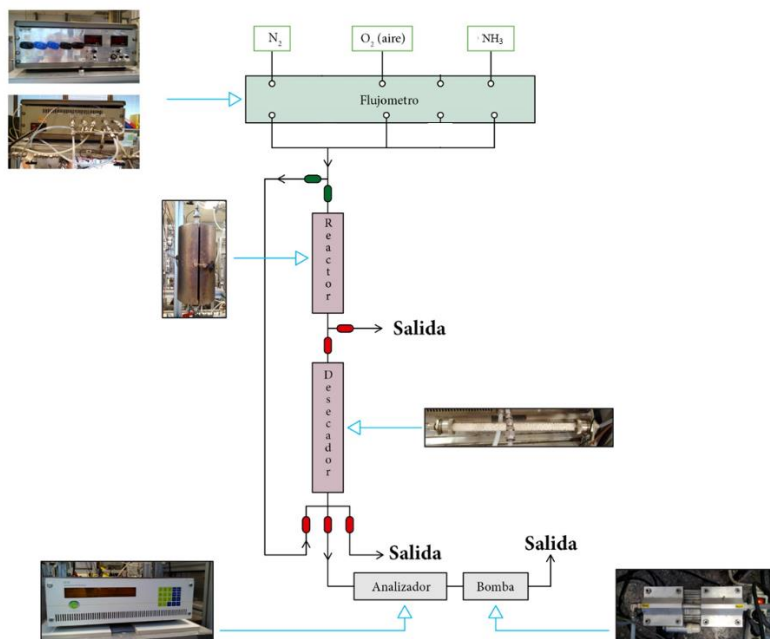
Muestra	Zeolita comercial	Ag/Al objetivo	Co-cation
AgNaY95		1.0	
AgNaY56	CBV100	0.5	$\text{Na}^+$
AgNaY30		0.3	
AgCsY75		0.8	
AgHY	CBV300	0.3	
AgHY <sub>EFAL</sub>	CBV500	0.3	$\text{H}^+$
AgHY <sub>5.5</sub>	CBV500	0.3	

### 3.3.1 Tratamientos de activación de las Ag-Zeolitas

Las Ag-zeolitas se trataron bajo atmósferas de  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  (100 mL/min) a 400°C durante 3.5 horas en un reactor de cuarzo antes de realizar el test catalítico. Para ello, una cantidad de Ag-Zeolita se introdujo en el reactor de cuarzo y se colocó en un montaje que permite la introducción de gases en continuo.

### 3.4 Reacción de oxidación catalítica selectiva de amoníaco (NH<sub>3</sub>-SCO).

Los ensayos catalíticos de la reacción de oxidación catalítica selectiva de amoníaco se realizaron en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo utilizando una mezcla de gases de la siguiente composición: 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 7 vol% O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> como gas de balance. El flujo total y la masa de catalizador utilizado fueron 800 mL/min y 0.25g respectivamente, por lo que la velocidad espacial de experimento fue 192.000 mL/h.g. El catalizador se tamizó entre 0.6 - 0.4 mm. Los gases de salida fueron analizados por tres detectores en línea para la monitorización de NH<sub>3</sub> (EMX400 Tethys Instruments, UV-Vis), N<sub>2</sub>O (4900 Servomex, IR) y NO<sub>x</sub> (42C Thermo, quimioluminiscencia). En la **Figura 3. 4** se muestra un esquema del reactor utilizado para llevar a cabo la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO.



**Figura 3. 4.** Esquema del reactor utilizado en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO. (Analizador: sólo se presenta el de NO<sub>x</sub>, pero en el sistema existen tres analizadores conectados en serie)

### 3.5 Técnicas de caracterización.

#### 3.5.1 Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

La composición química de las zeolitas se determinó utilizando la técnica de ICP-OES. En esta técnica, 40 mg de muestra se disgregan hasta nivel atómico con una disolución de ácidos ( $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HCl}$  – 1/1/3 ratio volumétrico), que se nebuliza y se expone a un plasma a alta temperatura. El plasma produce la excitación entre niveles atómicos de los elementos y la posterior relajación (emisión) al estado fundamental emite una energía cuya intensidad está relacionada con la concentración del elemento en cuestión. Los experimentos se llevaron a cabo en un espectrómetro Varian 715-ES y los análisis cuantitativos se realizaron utilizando curvas de calibrado con patrones comerciales de cada uno de los elementos a estudiar.

#### 3.5.2 Análisis Elemental (AE)

La técnica de análisis elemental permite la cuantificación de elementos más ligeros como N, C, H y S, que no son analizables mediante la técnica de ICP. En esta técnica se tratan las muestras a altas temperaturas (1100 °C) en corriente de aire se propicia la formación de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , que son separados en una columna de cromatografía y cuantificados utilizando un detector de conductividad térmica (TCD). El análisis de C, H y N se llevó a cabo en un equipo EuroEA3000 de Eurovector utilizando sufamilamida como referencia.

#### 3.5.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico consiste en registrar la pérdida de peso que sufre un material mientras se incrementa la temperatura utilizando una rampa conocida en atmósfera de aire o de  $\text{N}_2$ , generalmente. El análisis diferencial (DTGA) de la curva obtenida en el TGA permite conocer la naturaleza del proceso, es decir, si está ocurriendo un proceso exo- o endotérmico.



Los experimentos se realizaron en dos equipos: Mettler Toledo TGA/SDTA851e y Netzsch STA449 F3 Jupiter, utilizando 5 mg de muestra que se calentaba en atmósfera de aire hasta 800°C utilizando una rampa de 10°C/min.

#### 3.5.4 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es esencial para la identificación de materiales cristalinos y concretamente en la caracterización de zeolitas. El fenómeno de la difracción se da cuando la radiación incidente (Rayos X) interacciona de manera coherente con la radiación que abandona el material, de esta forma es posible determinar distancias interplanares y utilizar el patrón de difracción como la huella dactilar de un sólido cristalino. Este fenómeno se rige según la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

donde  $n$  puede ser cualquier número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes,  $d$  hace referencia a la distancia atómica interplanar y  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los Rayos X con el sólido.

Los diagramas de difracción de rayos X se han medido en un difractómetro CUBIX de PANalytical a temperatura ambiente, operando a 45 kV y 40 mA, empleando como radiación incidente la correspondiente al borde  $K_{\alpha}$  del Cu ( $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$ ,  $I_2/I_1 = 0.5$ ).

#### 3.5.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo con energía dispersiva de Rayos X (FESEM-EDX)

La morfología y el tamaño de los cristales zeolíticos se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido utilizando un equipo ZEISS Ultra-55, trabajando a 1-2 keV. La técnica consiste en iluminar la muestra con un haz de electrones y tras la interacción con la muestra se producen una serie de fenómenos (electrones secundarios, Auger, retrodispersados...) con los que se puede obtener distinta información. Los electrones secundarios son los que habitualmente se utilizan para la obtención de imágenes de alta resolución. Adicionalmente, el accesorio EDX equipado en los instrumentos FESEM permite obtener información sobre la composición química de una fracción del cristal previamente

seleccionada. Esta técnica se utilizó para medir la concentración de P en diferentes cristales zeolíticos o Ag en los catalizadores Ag-Zeolitas debido a las limitaciones que presenta la técnica de ICP-OES para cuantificar Ag. Las muestras se depositan en unos porta-muestras provistos de una cinta adhesiva de doble cara y en el caso del análisis de cuantitativo de Ag las muestras fueron recubiertas con carbono utilizando el instrumento BAL-TEC SCD005.

#### 3.5.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión se basa en hacer pasar un haz de electrones a través de la muestra para generar una imagen de contraste de lo que existe en el recorrido del haz. Las muestras fueron suspendidas en un volumen de isopropanol y sometidas a baño de ultrasonidos durante 1 minuto y una gota de dicha disolución se añadió sobre la rejilla de níquel (portamuestras del equipo). Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo JEOL-JEM-2100F que operaba a 200 kV en modo transmisión.

#### 3.5.7 Propiedades texturales: adsorción de N<sub>2</sub>

Las propiedades texturales de las zeolitas calcinadas y de los catalizadores tipo Ag-Zeolitas, principalmente área total (BET) y volumen de microporo (t-plot)<sup>3</sup>, fueron medidas en un equipo Micromeritics ASAP 2420. Previamente al experimento, las muestras fueron evacuadas a 400°C y posteriormente se llevó a cabo la adsorción de N<sub>2</sub> hasta 1 bar a 77K.

#### 3.5.8 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman permite estudiar vibraciones concretas de enlaces de diferente naturaleza, por ejemplo enlaces C-N o C-P. Los experimentos Raman se registraron a temperatura ambiente en un espectrómetro Renishaw equipado con un detector CCD. La potencia del láser se fue de 25 mW y se adquirieron 20 repeticiones por cada espectro utilizando una longitud de onda de 785 nm.

### 3.5.9 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier es una técnica muy utilizada para la caracterización de catalizadores sólidos y ampliamente empleada para el estudio de reacciones *in situ*. La espectroscopia permite la identificación de los modos de vibración de tensión y de deformación de diferentes enlaces cuya absorción de energía produce la una banda de infrarrojo observada en el espectro. Los espectros de FTIR de NH<sub>3</sub> adsorbido en las Ag-Zeolitas se registraron en la zona de 1300 a 2300 cm<sup>-1</sup> (zona donde aparecen las vibraciones de enlace de las especies derivadas del NH<sub>3</sub>) y en la zona de 2600-4000 cm<sup>-1</sup> para el estudio de los grupos hidroxilos en las zeolitas pura sílice.

Los estudios de las especies Si-OH en zeolitas pura sílice se realizaron con un espectrómetro de FT-IR Nicolet IS-10 (Thermo-Fisher). Los estudios *in situ* de la reacción NH<sub>3</sub>-SCO se realizaron con un espectrómetro Bruker Vertex 70 equipado con un detector MCT (resolución espectral de 2 cm<sup>-1</sup> y normalizando los espectros a 10 mg de muestra).

Para el estudio de las especies de Si-OH presentes en una zeolita pura sílice y calcinada, la muestra se compactó en forma de una pastilla autoconsistente de aproximadamente 10 mg y 13 mm de diámetro. La muestra se evacuó a vacío de 400°C durante al menos 10 horas y a continuación se registró el espectro de IR.

Para el análisis de la reacción NH<sub>3</sub>-SCO *in situ* en las Ag-Zeolitas mediante espectroscopia FTIR se compactaron las muestras en forma de pastilla (5 mg/cm<sup>2</sup>) y se trataron a vacío a 400°C durante 1 hora. La adsorción de CO (Linde Gas Poland, 3.7) se realizó a temperatura ambiente hasta la máxima intensidad de las bandas a ~2190 y ~2160 cm<sup>-1</sup> de la coordinación de las moléculas de CO en centros tipo Ag<sup>+</sup> y Ag<sup>0</sup> respectivamente, con ello se realizó la cuantificación de la Ag en las muestras calcinadas, reducidas, después de la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO y después de una oxidación con O<sub>2</sub> tras la reducción de las zeolitas.<sup>4</sup>

Los estudios *in situ* de la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO se realizaron utilizando las zeolitas reducidas con H<sub>2</sub> y evacuando a 400°C durante 1 hora. A continuación se adsorbió el NH<sub>3</sub> (PRAXAIR, 3.6) a temperatura ambiente, se adquirió el espectro, y a continuación se realizó la adsorción de O<sub>2</sub> (80 Tr MESER 5.0, relación molar O<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub> igual a 140) y se midió el

espectro. Posteriormente se fue incrementando paulatinamente la temperatura hasta 400°C, registrándose espectros a temperatura ambiente tras exponer los catalizadores a las siguientes temperaturas 150°C, 300°C y 400°C.

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

La desorción a temperatura programada de amoníaco (molécula básica) es una técnica especialmente útil para la identificación de centros ácidos en catalizadores sólidos.

Los experimentos se realizaron en un equipo Micromeritics AutoChem II introduciendo alrededor de 100 mg de catalizador que se trataron a 300°C con He durante 1 hora, y a continuación se realizó la adsorción de NH<sub>3</sub> a 100°C, utilizando pulsos (con un volumen conocido) hasta alcanzar la saturación del catalizador. Posteriormente se calienta a una velocidad de 10°C/min hasta alcanzar los 800°C en flujo de He, monitorizando la desorción del NH<sub>3</sub> con un detector de conductividad térmica (TCD) y un espectrómetro de masas (Omnistar, Pfeiffer) en línea.

#### 3.5.11 Espectroscopia de ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis)

La espectroscopia de UV-Vis permite estudiar las transiciones electrónicas (baja energía hacia alta energía) entre los orbitales atómicos o moleculares tras irradiar las muestras con esas longitudes de onda. En iones de metales de transición se estudian principalmente las transiciones electrónicas que se producen entre los orbitales atómicos tipo d, de este modo es posible obtener información sobre el entorno de coordinación y el estado de oxidación del átomo estudiado.

Los espectros de UV-Vis se realizaron en un espectrómetro UV-Vis Cary 5000 equipado con un accesorio de reflectancia difusa (Praying Mantis Harrick), utilizando BaSO<sub>4</sub> como estándar.

#### 3.5.12 Espectroscopia de absorción de Rayos X (XAS)

La técnica de absorción de Rayos X (XAS – X ray Absorption Spectroscopy) consiste en la irradiación de una muestra que contiene el metal a estudiar con un haz de energía variable. Cuando la energía del haz de rayos X es suficientemente alta para excitar un electrón de una capa interna del átomo al continuo, tiene lugar el proceso de absorción, que se caracteriza por la aparición de un salto en el espectro, que se denomina borde de absorción. El intervalo de energía que comprende la parte anterior y hasta  $\sim 50$  meV por encima del borde de absorción es denominada XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Cuando el electrón es expulsado del átomo, la naturaleza ondulatoria del mismo hace que existan interacciones constructivas y destructivas con las nubes electrónicas de los átomos vecinos, dando lugar a oscilaciones en el espectro que se denominan EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Por tanto, de los espectros XAS se extrae información tanto del estado de oxidación (XANES) como del entorno de coordinación (EXAFS) del elemento estudiado.

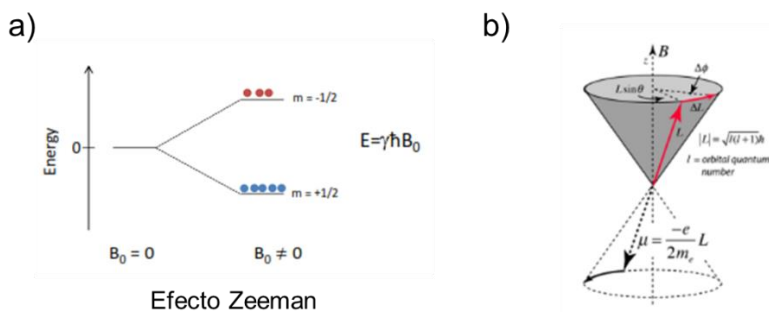
Los espectros XAS en el borde K de la Ag (25514 eV) fueron registrados en la línea BL22 (CLÆSS) en el sincrotrón de ALBA (Cerdanyola del Vallès, España). Se adquirieron tres barridos en cada medida para asegurar una buena reproducibilidad espectral y una buena relación señal/ruido. El tratamiento de los datos se hizo utilizando los programas Athena (XANES) y Artemis (EXAFS). Las muestras en forma de pastillas finas (adecuadas para obtener un salto en la parte XANES de 1) se depositaron en una celda multi-propósito diseñada en el Instituto de Tecnología Química y que permite experimentos *in situ*.<sup>5</sup> Tanto el proceso de reducción de los materiales con  $H_2$  (400°C) como la exposición posterior a la atmósfera de reacción ( $NH_3+O_2$ ) se realizaron *in situ* sin necesidad de extraer la muestra. Se registraron los espectros de los catalizadores reducidos, a diferentes temperaturas durante la reacción de  $NH_3$ -SCO y al final de la catálisis tras enfriar la muestra en corriente de He.

#### 3.5.13 Resonancia Magnética Nuclear de sólidos al ángulo mágico (MAS-NMR)

La resonancia magnética nuclear de sólidos ha sido la técnica principal que se ha utilizado en la presente tesis doctoral para el estudio

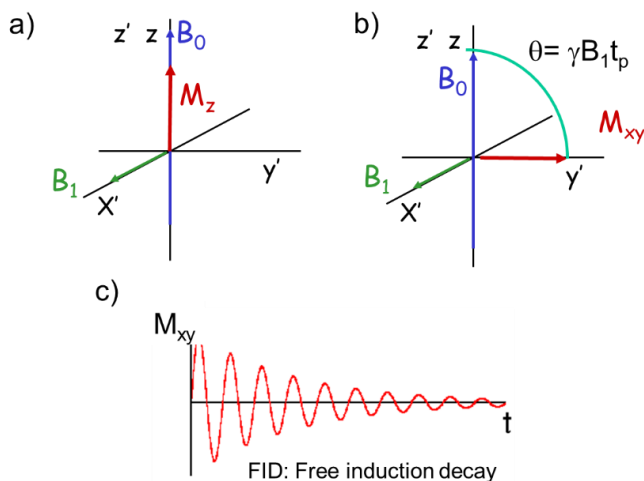
de los materiales zeolíticos y catalizadores preparados. Esta técnica es muy utilizada para la caracterización de materiales sólidos y tiene las ventajas de que permite seleccionar el núcleo que se va a estudiar, no es destructiva y no requiere un tratamiento especial de la muestra. Sin embargo, posee ciertas desventajas como la baja sensibilidad (necesidad de acumular los espectros), no todos los núcleos son activos ya que es necesario que tengan un espín nuclear,  $I > 0$  y los núcleos con configuraciones electrónicas paramagnéticas son difícilmente observables.<sup>6</sup>

Los núcleos con  $I > 0$  poseen diferentes estados energéticos nucleares que se encuentran degenerados en ausencia de campo magnético ( $B_0 = 0$ ). Sin embargo, en presencia de un campo magnético  $B_0 \neq 0$ , estos estados se desdoblán en niveles con diferente energía, lo que se conoce como Efecto Zeeman (**Figura 3. 5a**). La diferencia de energía entre los niveles es directamente proporcional a la intensidad del campo magnético externo ( $B_0$ ) y a la constante giromagnética del núcleo ( $\gamma$ ), por lo que la frecuencia de resonancia o frecuencia de Larmor es característica de cada núcleo. La ley de la distribución de Boltzmann establece que el número de núcleos en el estado nuclear de menor energía será ligeramente mayor (baja sensibilidad de la técnica). Debido a la diferencia de población de los niveles en presencia de un campo magnético existe una magnetización nuclear neta  $M_z$  en la dirección de  $B_0$  que precesa a la frecuencia de Larmor en torno a él, como se esquematiza en la **Figura 3. 5b**.



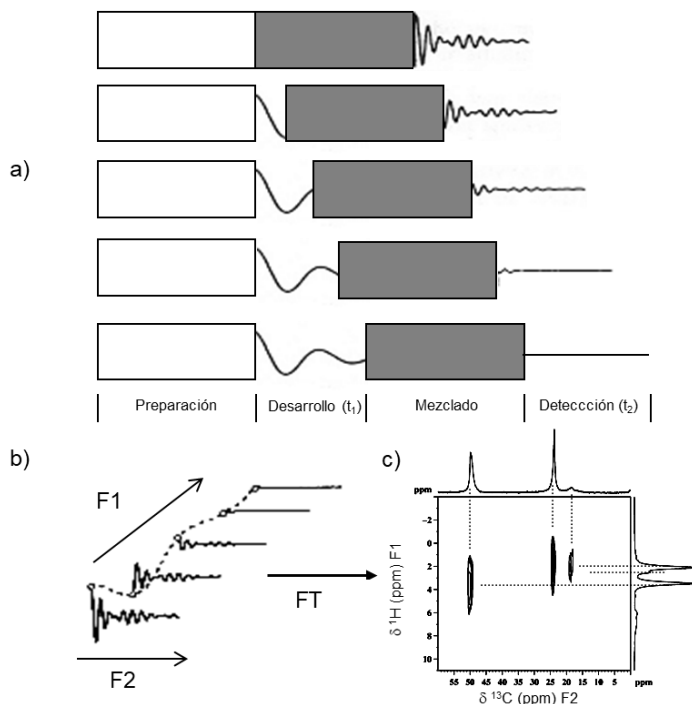
**Figura 3. 5.** a) Efecto Zeeman en un núcleo con  $I=1/2$  y b) precesión de la magnetización con orientación en el eje Z.

La aplicación de un pulso de radiofrecuencia, que lleva asociado un campo magnético  $B_1 \ll B_0$  en una dirección perpendicular a  $B_0$  puede perturbar el estado de equilibrio de la magnetización  $M_z$  (ver **Figura 3. 6a**). La aplicación de un pulso de potencia y longitud adecuadas permite girar la magnetización al plano  $xy$  ( $M_{xy}$ ) como se muestra en la **Figura 3. 6b**. En el experimento de un pulso simple, se registra a continuación la evolución de la magnetización  $M_{xy}$  con el tiempo hasta su desaparición, lo que se conoce como Free Induction Decay (FID, **Figura 3. 6c**). Posteriormente se aplica la Transformada de Fourier para obtener el espectro de RMN.



**Figura 3. 6.** a) Magnetización en equilibrio orientada en el eje Z, b) perturbación de la magnetización hacia el plano  $xy$ , y c) señal registrada en el plano  $xy$  en función del tiempo.

Aparte de los espectros de RMN en una dimensión, también es posible la obtención de espectros en dos dimensiones (2D) que permiten establecer correlaciones entre al menos dos núcleos, iguales (homonucleares) o diferentes (heteronucleares). El esquema general de una secuencia RMN 2D se muestra en la **Figura 3. 7**. Los experimentos 2D son una acumulación de espectros 1D registrados a diferentes valores  $t_1$  durante la etapa de desarrollo. Esa variación de  $t_1$  produce modificaciones en cada FID adquirida (F2) y generan una serie de FIDs indirectas (F1) que están moduladas en función del tiempo  $t_1$  (**Figura 3. 7b**), y al aplicar la doble Transformada de Fourier permite obtener los espectros 2D de RMN (**Figura 3. 7c**).



**Figura 3. 7.** a) Esquema general de la adquisición de espectros de RMN en 2D, b) representación de la FID indirecta (F1) que se obtiene por la adquisición de diferentes espectros 1D (F2) y c) doble transformada de Fourier en F1 y F2 para la visualización de un espectro de RMN en 2D.

A diferencia de la RMN de líquidos donde se obtienen espectros con señales estrechas y bien resueltas debido al libre movimiento Browniano de las moléculas en disolución, la baja movilidad de los átomos en estado sólido hace que las señales se ensanchen significativamente debido a una serie de interacciones anisótropas, que se describen a continuación<sup>7</sup>:

- 1) Interacciones dipolares: en presencia de un campo magnético  $B_0$ , los núcleos poseen un momento magnético nuclear y actúan como pequeños imanes que interactúan con los núcleos más cercanos ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ) ya que la magnitud de la interacción es inversamente proporcional al cubo de la distancia. Las interacciones dipolares y la anchura de las señales es de centenas de kHz. Dentro de las interacciones dipolares, se pueden distinguir de dos tipos:



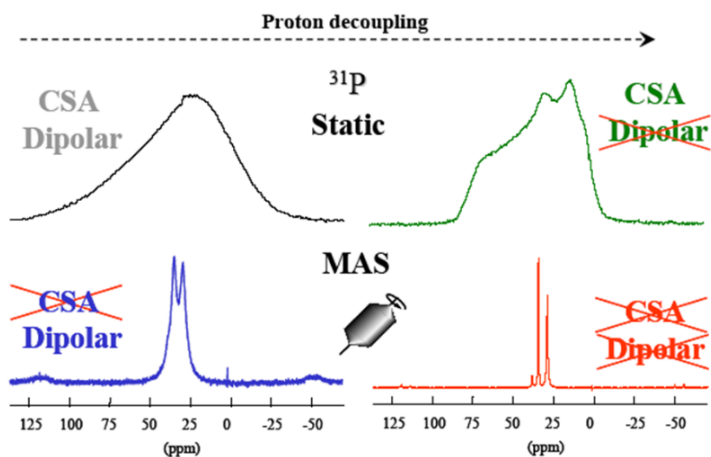
- a. Homonucleares: cuando involucra a átomos con la misma naturaleza.
  - b. Heteronucleares: cuando ocurren entre átomos de distinta naturaleza.
- 2) Anisotropía del desplazamiento químico: el desplazamiento químico del núcleo depende de la orientación de la molécula respecto del campo magnético externo. Estas interacciones tienen una magnitud de alrededor de 10 kHz y se minimizan al girar la muestra a velocidades superiores a la magnitud de la interacción.
  - 3) Interacciones cuadrupolares: tienen lugar para núcleos cuadrupolares (momento magnético nuclear  $I > 1/2$ ), ya que poseen una distribución espacial de cargas que no es esférica y la magnitud de la interacción es muy elevada (1-10 MHz).
  - 4) Interacción escalar (a través de enlace): es una interacción que depende de la naturaleza del enlace y de los elementos involucrados en el mismo, cuya magnitud es relativamente baja (10 – 100 Hz).

Las interacciones de mayor magnitud, y que por tanto más afectan a la anchura de las señales de los espectros son las cuadrupolares y los acoplamientos dipolares. Sin embargo, existen técnicas para disminuir el efecto de dichas interacciones y mejorar la resolución de los espectros de RMN de sólidos. Las dos técnicas más comunes y utilizadas son:

- 1) Giro al ángulo mágico (MAS, acrónimo del inglés: Magic Angle Spinning): se utiliza habitualmente para mejorar la resolución de los espectros cuyo principal objetivo es eliminar la anisotropía de desplazamiento químico, promediar las interacciones dipolares y reducir el efecto de las interacciones cuadrupolares de primer orden. La técnica consiste en girar la muestra a altas velocidades (5 - 100 kHz) alrededor de un eje que forma un ángulo de  $54.7^\circ$  (ángulo mágico) respecto del eje en el que se encuentra orientado el campo magnético externo  $B_0$ .
- 2) Desacoplamiento dipolar heteronuclear: se utiliza fundamentalmente para eliminar las interacciones dipolares heteronucleares aunque también elimina la interacción escalar (a través de enlace químico) entre los heteronúcleos. El procedimiento más habitual consiste en desacoplar las

interacciones dipolares provenientes de los protones, irradiando constantemente a la frecuencia de resonancia del protón (pulso de  $180^\circ$ , eje  $-Z$ ) para que no haya componente en el plano  $xy$  durante el tiempo que dura la adquisición de la FID.

En la **Figura 3. 8** se muestra el aumento de resolución en un espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  al eliminar las interacciones de anisotropía de desplazamiento químico girando la muestra al ángulo mágico, y las interacciones dipolares al aplicar el desacoplamiento de  $^1\text{H}$  durante la adquisición del espectro. Finalmente, la combinación de ambas técnicas permite la obtención de un espectro con una resolución significativamente mayor, obteniéndose así información de los distintos entornos de  $^{31}\text{P}$  que no se podían identificar sin la aplicación de estas técnicas.



**Figura 3. 8.** Efecto de la eliminación de diferentes interacciones anisótropas en la resolución del espectro de RMN de sólidos de  $^{31}\text{P}$ .

### 3.5.13.1 Espectrómetros, propiedades de los núcleos y parámetros empleados en el registro de los espectros de RMN 1D

Los espectros de RMN de sólidos presentados en esta tesis doctoral se registraron en diferentes espectrómetros equipados con distintas sondas, utilizando en todos los casos rotores de zircona:

- 1) Bruker Avance III HD 400 MHz (Instituto de Tecnología Química, Valencia)

- 2) Bruker Avance I 500 MHz (Institut Lavoisier de Versailles, Versailles)
- 3) Bruker Avance III 850 MHz y Bruker Avance III 750 MHz (CEMTHI, Orleans)
- 4) Agilent VNMRS 600 MHz (Institut Charles Gerhardt, Montpellier)

Las propiedades de los núcleos estudiados en la presente tesis doctoral se resumen en la **Tabla 3. 5**:

**Tabla 3. 5.** Propiedades de los núcleos estudiados por RMN.

Núcleo	I	Abundancia natural (%)	Frecuencia $B_0=9.4T$ (MHz)	Sonda de medida (mm)
$^1H$	1/2	100	400.11	3.2 o 2.5
$^{13}C$	1/2	1.1	100.55	3.2 o 4
$^{14}N$	1	99.9	28.87	9.5
$^{19}F$	1/2	100	376.28	3.2
$^{27}Al$	5/2	100	104.26	3.2
$^{29}Si$	1/2	4.7	79.45	7
$^{31}P$	1/2	100	161.97	3.2
$^{109}Ag$	1/2	48.2	18.61	7

Referidas a un equipo de 400MHz.

Las condiciones de medida (longitud de pulso, ángulo de pulso, velocidad de giro...) de los experimentos en 1D de RMN se muestran en la **Tabla 3. 6**. Las condiciones de medida utilizando secuencias más complejas se indican en la descripción de la secuencia.

**Tabla 3. 6.** Condiciones de medida de los experimentos de RMN monodimensionales.

Núcleo	Secuencia RMN	Longitud pulso ( $\mu s$ )	Ángulo pulso	Pot. Decoup (kHz) <sup>1</sup>	D1 (s)	Velocidad giro (kHz)	Referencia / $\delta_{iso}$ (ppm)
$^1H$	depth	3	$\pi/2$	--	20	20/25	H <sub>2</sub> O / 4.7
$^{13}C$	CP <sup>2</sup>	--	$\pi/2$	100	3*	10/20	Glicina / 176.1
$^{14}N$	hpdec	6	$\pi/4$	25	0.5	3	NH <sub>4</sub> Cl / 0
$^{19}F$	onepulse	4	$\pi/2$	--	3/60	2-20	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> / -152.46
$^{27}Al$	onepulse	1	$<\pi/12$	--	0.5	20	Caolin / 1.15

### Capítulo 3. Procedimiento Experimental

<sup>29</sup> Si	hpdec / CP <sup>2</sup>	3	$\pi/3$	100	180-60 / 3*	5	Caolin / -90.9
<sup>31</sup> P	hpdec	4.5	$\pi/2$	100	20	20	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> / 1.43
<sup>109</sup> Ag	Hanh-Echo	14	$\pi/2$	--	3	5	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / 342.5

<sup>1</sup>Spinal64 para el desacoplamiento de <sup>1</sup>H. <sup>2</sup>Pulso de <sup>1</sup>H en CP de 3  $\mu$ s. \* Utilizado en condiciones CP.

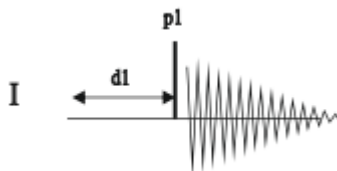
#### 3.5.13.2 Secuencias de pulso utilizadas para registrar los diferentes experimentos de RMN de sólidos

A continuación, se describen los tipos de secuencias utilizadas para obtener los espectros de RMN de sólidos de la presente tesis doctoral.

#### Experimentos monodimensionales de RMN

- Pulso simple (onepulse, zg)

El experimento de pulso simple (onepulse, zg) es la secuencia más sencilla para el registro de un espectro de RMN y se muestra en la **Figura 3. 9.**

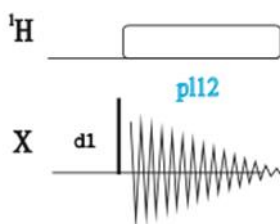


**Figura 3. 9.** Secuencia de adquisición de experimentos de RMN de pulso simple.

Consiste en aplicar un pulso de radiofrecuencia (p1) para perturbar la magnetización hacia el plano xy y posteriormente adquirir la señal mientras regresa al eje Z (situación de equilibrio). A continuación, se deja un tiempo (d1), para asegurar que la magnetización recupera el equilibrio (aproximadamente 5 veces el tiempo de relajación (T1)) y se registra la señal (FID), el proceso se repite n veces para garantizar un espectro con una buena relación señal/ruido. Esta secuencia se utilizó para registrar los espectros de RMN de <sup>19</sup>F y <sup>27</sup>Al.

- Pulso simple con desacoplamiento de  $^1\text{H}$  (hpdec)

La secuencia de adquisición de los espectros de RMN tipo hpdec es muy similar a la descrita anteriormente y se muestra en la **Figura 3. 10**.

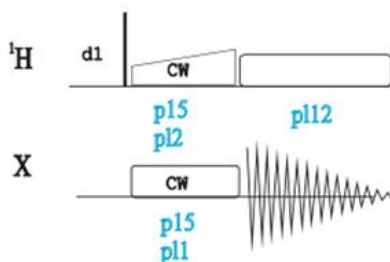


**Figura 3. 10.** Secuencia de RMN tipo hpdec.

La única diferencia con la secuencia de pulso simple, es la aplicación de radiofrecuencia en el canal del  $^1\text{H}$  para eliminar/reducir las interacciones dipolares con el núcleo que se quiere estudiar. Este tipo de secuencia se aplicó para registrar los experimentos de RMN de los núcleos de  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{14}\text{N}$  y  $^{31}\text{P}$ .

- Polarización cruzada (CP)

La secuencia de polarización cruzada se utiliza generalmente para disminuir el tiempo de adquisición de núcleos poco abundantes, como por ejemplo el  $^{13}\text{C}$  (~1% abundancia natural) transfiriendo magnetización asociada de un núcleo como el  $^1\text{H}$  con alta abundancia natural y la alta constante giromagnética a otro poco abundante y con una razón giromagnética baja. Otra ventaja significativa es que el tiempo entre pulsos (d1) viene determinado por el tiempo de relajación del núcleo abundante que suelen ser cortos, disminuyendo notablemente el tiempo de medida. En la **Figura 3. 11** se muestra el esquema de una secuencia de pulsos de polarización cruzada.



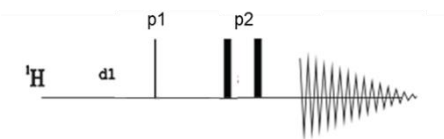
**Figura 3. 11.** Secuencia de pulsos para la adquisición de espectros tipo CP.

La secuencia se basa en la aplicación de un primer pulso de  $90^\circ$  en el núcleo abundante ( $^1\text{H}$ ) manteniendo la frecuencia durante el tiempo de contacto (representado como CW, *continuous wave*) y a la vez se aplica un pulso de radiofrecuencia en el núcleo poco abundante para que se cumpla la ecuación de Hartman-Hahn.<sup>8</sup> Durante el tiempo de contacto, las magnetizaciones de ambos spines nucleares precesan a la misma frecuencia y se puede producir la transferencia de magnetización, aumentando la señal del núcleo poco abundante. Para disminuir las interacciones dipolares de entre los  $^1\text{H}$  y los núcleos menos abundantes, se aplica desacoplamiento dipolar heteronuclear de  $^1\text{H}$  durante la adquisición de la señal del núcleo X. Esta secuencia se aplicó para la adquisición de los espectros de  $^{13}\text{C}$  y de  $^{29}\text{Si}$  en las ocasiones que se quería estudiar proximidad de Si con algunos H.

Hay que tener en cuenta que los espectros de polarización cruzada no son cuantitativos puesto que las intensidades relativas de las señales dependen de varios factores: 1) proximidad entre los núcleos involucrados, a mayor cercanía mayor intensidad de la señal; 2) movilidad de las especies desde las que se transfiere la magnetización, una alta movilidad de los  $^1\text{H}$  dificultan la transferencia de magnetización ya que se promedia la interacción dipolar; y 3) el tiempo de contacto afecta las intensidades relativas de las diferentes señales, es decir, a menores tiempos de contacto las señales de los heteronúcleos que estén próximas a los  $^1\text{H}$  aumentarán considerablemente.

- Secuencia de pulso DEPTH2 para  $^1\text{H}$

La secuencia de pulso tipo DEPTH2 se utiliza para registrar espectros de  $^1\text{H}$  eliminando las señales de fondo provenientes de los materiales con los que se ha fabricado el *stator* (dónde se encuentra el rotor y se aplican los pulsos de radiofrecuencia).

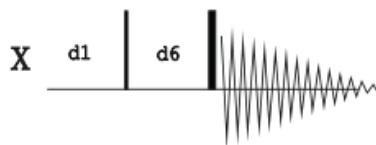


**Figura 3. 12.** Experimento DEPTH para la adquisición de los experimentos de RMN de  $^1\text{H}$ .

Como se muestra en la **Figura 3. 12**, la secuencia se basa en la aplicación de un pulso de  $90^\circ$  seguido de dos pulsos de  $180^\circ$  y a continuación la adquisición del espectro de RMN de  $^1\text{H}$ . El primer pulso permite situar la magnetización en el plano  $xy$  y posteriormente y los dos pulsos de  $180^\circ$  cambian de fase la magnetización para devolverla al estado inicial. De esta forma, las señales de fondo que están lejos de la bobina no sienten los pulsos de  $180^\circ$ , se encuentran desfasadas respecto de la magnetización principal, que se encuentra en el interior de la bobina, y por eso no son detectadas.

- Secuencia Hahn-echo

La secuencia de pulso Hahn-echo (hanhecho) permite eliminar los artefactos que aparecen al principio de la FID registrados durante la adquisición, y que generan distorsiones de la línea base de los espectros, este efecto es más importante en núcleos de baja constante giromagnética. Por este motivo, se utilizó esta secuencia de pulso (**Figura 3. 13**) para registrar los espectros de RMN de  $^{109}\text{Ag}$  utilizando un  $d_6$  de  $180 \mu\text{s}$ .

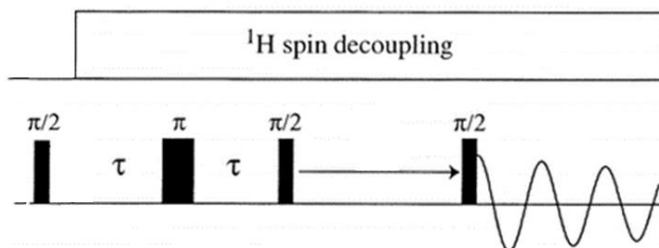


**Figura 3. 13.** Secuencia de pulso Hahn-Echo.

La secuencia de pulso es sencilla y consta de dos pulsos consecutivos de 90 y 180°. El primer pulso de 90° gira la magnetización al plano xy, se espera un tiempo ( $d6$ ) y con el segundo pulso se consigue reenfoque (concentrar) la magnetización para obtener la señal máxima.

- Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment (INADEQUATE)

La secuencia de pulso tipo INADEQUATE (**Figura 3. 14**) trata de aprovechar los acoplamientos escalares entre los núcleos del mismo tipo para identificar, mediante señales de correlación, como están enlazadas las diferentes especies.



**Figura 3. 14.** Secuencia de pulso INADEQUATE con desacoplamiento de  $^1\text{H}$ .

Tras aplicar el pulso de 90° en el núcleo X, la magnetización evoluciona durante el tiempo  $2\tau$  según la interacción escalar. Las interacciones dipolares se eliminan con el giro al ángulo mágico y las interacciones de anisotropía de desplazamiento químico se reenfoquen con el pulso de 180°. Posteriormente, se genera la coherencia DQ mediante el primer pulso de 90° y se transforma a la transición observable gracias al último pulso de 90°.⁹



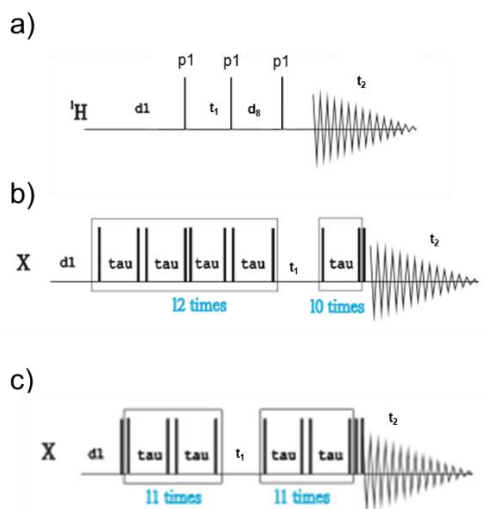
En esta tesis se ha utilizado la versión 1D de este experimento (ina\_dec) para evaluar las especies de P poliméricas que se forman en el interior de las zeolitas tratadas térmicamente (**Capítulo 6**). Los pulsos de  $^{31}\text{P}$  fueron de  $3.6 \mu\text{s}$  ( $\pi/2$ ) y  $7.2 \mu\text{s}$  ( $\pi$ ), utilizando un tiempo de mezcla de  $795 \mu\text{s}$  y  $100 \text{ kHz}$  como potencia de desacoplamiento.

Experimentos bidimensionales de RMN

**Correlaciones homonucleares:**

- NOESY, DQ-SQ y TQ-SQ de  $^1\text{H}$

En la presente tesis se han utilizado diferentes secuencias de pulso para el estudio de las interacciones homonucleares de  $^1\text{H}$  en las zeolitas sintetizadas. En la **Figura 3. 15** se muestran las tres secuencias de pulso utilizadas para llevar a cabo los experimentos de RMN de  $^1\text{H}$ : NOESY, DQ-SQ y TQ-SQ.



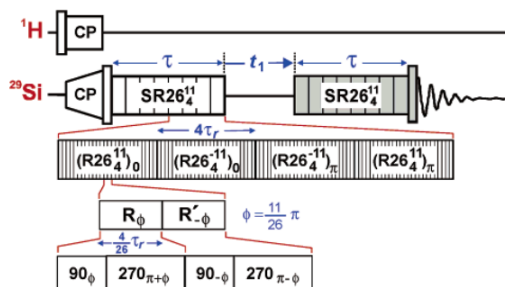
**Figura 3. 15.** Secuencias de pulso de los experimentos de acoplamiento homonuclear de  $^1\text{H}$ : a) NOESY, b) DQ-SQ y c) TQ-SQ.

La información que se obtiene a partir de estos tipos de experimentos son correlaciones entre  $^1\text{H}$ , es decir,  $^1\text{H}$  que están cerca de otros  $^1\text{H}$ . La secuencia NOESY (noesyph) permite la observación de interacciones

homonucleares entre  $^1\text{H}$  a larga distancia mientras que las otras dos requieren distancias muy cortas entre los  $^1\text{H}$  para que la señal sea observable. La diferencia entre las secuencias de DQ-SQ (*baba2rot*) o TQ-SQ (*baba-type sequence*) es que requieren, al menos, dos  $^1\text{H}$  la primera y tres  $^1\text{H}$  la segunda, especialmente muy cerca para que se genere la coherencia de fases que resulta en una señal de correlación. Los tres tipos de experimentos se realizaron en la sonda de 2.5mm girando a 25 kHz, utilizando un pulso de  $^1\text{H}$  de 3  $\mu\text{s}$  y un  $D1 = 3\text{s}$ . El valor tiempo de mezcla en el experimento NOESY fue de 50 o 100ms con un incremento de 40 $\mu\text{s}$  en la segunda dimensión. Los experimentos DQ-SQ y TQ-SQ (*2 rotor-cycles*) se realizaron con un incremento de 40  $\mu\text{s}$ .

- Double Quantum – Single Quantum (DQ-SQ) de  $^{29}\text{Si}$

El experimento de DQ-SQ de  $^{29}\text{Si}$ , basado en interacciones dipolares homonucleares, permite obtener señales debidas a la interacción dipolar entre átomos de  $^{29}\text{Si}$  próximos espacialmente. Dado que este experimento depende de la distancia entre ambos núcleos, variando el *recoupling time* será posible modular la observación de señales entre átomos de Si a mayores o menores distancias. Las secuencias de pulso utilizadas en la presente tesis han sido tipo postC<sub>7</sub><sup>10</sup> y SR26<sub>4</sub><sup>11 11-12</sup>, mostrándose esta última en la **Figura 3. 16**.



**Figura 3. 16.** Secuencia DQ-SQ de  $^{29}\text{Si}$  tipo SR26<sup>12</sup>.

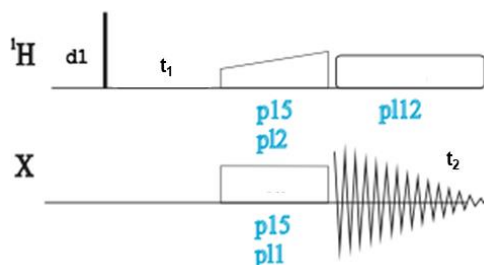
La secuencia se basa en la aplicación de condiciones de CP para la excitación de los átomos de  $^{29}\text{Si}$  para, posteriormente, reintroducir las interacciones dipolares entre los átomos de  $^{29}\text{Si}$ . Esta secuencia, se utilizó para determinar el patrón de conectividad en la zeolita RTH calcinada, mientras que la secuencia tipo postC<sub>7</sub> se utilizó para obtener

el espectro de DQ-SQ de  $^{29}\text{Si}$  de una zeolita RTH original. Estos experimentos se realizaron en un espectrómetro de 400 MHz utilizando una sonda de 7mm, girando las muestras a 5 kHz y utilizando d1 de 2.5 segundos. Las condiciones de excitación de  $^{29}\text{Si}$ , mediante CP, se muestran en la **Tabla 3. 6** y los tiempos de reacoplamiento utilizados para llevar a cabo los experimentos se indican en cada uno de los experimentos.

**Correlaciones heteronucleares:**

- Heteronuclear Correlation (HETCOR)

El experimento de HETCOR (CP2D) consiste en aplicar la secuencia del experimento de CP-MAS introduciendo una nueva variable  $t_1$ , ver **Figura 3. 17**, que es un tiempo en el que se deja la magnetización evolucionar tras aplicar el pulso de  $90^\circ$  en  $^1\text{H}$  y a continuación, se produce la transferencia de magnetización entre los núcleos involucrados. En la presente tesis doctoral se han registrado espectros tipo HETCOR de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ .



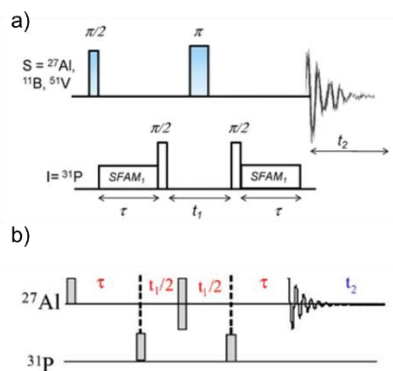
**Figura 3. 17.** Secuencia de pulso del experimento 2D HETCOR.

Adicionalmente, se ha registrado un espectro HETCOR de  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  para observar correlaciones entre ambos núcleos a más larga distancia. Para ello se introduce un bloque de pulsos tipo NOESY que favorece la difusión de spin de los núcleos de  $^1\text{H}$  (**Figura 3. 15a**) antes de que comience el tiempo de contacto.<sup>13</sup> Los pulsos utilizados para  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  o  $^{31}\text{P}$  se muestran en la **Tabla 3. 6** empleando los tiempos de contacto que se especifican en cada uno de los experimentos, utilizando un d1 de 5s y la velocidad de giro al ángulo mágico de 20 kHz en una sonda

de 3.2mm. El incremento en la segunda dimensión fue de 40  $\mu$ s (sincronizado con la velocidad de giro).

- Heteronuclear Multiple Quantum Correlation (HMQC)

El experimento de HMQC se utilizó para observar correlaciones entre núcleos con spin  $\frac{1}{2}$  y spin  $> \frac{1}{2}$  (núcleos cuadrupolares). En bibliografía se describen dos secuencias para la obtención de correlaciones heteronucleares entre átomos con diferente spin, D-HMQC y J-HMQC (**Figura 3. 18**), que se basan en interacciones dipolares (a través del espacio) e interacciones escalares (a través de enlace químico) respectivamente.<sup>14-18</sup> Los experimentos tipo HETCOR se aplican con éxito para observar interacciones dipolares heteronucleares entre núcleos que poseen valores de  $I = \frac{1}{2}$ , pero sin embargo las secuencias tipo CP son poco eficientes para transferir la magnetización a núcleos cuadrupolares, de manera que la ausencia de señales de correlación no prueba que no exista proximidad espacial entre los núcleos involucrados.<sup>17</sup>



**Figura 3. 18.** Secuencias de pulso para llevar a cabo experimentos tipo HMQC basados en: a) interacciones dipolares y b) acoplamiento escalar.<sup>14-17</sup>

Este tipo de experimentos se han utilizado en la presente tesis doctoral para obtener información sobre la proximidad espacial y la conectividad del Al en las zeolitas sintetizadas con ADEs de P sometidas a diferentes tratamientos térmicos (**Capítulo 6**). Los experimentos tipo HMQC se realizaron en el espectrómetro de 750 MHz girando la muestra a 20 kHz, utilizando un d1 de 0.5s, un pulso de  $90^\circ$  de  $^{31}\text{P}$  de 7.5  $\mu$ s y pulsos selectivos de Al (6.5 kHz) utilizando

*Double-Frequency Sweep* (DFS) de 2 ms. Se adquirió la señal del núcleo de  $^{27}\text{Al}$  y se aplicaron esquemas de reacoplamiento de P (r421, 40kHz en  $^{31}\text{P}$ ) para el experimento de D-HMQC. Los tiempos de reacoplamiento fueron de 2.7 ms y 8.0 ms para los experimentos D-HMQC y J-HMQC respectivamente.

- Heteronuclear Triple Quantum Correlation (HTQC)

El experimento de HTQC se basa en interacciones escalares heteronucleares de átomos con spin  $\frac{1}{2}$  y átomos cuadrupolares. En nuestro caso, se utilizó con la finalidad de detectar la presencia de dos átomos de  $^{31}\text{P}$  conectados (a través de oxígenos) a un átomo de  $^{27}\text{Al}$ . A pesar de que generalmente es un espectro que se registra en 2D, la poca cantidad de P y Al en las muestras sólo nos ha permitido adquirir el espectro monodimensional. Los experimentos tipo HTQC se realizaron en el espectrómetro de 750 MHz girando la muestra a 20kHz, utilizando un d1 de 0.5s, un pulso de  $90^\circ$  de  $^{31}\text{P}$  de 7.5  $\mu\text{s}$  y pulsos selectivos de Al (6.5 KHz) utilizando *Double-Frequency Sweep* (DFS) de 2 ms y realizando la adquisición sobre el núcleo de Al.

- Triple-Quantum MAS (3Q-MAS) de  $^{27}\text{Al}$

La secuencia de pulso MQ-MAS para núcleos cuadrupolares se desarrolló para disminuir el efecto de las interacciones cuadrupolares, que ensanchan significativamente las señales de RMN y complican su interpretación. La secuencia de pulso MQ-MAS se muestra en la **Figura 3. 19** y consta de 3 pulsos cuya función es: 1) excitar el TQ de  $^{27}\text{Al}$  (transición:  $+3/2 \rightarrow -3/2$ , transición prohibida), 2) transferir dicha magnetización al estado energético  $+1/2$  y 3) producir el SQ (transición:  $+1/2 \rightarrow -1/2$ , transición central) que es la observable por RMN.<sup>19</sup>



**Figura 3. 19.** Secuencia de pulso del experimento MQ-MAS.

Esta secuencia proporciona información muy valiosa del núcleo de  $^{27}\text{Al}$  ya que permite diferenciar los entornos de Al en función de su desplazamiento químico isótopo y de su constante de acoplamiento cuadrupolar (Cq). Los experimentos  $^{27}\text{Al}$  TQ-MAS (*triple quantum*) mostrados en la presente tesis doctoral se registraron en los espectrómetros de 750 y 850 MHz utilizando una sonda de 3.2 mm y girando las muestras a 20 kHz. Se utilizaron longitudes de pulso de  $^{27}\text{Al}$  de 3.6  $\mu\text{s}$ , 1.2  $\mu\text{s}$  y 4.0  $\mu\text{s}$  (*z-filter*) con un incremento de  $t_1 = 25 \mu\text{s}$ . El desplazamiento químico isótopo ( $\delta_{\text{iso}}^{27}\text{Al}$ ) y producto cuadrupolar ( $P_Q$ ) de los espectros MQ-MAS se obtuvieron acorde a los procedimientos descritos en la literatura.<sup>20-21</sup>

### 3.5.13.3 Cuantificación de especies $\text{Ag}^+$ y $\text{Ag}^0$ por RMN de $^{109}\text{Ag}$

En este apartado se describe el procedimiento seguido para realizar un calibrado para determinar el contenido en plata de las Ag zeolitas utilizando la RMN de  $^{109}\text{Ag}$ .

Para llevar a cabo el estudio se prepararon una serie de muestras patrón para  $\text{Ag}^0$  y  $\text{Ag}^+$  que se indican en la **Tabla 3. 7**. Las muestras de  $\text{Ag}^0$  (**AgKaoXX**) se prepararon mezclando  $\text{Ag}^0$  (Sigma-Aldrich) con caolin (Kao), ya que no fue posible girar los rotores de 7mm conteniendo sólo  $\text{Ag}^0$ . Las muestras con  $\text{Ag}^+$  se prepararon por intercambio catiónico en fase líquida con una disolución de concentración variable de  $\text{AgNO}_3$  de zeolitas CBV100 (AgNaY) y CBV500 (AgHY). Las diferentes relaciones Ag/Al se indican al final del nombre de la muestra. Se comprobó por UV-Vis que toda la Ag estaba en forma catiónica en las Ag-Y y la cuantificación se llevó a cabo mediante EDX en microscopía electrónica de barrido.

**Tabla 3. 7.** Muestras preparadas para la cuantificación de  $^{109}\text{Ag}$  por RMN.

Muestra	Ag/Al <sup>1</sup>	%wt Ag
AgNaY34	0.34	15.2
AgNaY46	0.46	19.3
AgNaY60	0.60	23.7
AgHY17	0.17	7.4

### Capítulo 3. Procedimiento Experimental

AgKao10	--	10.0
AgKao14	--	14.0
AgKao30	--	30.0

<sup>1</sup>Relación molar determinada por EDX-SEM.

El espectro de RMN de <sup>109</sup>Ag de la Ag<sup>+</sup> en la zeolita FAU consiste en una señal a  $\delta^{109}\text{Ag} \approx 40$  ppm, mientras que la señal de la Ag<sup>0</sup> metálica aparece muy desplazada a altas frecuencias, a  $\delta^{109}\text{Ag} \approx 5200$  ppm. Este desplazamiento de la señal en RMN de Ag<sup>0</sup>, conocido como *Knight Shift*, está relacionado con las interacciones magnéticas entre los espines de los electrones y núcleos que inducen un cambio de energía en los orbitales metálicos.<sup>22</sup> Se determinó que un valor de  $d_1 = 3s$  era suficiente para que se produzca la relajación completa de la magnetización. La integral de las señales de Ag<sup>+</sup> y Ag<sup>0</sup> se normalizó al número de acumulaciones. Los valores obtenidos, así como la cantidad de plata que contiene el rotor, calculada a partir del peso de muestra y el porcentaje en peso de Ag medido por EDX-FESEM, se recopilan en la **Tabla 3. 8**. Algunas muestras se midieron también utilizando un espaciador que centra la muestra en el rotor para situarla en el centro de la bobina y mejorar homogeneidad del pulso de radiofrecuencia a lo largo esta.

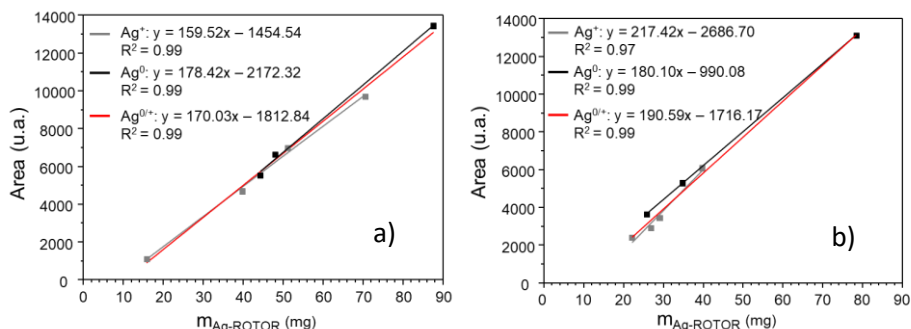
**Tabla 3. 8.** Cantidad de Ag contenida en los rotores e integración del área de la señal de <sup>109</sup>Ag de RMN.

Muestra	%wt Ag	m <sub>ROTOR</sub> (mg)	m <sub>Ag-ROTOR</sub> (mg)	Area <sup>1</sup>
AgNaY34	15.2	263	39.8	4.69E3
		146	22.1	2.40E3
AgNaY46	19.3	265	51.1	6.98E3
		150	29.0	3.46E3
AgNaY60	23.7	298	70.5	9.70E3
		168	39.7	6.08E3
AgHY17	7.4	215	15.9	1.10E3
AgKao10	10.0	443	44.3	5.53E3
		257	25.7	3.63E3

AgKao14	14.0	343	48.1	6.62E3
		248	34.8	5.28E3
AgKao30	30.0	292	87.6	1.34E4
		261	78.4	1.31E4

<sup>1</sup>Normalizada al número de *scans*. La segunda entrada de cada muestra corresponde al experimento con *SPACER*.

En la **Figura 3. 20** están representados los valores de área obtenidos (corregida al número de acumulaciones) frente a la cantidad de Ag contenida en el rotor utilizando ambas metodologías (**Figura 3. 20b** con *spacer*). En gris se representan los datos referentes a la Ag<sup>+</sup> (AgY zeolitas), en negro para la Ag<sup>0</sup> (AgKao) y en rojo el ajuste considerando la totalidad de las muestras.



**Figura 3. 20.** Representación del área integrada de <sup>109</sup>Ag de RMN frente a la cantidad de Ag introducida en el rotor: a) sin *spacer* y b) con *spacer*.

Como se puede observar en la **Figura 3.20** existe una correlación lineal entre las cantidades de Ag<sup>+</sup> y Ag<sup>0</sup> (expresadas en mg) contenidas en el rotor, incluso al utilizar el rotor con espaciador y el área de la señal del espectro de RMN de <sup>109</sup>Ag. La curva roja en la figura representa un ajuste combinando tanto los valores de Ag<sup>+</sup> y Ag<sup>0</sup>. En todos los casos se obtienen buenos ajustes, y hay que mencionar que los obtenidos utilizando todos los datos (Ag<sup>+</sup> y Ag<sup>0</sup>), con y sin espaciador, son muy similares.

Para comprobar la validez de las rectas de calibrado, se midieron la zeolita **AgNaY46** tratada con H<sub>2</sub> (inicialmente con Ag<sup>+</sup> y reducida a Ag<sup>0</sup> tras el tratamiento) y el catalizador **AgNaY56\_R (Apartado 7.2)** después



de su uso en la reacción de  $\text{NH}_3\text{-SCO}$ . Para la muestra **AgNaY46** se registraron los espectros de RMN con y sin espaciador en el rotor. Los resultados de cantidad de Ag obtenidos a partir de los espectros de RMN de  $^{109}\text{Ag}$ , **Tabla 3. 9**, coincide con la estimada a partir de la cantidad de Ag incorporada en la preparación. Estos resultados apoyan el procedimiento propuesto para el análisis cuantitativo de plata, cometiendo un error ligeramente menor al utilizar la metodología con *spacer*.

**Tabla 3. 9.** Validación de las rectas de calibrado obtenidas.

Muestra	Área RMN (u. a.)		Ajustes (mg Ag)			$m_{\text{Ag-ROTOR}} \text{ (mg)}^*$
	Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>0</sup>	No SP	SP		
				Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>0</sup>	
AgNaY46 <sup>1</sup>	--	5.24E3	41.5	--	--	43.6
AgNaY46 <sub>sp</sub> <sup>2</sup>	--	3.46E3	--	--	27.1	26.9
AgNaY56_R <sub>sp</sub> <sup>2</sup>	2.01E3	6.10E2	--	19.5	12.2	32.5

SP: spacer; <sup>1</sup>medida sin spacer; <sup>2</sup>medida con spacer. \*Calculado de manera teórica teniendo en cuenta la masa de muestra en el rotor y el %wt de Ag de la muestra.

En el caso de la muestra **AgNaY56\_R** usada en reacción se conoce la cantidad de Ag total (dado que se conoce el %<sub>wt</sub> Ag de la muestra) pero no la cantidad de Ag<sup>+</sup> y Ag<sup>0</sup>. A partir de la cantidad de zeolita introducida en el rotor, se estimó que contenía 32.5 mg de Ag total. A partir de las áreas de las señales de los espectros, se calculó que había 19.5 mg de Ag<sup>+</sup> y 12.2 mg la de Ag<sup>0</sup>, y un total de 31.7 mg, que concuerda bastante bien con la cantidad estimada.

### 3.6 Bibliografía.

1. Simancas, J., Synthesis and Characterization of Zeolitic Materials Using Phosphorous Structure Directing Agents. *Doctoral Thesis* **2021**.
2. Corma, A.; Fornes, V.; Rey, F., Extraction of Extra-Framework Aluminium in Ultrastable Y Zeolites by (NH<sub>4</sub>)<sup>2+</sup> Treatments: I. Physicochemical Characterization. *Applied catalysis* **1990**, *59*, 267-274.
3. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S., Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (Iupac Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051-1069.
4. Tarach, K.; Góra-Marek, K.; Chrzan, M.; Walas, S., Quantification of Silver Sites in Zeolites: Carbon Monoxide Sorption Monitored by Ir Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 23751-23760.
5. Guilera, G.; Rey, F.; Hernández-Fenollosa, J.; Cortés-Vergaz, J. J., One Body, Many Heads; the Cerberus of Catalysis. A New Multipurpose in-Situ Cell for Xas at Alba. *Journal of Physics: Conference Series* **2013**, *430*, 012057.
6. Pell, A. J.; Pintacuda, G.; Grey, C. P., Paramagnetic Nmr in Solution and the Solid State. *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy* **2019**, *111*, 1-271.
7. Duer, M. J., *Introduction to Solid-State Nmr Spectroscopy*; Blackwell Oxford, 2004.
8. Hartmann, S.; Hahn, E., Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. *Physical Review* **1962**, *128*, 2042.
9. Lesage, A.; Bardet, M.; Emsley, L., Through-Bond Carbon–Carbon Connectivities in Disordered Solids by Nmr. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 10987-10993.
10. Lee, Y. K.; Kurur, N. D.; Helmle, M.; Johannessen, O. G.; Nielsen, N. C.; Levitt, M. H., Efficient Dipolar Recoupling in the Nmr of Rotating Solids. A Sevenfold Symmetric Radiofrequency Pulse Sequence. *Chemical Physics Letters* **1995**, *242*, 304-309.
11. Brouwer, D. H.; Darton, R. J.; Morris, R. E.; Levitt, M. H., A Solid-State Nmr Method for Solution of Zeolite Crystal Structures. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10365-10370.
12. Brouwer, D. H.; Kristiansen, P. E.; Fyfe, C. A.; Levitt, M. H., Symmetry-Based 29si Dipolar Recoupling Magic Angle Spinning Nmr Spectroscopy: A New Method for Investigating Three-Dimensional Structures of Zeolite Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 542-543.
13. Janicke, M.; Landry, C.; Christiansen, S.; Kumar, D.; Stucky, G.; Chmelka, B., Aluminum Incorporation and Interfacial Structures in Mcm-41 Mesoporous Molecular Sieves. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 6940-6951.
14. Lesage, A.; Sakellariou, D.; Steuernagel, S.; Emsley, L., Carbon–Proton Chemical Shift Correlation in Solid-State Nmr by through-Bond Multiple-Quantum Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 13194-13201.
15. Wang, Z.; Jiang, Y.; Lafon, O.; Trébosc, J.; Duk Kim, K.; Stampfl, C.; Baiker, A.; Amoureux, J.-P.; Huang, J., Brønsted Acid Sites Based on Penta-Coordinated Aluminum Species. *Nature Communications* **2016**, *7*, 13820.
16. Hu, B.; Trébosc, J.; Amoureux, J. P., Comparison of Several Hetero-Nuclear Dipolar Recoupling Nmr Methods to Be Used in Mas Hmqc/Hsqc. *Journal of Magnetic Resonance* **2008**, *192*, 112-122.
17. Tricot, G.; Trébosc, J.; Pourpoint, F.; Gauvin, R.; Delevoye, L., Chapter Four - the D-Hmqc Mas-Nmr Technique: An Efficient Tool for the Editing of through-Space Correlation Spectra between Quadrupolar and Spin-1/2 (31p, 29si, 1h, 13c) Nuclei. In *Annual Reports on Nmr Spectroscopy*, Webb, G. A., Ed. Academic Press: 2014; Vol. 81, pp 145-184.

### Capítulo 3. Procedimiento Experimental

18. Rossini, A. J.; Hanrahan, M. P.; Thuo, M., Rapid Acquisition of Wideline Mas Solid-State Nmr Spectra with Fast Mas, Proton Detection, and Dipolar Hmqc Pulse Sequences. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 25284-25295.
19. Amoureux, J.-P.; Fernandez, C.; Frydman, L., Optimized Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning Nmr Experiments on Half-Integer Quadrupoles. *Chemical Physics Letters* **1996**, *259*, 347-355.
20. Engelhardt, G.; Kentgens, A. P. M.; Koller, H.; Samoson, A., Strategies for Extracting Nmr Parameters from  $^{23}\text{Na}$  Mas, Dor and Mqmas Spectra. A Case Study for  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1999**, *15*, 171-180.
21. van Bokhoven, J. A.; Koningsberger, D. C.; Kunkeler, P.; van Bekkum, H.; Kentgens, A. P. M., Stepwise Dealumination of Zeolite Beta at Specific T-Sites Observed with  $^{27}\text{Al}$  Mas and  $^{27}\text{Al}$  Mq Mas Nmr. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 12842-12847.
22. Knight, W. D., Nuclear Magnetic Resonance Shift in Metals. *Physical Review* **1949**, *76*, 1259.



## **CAPITULO 4.**

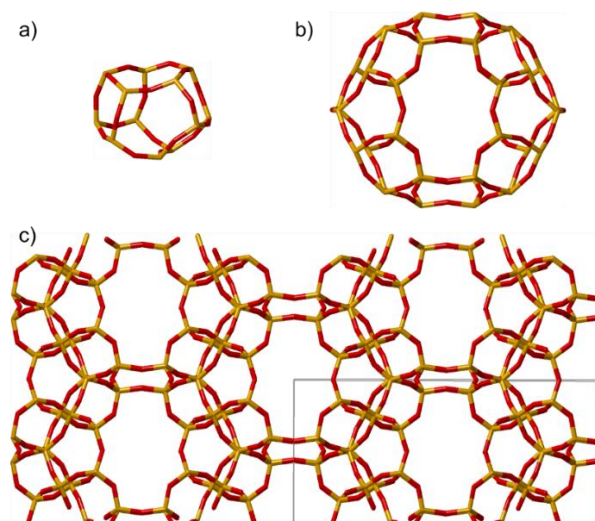
ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES  
ESTRUCTURALES DE LA ZEOLITA  
RTH PURA SILICE POR RESONANCIA  
MAGNETICA NUCLEAR



## 4.0 Introducción.

En este capítulo se describen los resultados obtenidos en el estudio de caracterización de la zeolita RTH pura sílice y cómo diversos factores afectan a las propiedades estructurales del material final. Se ha estudiado la influencia del ADE, utilizando distintas moléculas, y se ha realizado un estudio cinético de la cristalización de la zeolita RTH con el catión  ${}^i\text{Pr}_3\text{MeP}^+$ . El objetivo fundamental de este trabajo es la caracterización del entorno local de los átomos de Si, la distribución del ADE y la localización del flúor en la estructura utilizando fundamentalmente la espectroscopia de RMN.

La zeolita tipo RTH es sencilla desde el punto de vista cristalográfico, cuya celda unidad es  $[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}]$  y solamente contiene cuatro posiciones cristalográficas diferentes con multiplicidad de ocho. La zeolita RTH es bi-dimensional y de tamaño de poro pequeño, ya que presenta canales de dimensiones moleculares en dos direcciones de la estructura. Dichos canales, con aperturas de poro de 8 miembros (8R), son circulares a lo largo del eje X ( $4.1 \times 3.8 \text{ \AA}$ ) y elipsoidales a lo largo del eje Z ( $2.5 \times 5.6 \text{ \AA}$ ). La caja  $[4^4.5^4]$ , denominada *t-cle* o *rth*, es la unidad básica que se repite a lo largo de los tres ejes del espacio dando lugar a la formación de grandes cavidades  $[4^6.5^8.6^4.8^4]$  denominadas *t-rth*, que tienen un volumen vacío de aproximadamente  $287 \text{ \AA}^3$ . Las cavidades *t-rth* de la zeolita RTH se encuentran fusionadas a través de los anillos de ocho miembros.<sup>1</sup> En la **Figura 4. 1** se muestra la subunidad estructural que se repite a lo largo de las tres direcciones (*t-cle/rth*), la cavidad (*t-rth*) y la estructura tridimensional de la zeolita RTH.<sup>2</sup>



**Figura 4. 1.** a) Subunidad *t-cle/rth*, b) cavidad *t-rth* y c) estructura 3D (resaltando la celda unidad) de la zeolita RTH.

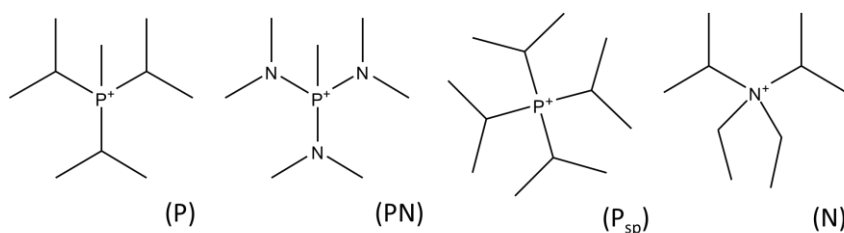
Todas las zeolitas tipo RTH estudiadas en este capítulo han sido sintetizadas en el laboratorio de acuerdo al procedimiento de síntesis descrito en el **Capítulo 3** de la presente tesis doctoral, utilizando agentes directores de estructura tipo alquifosfonio<sup>3</sup> en lugar de los derivados tipo tetraalquilamonio utilizados tradicionalmente. Cabe recordar que, como se ha comentado en la introducción, una de las propiedades más reseñables de los derivados de alquifosfonio es su estabilidad térmica, lo que permite la síntesis de zeolitas a mayores temperaturas.<sup>4</sup> Además, el uso de ADEs con P permite utilizar el átomo de <sup>31</sup>P (I=1/2, 100% abundancia natural) como sonda de RMN<sup>3-12</sup> para estudiar cómo se disponen las moléculas dentro de las zeolitas, mientras que el <sup>14</sup>N (I=1, 99.6% abundancia natural) presenta dificultades por su baja sensibilidad (baja razón giromagnética) y su carácter cuadrupolar.<sup>13-15</sup>

Los materiales se han caracterizado utilizando una serie de técnicas como difracción de rayos X o microscopía electrónica de barrido entre otras, y principalmente haciendo uso de la Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido.



### 4.1 Influencia de las condiciones de síntesis en las propiedades estructurales de la zeolita RTH pura sílice.

Como ya se ha descrito en el **Capítulo 3**, la zeolita RTH se ha sintetizado utilizando cuatro ADEs diferentes que se nombrarán utilizando el término entre paréntesis: *triisopropil(metil)fosfonio* (P), *tris(dimetilamino)(metil)fosfonio* (PN), *tetraisopropilfosfonio* (P<sub>sp</sub>) y *dietildiisopropilamonio* (N)<sup>3</sup>. En la **Figura 4. 2** se presentan las formulas estructurales junto con las abreviaturas utilizadas para cada uno de ellos.



**Figura 4. 2.** Relación de ADEs utilizados en la síntesis de las zeolitas RTH.

En la **Tabla 4. 1** se muestra la composición química de las zeolitas RTH sintetizadas utilizando geles de síntesis de composición equivalente (ver **Capítulo 3**). La nomenclatura de las muestras RTH está precedida por la abreviatura del ADE utilizado, y los números del subíndice indican la temperatura de síntesis y el tiempo en semanas respectivamente.

**Tabla 4. 1.** Composición química de las zeolitas RTH pura sílice.

Muestra	Si/ ADE <sup>1</sup>	ADE (mmol/g)	ADE/ c.u.	%wt F <sup>2</sup>	F/ c.u.	F/ADE <sup>1</sup>
P-RTH <sub>135,1</sub>	15.2	0.87	2.1	1.4	1.8	0.85
P-RTH <sub>150,2</sub>	15.0	0.84	2.1	1.3	1.7	0.81
P-RTH <sub>175,2</sub>	16.3	0.81	2.0	1.6	2.0	1.05
P-RTH <sub>175,4</sub>	15.9	0.82	2.0	1.6	2.0	1.01
P <sub>sp</sub> -RTH <sub>150,2</sub>	16.4	0.82	2.0	1.1	1.4	0.72
PN-RTH <sub>135,2</sub>	15.4	0.87	2.1	1.3	1.7	0.82

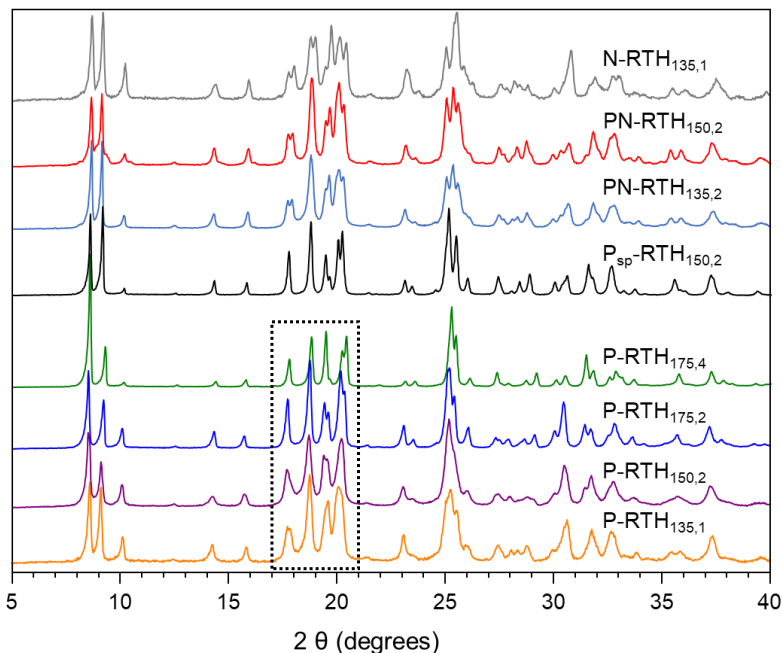
PN-RTH <sub>150,2</sub>	17.1	0.82	1.9	1.3	1.6	0.84
N-RTH <sub>135,1</sub>	16.8	0.84	1.9	1.4	1.7	0.90

Gel de síntesis:  $1\text{SiO}_2 : 0.4\text{ADE}^+\text{OH}^- : 3.5\text{-}10\text{H}_2\text{O} : 0.4\text{HF}$ . <sup>1</sup>Relaciones molares. <sup>2</sup>Cuantificación por <sup>19</sup>F RMN.

La zeolita **N-RTH** sólo se pudo sintetizar a 135 °C puesto que el ADE se degradó a mayores temperaturas. Se intentó sintetizar la zeolita **PN-RTH** a 175 °C, obteniéndose una fase densa de SiO<sub>2</sub> (tridimita) en el primer estudio y la degradación del propio ADE durante la síntesis en el segundo. Estudios previos en nuestro grupo ya revelaban que la estabilidad térmica de los ADE tipo aminofosfonio (**PN**) es menor que la de los fosfonios (**P**). Empleando el catión **P** se llevó a cabo un estudio exhaustivo de las características estructurales de la zeolita, variando tanto la temperatura (135 – 175 °C) como el tiempo de síntesis. Además, se realizó un estudio cinético de la cristalización de la zeolita RTH a 175 °C. Por último, para determinar la influencia de la simetría del ADE, se sintetizó la zeolita **P<sub>sp</sub>-RTH** a 150°C y los resultados se compararon con la zeolita **P-RTH<sub>150,2</sub>** (ADE **P**) ya que no fue posible obtener la zeolita **P<sub>sp</sub>-RTH** sintetizada a 175°C.

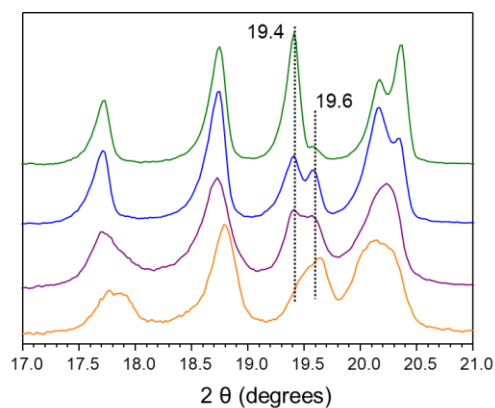
Como se puede observar en la **Tabla 4. 1**, independientemente del catión utilizado y de las condiciones de síntesis (tiempo y temperatura), todas las zeolitas RTH contienen dos cationes orgánicos por celda unidad (ADE/c.u.), que deben estar alojados en las dos cavidades (*t-rth*). La **Tabla 4. 1** muestra el contenido de F por celda unidad y la relación F/ADE, que debería ser 1 para mantener la neutralidad de cargas. Como se puede observar en la **Tabla 4. 1**, las zeolitas sintetizadas a temperaturas inferiores a 175 °C tienen una relación F/ADE menor a 1, por lo que hay cargas positivas del ADE que no están compensadas por F<sup>-</sup>. Para mantener la electroneutralidad electrostática las zeolitas deben tener defectos de conectividad de red tipo Si-O<sup>-</sup> que compensan la carga positiva restante del ADE.

La **Figura 4. 3** muestra los difractogramas de rayos X de todas las zeolitas recogidas en la **Tabla 4. 1**. Todos ellos son característicos de la estructura tipo RTH y permiten descartar la presencia de material amorfo, ya que no se observa ninguna banda ancha en la región de 20 – 30°.



**Figura 4. 3.** Difractogramas de Rayos X de las zeolitas RTH sintetizadas.

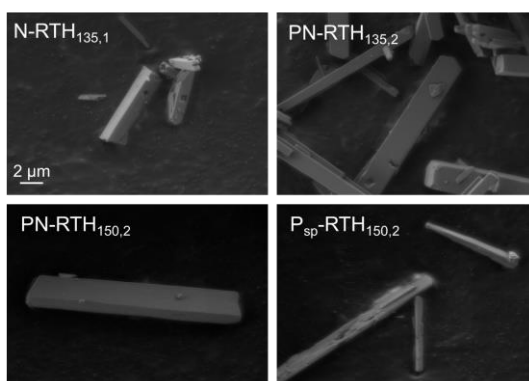
En los difractogramas de las zeolitas **P-RTH<sub>x,y</sub>** se puede observar cómo a medida que se incrementa el tiempo y temperatura de síntesis, disminuye la anchura de los picos y aumenta la resolución, lo que sugiere un mayor tamaño de cristal.<sup>16</sup> En el difractograma de RX de la zeolita **P-RTH<sub>135,1</sub>** aparece un pico ancho a  $2\theta = 19.6^\circ$  que coexiste con otro pico a  $2\theta = 19.4^\circ$ . Cuando se aumenta la temperatura y tiempo de síntesis hasta  $175^\circ\text{C}$  y 30 días, zeolita **P-RTH<sub>175,4</sub>**, el difractograma muestra únicamente el pico a  $2\theta = 19.4^\circ$ . La evolución de esos picos de difracción (zona encuadrada) se muestra en la **Figura 4. 4**.

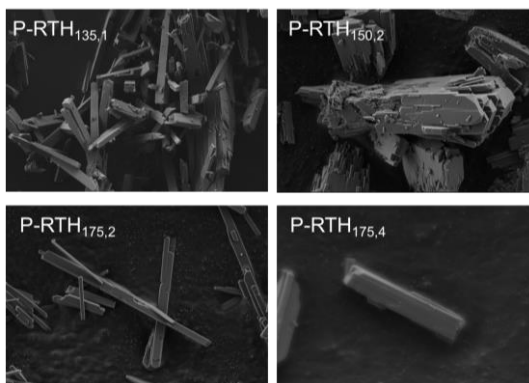


**Figura 4. 4.** Ampliación de los difractogramas de las P-RTH<sub>x,y</sub>. De abajo a arriba: P-RTH<sub>135,1</sub>, P-RTH<sub>150,2</sub>, P-RTH<sub>175,2</sub>, P-RTH<sub>175,4</sub>.

El difractograma de Rayos X de la zeolita **P<sub>sp</sub>-RTH** es muy similar a los mostrados para las zeolitas **P-RTH**, mientras que los de las zeolitas sintetizadas con los cationes **PN** y **N** son más similares entre sí.

La **Figura 4. 5** muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido (FESEM) de las zeolitas RTH sintetizadas en diferentes condiciones.





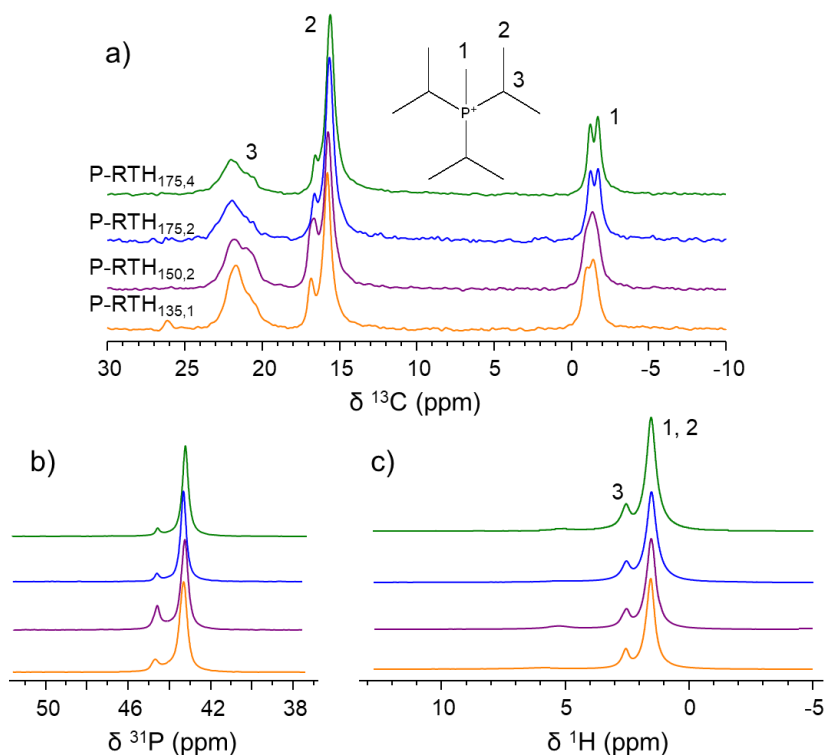
**Figura 4. 5.** Imágenes de FESEM de las zeolitas RTH sintetizadas (manteniendo la cota en todas ellas).

La principal característica de los cristales de zeolita RTH es que están elongados en una de las direcciones. A pesar de variar las condiciones de síntesis y el ADE empleado, los cristales son similares en cuanto a morfología y tamaño.

#### 4.1.1 Caracterización estructural por Resonancia Magnética Nuclear de la zeolita P-RTH sintetizada en medio fluoruro

Con el objetivo de profundizar en el origen de las diferencias observadas por difracción de rayos X, se procedió a un estudio exhaustivo de las zeolitas **P-RTH<sub>x,y</sub>** utilizando la técnica de RMN. En la **Figura 4. 6** se muestran los espectros de RMN de <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P y <sup>1</sup>H correspondientes al catión <sup>1</sup>Pr<sub>3</sub>MeP<sup>+</sup> en las muestras **P-RTH<sub>x,y</sub>**. Los espectros de RMN de <sup>13</sup>C muestran 3 grupos de señales, que aparecen en los intervalos  $\delta^{13}\text{C} = -3 \text{ ppm} - 0 \text{ ppm}$  atribuidas al grupo  $-\text{P}-\text{CH}_3$ , entre  $\delta^{13}\text{C} = 13 \text{ ppm} - 18 \text{ ppm}$  debidas a los grupos  $-\text{P}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$  y  $\delta^{13}\text{C} = 19 \text{ ppm} - 25 \text{ ppm}$  asignadas al grupo  $-\text{P}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$  (indicadas como (1), (2) y (3) respectivamente en la **Figura 4. 6a**). El desdoblamiento de la señal a  $\delta^{13}\text{C} \approx -1 \text{ ppm}$  se debe al acoplamiento escalar  $J$  entre los átomos de <sup>13</sup>C y <sup>31</sup>P ( $J_{\text{CP}} = 50 \text{ Hz}$ ). Las señales de los átomos de <sup>13</sup>C de las cadenas isopropílicas (2 y 3, **Figura 4. 6a**) presentan más de una componente, lo que indica que existe más de un entorno químico de <sup>13</sup>C que podría atribuirse a ligeras diferencias en la posición del ADE o de las propias cadenas alquílicas en el interior de la zeolita. Los

espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  indican que el ADE no ha sufrido degradación al variar las condiciones de síntesis.



**Figura 4. 6.** Espectros de RMN de las zeolitas P-RTH<sub>x,y</sub>: a)  $^{13}\text{C}$ -CP, b)  $^{31}\text{P}$  y c)  $^1\text{H}$ .

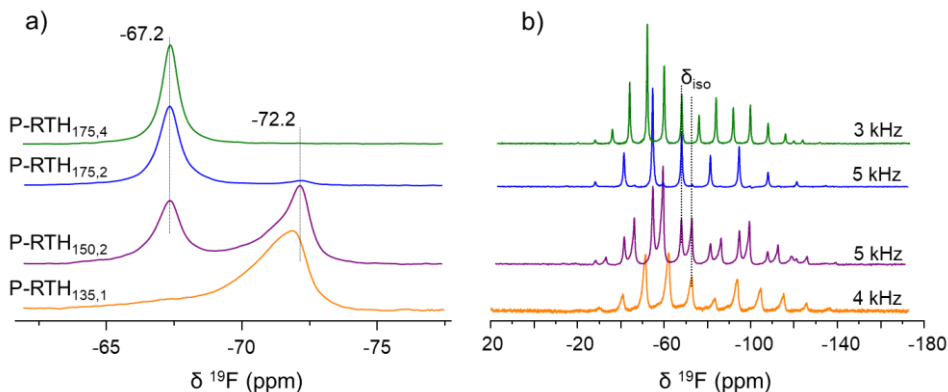
Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de las zeolitas **P-RTH** se representan en la **Figura 4. 6b**. Todos ellos muestran una señal principal a  $\delta^{31}\text{P} = 43.3$  ppm y otra más débil a  $\delta^{31}\text{P} = 44.6$  ppm, cuyas intensidades relativas varían ligeramente con las condiciones de síntesis. Estos resultados sugieren que los átomos  $^{31}\text{P}$  de las moléculas del ADE en la zeolita no son exactamente equivalentes. De manera tentativa, las componentes minoritarias de los grupos 2 y 3 de los espectros de  $^{13}\text{C}$  podrían estar relacionadas con la señal a  $\delta^{31}\text{P} = 44.6$  ppm de menor intensidad.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  en la **Figura 4. 6c** constan de dos señales a  $\delta^1\text{H} = 1.5$  ppm y  $\delta^1\text{H} = 2.6$  ppm correspondientes a los hidrógenos de los grupos metil y metino del  $^i\text{Pr}_3\text{MeP}^+$  (indicadas como (1), (2) y (3) respectivamente en la **Figura 4. 6a**). Se observa además una señal débil a

$\delta^1\text{H} = 5.5$  ppm de agua que puede haber quedado ocluida en el interior de las zeolitas o adsorbida en superficie. Cabe destacar que no se observa la señal a  $\delta^1\text{H} \approx 10.5$  ppm correspondiente a defectos zeolíticos tipo  $\text{Si-O}^- \cdots \text{HO-Si}$ ,<sup>17-20</sup> lo que indicaría que estos materiales son altamente cristalinos con pocos defectos estructurales de acuerdo con la relación F/ADE mostrada en la **Tabla 4. 1**.

En la **Figura 4. 7** se muestran los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  registrados a velocidades de giro en el rango de 3 - 5 kHz y a 20 kHz. Los espectros medidos a velocidades de giro bajas contienen la señal isótropa (que no modifica su desplazamiento químico) y un patrón de bandas de rotación equiespaciadas por la frecuencia de giro de la muestra. La aparición de las bandas de rotación está originada por la anisotropía de desplazamiento químico (CSA), que refleja la simetría del entorno de coordinación de los átomos de F. A velocidades de giro bajas, la envolvente del patrón de bandas de rotación reproduce la forma de la anisotropía (CSA) de las señales. De esta manera, el análisis de los espectros medidos a velocidades de giro bajas permite determinar los parámetros que caracterizan la anisotropía de desplazamiento químico y obtener información acerca de la simetría del entorno del núcleo. A velocidades de giro altas, mayores que la magnitud de las interacciones de CSA, la interacción CSA se promedia y las bandas de rotación desaparecen.<sup>21</sup>

La **Figura 4. 7a** presenta los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  girando la muestra a 20 kHz. El espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la muestra sintetizada en condiciones más suaves, **P-RTH<sub>135,1</sub>**, da una señal asimétrica a  $\delta^{19}\text{F} = -72.2$  ppm,<sup>3</sup> mientras que la muestra obtenida a 150 °C y dos semanas de tiempo de síntesis, **P-RTH<sub>150,2</sub>**, presenta una señal adicional a  $\delta^{19}\text{F} = -67.2$  ppm. Las muestras **P-RTH<sub>175,2</sub>** y **P-RTH<sub>175,4</sub>** sintetizadas a 175 °C presentan casi exclusivamente la señal, relativamente fina y simétrica (anchura de 0.7 ppm), a  $\delta^{19}\text{F} = -67.2$  ppm, aunque se observa la señal a  $\delta^{19}\text{F} = -72.2$  ppm muy débil en el espectro de la muestra **P-RTH<sub>175,2</sub>** y desaparece para la zeolita **P-RTH<sub>175,4</sub>**. La observación de dos señales de  $^{19}\text{F}$  indica que existen dos entornos químicos de F diferentes. Por lo tanto, aunque los difractogramas de RX indican que el orden estructural a largo alcance se mantiene, la espectroscopia de RMN de  $^{19}\text{F}$  sugiere que la estructura local de las muestras se modificaría sensiblemente con las condiciones de síntesis.



**Figura 4. 7.** Espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  RMN: a) giro a 20kHz y b) a las velocidades de giro indicadas.

La **Figura 4. 7b** muestra los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de las zeolitas **P-RTH<sub>x,y</sub>** medidos a bajas velocidades de giro, con un patrón de bandas de rotación asimétrico que indican CSA, **Figura 4. 7b**. El flúor se aloja en las subunidades zeolíticas más pequeñas<sup>22-26</sup>, por lo que en la estructura tipo RTH, el flúor se encuentra en las cajas *t-c/e* de acuerdo con lo postulado en literatura.<sup>3</sup>

La simulación de los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  registrados a bajas velocidades de giro permite obtener los parámetros que caracterizan la anisotropía de la señal<sup>23-25</sup> y que se muestran en la **Tabla 4. 2**.  $\delta_{ii}$  corresponde a las componentes del tensor del desplazamiento químico en cada una de las tres direcciones del espacio. El valor de *span* ( $\Omega$ ) describe la anchura máxima del patrón de bandas de rotación y el parámetro CSA es una medida de la desviación máxima de las componentes del tensor de desplazamiento químico del valor isotrópico. El parámetro *skew* ( $\kappa$ ) es una medida de la orientación y magnitud de la asimetría de los tensores de desplazamiento químico. Valores de  $\kappa$  de  $\pm 1$  indican simetría axial de los tensores y valores de  $\kappa$  cercanos a 0 indicarían simetría esférica. El parámetro de asimetría ( $\eta$ ) da una idea de la desviación de la simetría respecto de la simetría axial, correspondiéndose con valores  $\eta = 0$ .<sup>27</sup>

Los valores que más se utilizan para caracterizar el átomo de flúor en zeolitas son el *span* y  $\kappa$  ya que sus valores están relacionados con la existencia de enlace Si-F. En muestras donde existe el enlace Si-F, como en la zeolita STF, se obtienen valores de  $\Omega \sim 80$  ppm y de  $\kappa \approx 1$ , lo que denota



simetría axial.<sup>24</sup> Las señales de RMN de <sup>19</sup>F de átomos no enlazados a Si, por ejemplo en la zeolita MFI, dan valores de  $\Omega \sim 50$  ppm y de  $\kappa \approx 0$ , denotando simetría esférica.<sup>25</sup> La simulación de los espectros de la **Figura 4. 7b** se realizó utilizando dos componentes de F para la señal a  $\delta^{19}\text{F} = -72.2$  ppm y una única componente en el caso de la señal a  $\delta^{19}\text{F} = -67.2$  ppm. Los valores de  $\Omega$  obtenidos están comprendidos entre 75 y 90 ppm y los valores de  $\eta$  y  $\kappa$  tienden a 0 y 1 respectivamente. De esta manera se puede concluir que la simetría de los átomos de flúor en ambas señales es axial y manifiesta la existencia del enlace Si-F en la zeolita RTH.

**Tabla 4. 2.** Parámetros calculados tras la simulación de los espectros de RMN de <sup>19</sup>F a bajas velocidades de giro.

Simulación de la anisotropía de desplazamiento químico de <sup>19</sup> F														
		Señal a -72 ppm						Señal a -67 ppm						
$\delta_{\text{iso}}^{\text{exp}}$ (ppm)	$\delta_{\text{ii}}$ (ppm)	$\delta_{\text{iso}1}$ (ppm)	CSA (ppm)	$\Omega$ (ppm)	$\eta$	$\kappa$	$\delta_{\text{ii}}$ (ppm)	$\delta_{\text{iso}2}$ (ppm)	CSA (ppm)	$\Omega$ (ppm)	$\eta$	$\kappa$		
P-RTH <sub>135,1</sub>	-72.7	-39.6												
		-49.6	-72.6	-55.9	88.9	0.18	0.8		--					
		-128.5												
		-39.2												
		-56.7	-71.6	-47.3	79.6	0.37	0.6		--					
P-RTH <sub>150,2</sub>	-72.8	-38.6								-40.4				
		-54.0	-72.8	-53.1	87.4	0.29	0.7		-48.4	-68.0	-47.2	74.7	0.17	0.8
		-125.9							-115.2					
		-68.0	-40.1											
		-53.6	-72.1	-50.5	82.5	0.27	0.7		--					
P-RTH <sub>175,2</sub>	-72.8	-47.1								-37.7				
		-47.1	-72.8	-51.1	77.1	0.00	1.0		-51.4	-68.0	-46.9	77.2	0.29	0.7
		-68.0	-124.2						-114.9					
P-RTH <sub>175,4</sub>	-68.1									-39.0				
			--						-49.3	-68.1	-47.9	77.0	0.21	0.7
									-116.0					

\*Calculados utilizando las siguientes notaciones.  $\delta_{\text{iso}} = (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})/3$ ;  $\delta_{\text{ii}} = \delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33}$ ;  $\Omega = \delta_{11} - \delta_{33}$ ;  $\kappa = 3(\delta_{33} - \delta_{\text{iso}})/\Omega$  y  $\eta = (\delta_{22} - \delta_{11})/(\delta_{33} - \delta_{\text{iso}})$ ;  $\text{CSA} = \delta_{33} - \delta_{\text{iso}}$ .

El análisis de los espectros de RMN de <sup>19</sup>F permite concluir que las condiciones de síntesis, tanto tiempo como temperatura, afectan a la simetría del átomo de <sup>19</sup>F y por tanto a su posición en las subunidades *t-c/e* de la zeolita. De esta manera, el entorno de los átomos de <sup>19</sup>F es más homogéneo y simétrico en las zeolitas sintetizadas a mayores temperaturas y tiempos de síntesis, mientras que se encuentra en otro

sitio diferente cuando se utilizan menores temperaturas y tiempos de síntesis. Por lo que los dos entornos químicos observados deben estar relacionados con una posición diferente del  $^{19}\text{F}$  en la caja *t-cle* y/o una distancia de enlace diferente.

Los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas RTH se muestran en la **Figura 4. 8**. Todos presentan una serie de picos en el rango de  $\delta^{29}\text{Si} \approx -102$  ppm a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -120$  ppm atribuidos a especies de silicio con cuatro silicios como segundos vecinos ( $\text{Si}(4\text{Si})$ , entornos  $\text{Q}^4$ ). Las señales son sensiblemente más anchas en las zeolitas sintetizadas en condiciones más suaves, **P-RTH<sub>135,1</sub>** y **P-RTH<sub>150,2</sub>**, y además contienen una señal significativa a  $\delta^{29}\text{Si} = -104$  ppm, que es la zona donde aparecen las señales de defectos zeolíticos,  $(3\text{Si})\text{Si-OH}$  denominadas  $\text{Q}^3$ . Los espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  de las muestras **P-RTH<sub>175,2</sub>** y **P-RTH<sub>175,4</sub>** son muy similares y ambos constan de 16 señales finas y simétricas, 15 en la zona de  $\text{Q}^4$  más la señal correspondiente al silicio pentacoordinado. En todas las muestras se puede identificar doblete alrededor de  $\delta^{29}\text{Si} \approx -145$  ppm, debido al acoplamiento escalar entre los núcleos de  $^{19}\text{F}$  y  $^{29}\text{Si}$  (constante de acoplamiento escalar,  $J_{\text{SiF}} \approx 150$  Hz), que se atribuye a la existencia de especies de Si pentacoordinadas, tipo  $\text{O}_4\text{Si-F}$ , de acuerdo con los resultados de RMN de  $^{19}\text{F}$ .<sup>24-25</sup> Los dobletes no aparecen exactamente a los mismos desplazamientos químicos en las cuatro zeolitas. Las zeolitas sintetizadas a  $175^\circ\text{C}$  presentan el doblete a  $\delta^{29}\text{Si} = -144.1$  ppm y  $-146.4$  ppm con una constante de acoplamiento escalar  $J_{\text{SiF}} = 170$  Hz, mientras que en la zeolita **P-RTH<sub>135,1</sub>** aparece a  $\delta^{29}\text{Si} = -146.4$  ppm y  $-148.1$  ppm con una constante de acoplamiento de  $J_{\text{SiF}} = 142$  Hz. La zeolita **P-RTH<sub>150,2</sub>** muestra un triplete en dicha región que no es más que el solapamiento de los dos dobletes descritos anteriormente y que manifiesta la diferencia química de ambos tipos de Si-F de acuerdo a lo observado por RMN de  $^{19}\text{F}$ .

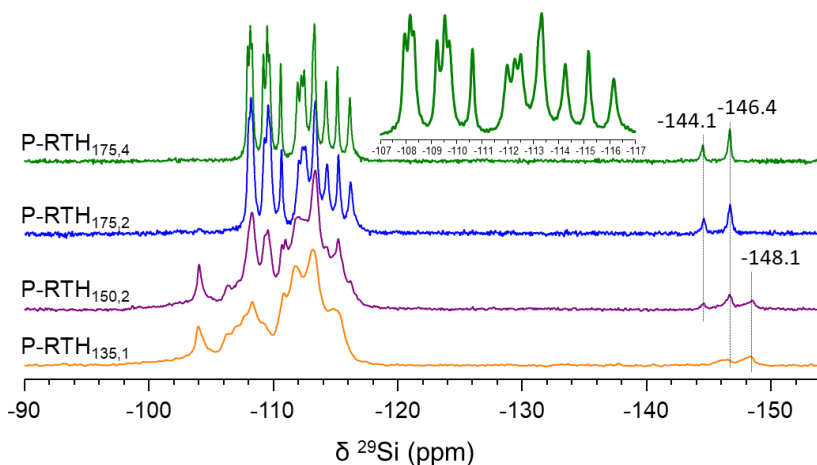


Figura 4. 8. Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas P-RTH $_{x,y}$ .

Las zeolitas **P-RTH $_{135,1}$**  y **P-RTH $_{150,2}$**  tienen un espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  diferente al de las dos zeolitas sintetizadas a mayores temperaturas, con señales significativamente más anchas e indicando que la simetría de la celda unidad cambia dependiendo de la naturaleza y posición del átomo de F en la subunidad *t-cle*.

La **Figura 4. 9** muestra la deconvolución del espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra **P-RTH $_{175,4}$**  utilizando 16 señales de igual intensidad, cuyo desplazamiento químico se muestra en la **Tabla 4. 3**.

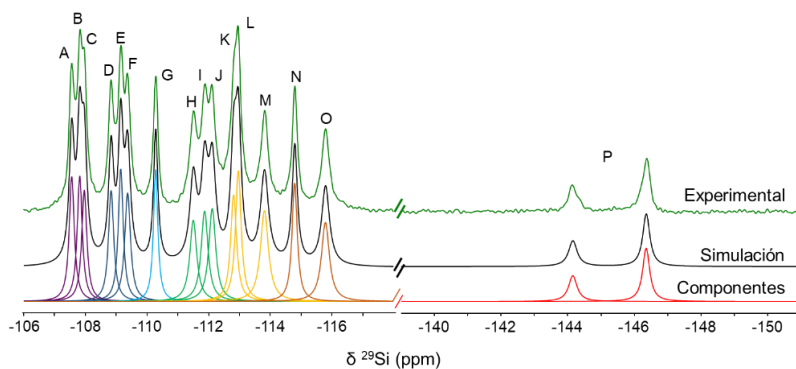


Figura 4. 9. Deconvolución del espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra P-RTH $_{175,4}$ .

Puesto que la celda unidad de la zeolita tipo RTH tiene 32 posiciones cristalográficas, la presencia de 16 picos de la misma intensidad en el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  indicaría que cada uno de ellos tendría una multiplicidad de 2 suponiendo que la celda unidad no cambia.

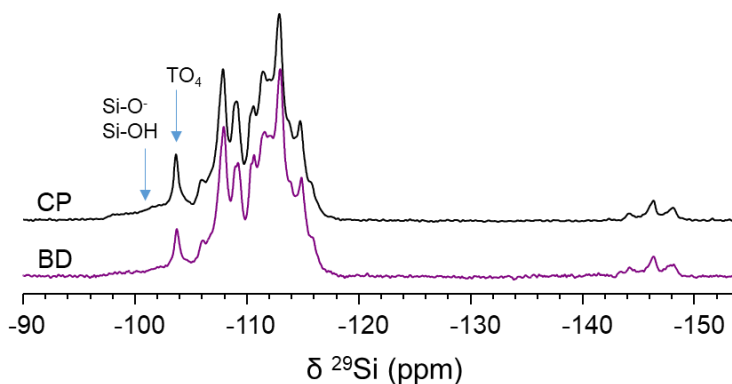
**Tabla 4. 3.** Desplazamientos químicos de las 16 componentes del espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra **P-RTH<sub>175,4</sub>**.

Señal	$\delta_x$ (ppm)	Señal	$\delta_x$ (ppm)
A	-107.56	I	-111.87
B	-107.82	J	-112.11
C	-107.97	K	-112.81
D	-108.84	L	-112.96
E	-109.15	M	-113.81
F	-109.36	N	-114.79
G	-110.28	O	-115.79
H	-111.50	P	-144.16 -146.36

La resolución de los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  es mayor cuando las zeolitas presentan una señal de flúor más simétrica, en este caso la señal a  $\delta^{19}\text{F} = -67.2$  ppm (**P-RTH<sub>175,2</sub>** y **P-RTH<sub>175,4</sub>**), lo que permite identificar las 16 señales de silicio. La observación de la señal de  $^{19}\text{F}$  a  $\delta^{19}\text{F} = -72.2$  ppm, que es más ancha y asimétrica, repercute en un espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  con señales más anchas y la aparición de una señal a  $\delta^{29}\text{Si} = -104$  ppm que podría estar relacionada con la existencia de defectos zeolíticos. Cálculos teóricos tipo DFT que se están haciendo en el ITQ sugieren que el flúor se puede coordinar a dos posiciones  $\text{TO}_4$  diferentes que darían diferente señal en el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  como se ha observado experimentalmente. Estos resultados sugieren que la posición del átomo de F en la subunidad *t-c/e* influye en la simetría y homogeneidad de los entornos de Si, tal y como se muestra en los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$ .

En la **Figura 4. 10** se comparan los espectros de RMN de polarización cruzada (CP)  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  y de pulso simple (BD, hpdec) de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita **P-RTH<sub>150,2</sub>**. El espectro de polarización cruzada aumenta la

intensidad relativa de las señales de  $^{29}\text{Si}$  próximas a  $^1\text{H}$ , por lo que los defectos zeolíticos, especies tipo  $\text{Si-OH/Si-O}^-$  deberían aumentar su intensidad respecto de las especies  $\text{Q}^4$ . Los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la **Figura 4. 10** son muy similares ya que en muestras originales se produce la transferencia de polarización de todos los  $^1\text{H}$  que contiene el ADE. Sin embargo, el espectro de CP permite distinguir una banda ancha a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -100$  ppm atribuido a la pequeña proporción de defectos estructurales que contiene el material, de acuerdo con el valor de la relación molar F/ADE. La señal a  $\delta^{29}\text{Si} = -104$  ppm, no aumenta significativamente su intensidad en el espectro de CP, por lo que se puede asignar a un silicio de una posición cristalográfica con un ángulo promedio T-O-T anormalmente cerrado. Los espectros de RMN de polarización cruzada  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  (no mostrados) de las muestras **P-RTH<sub>175,2</sub>** y **P-RTH<sub>175,4</sub>** ponen de manifiesto que no contienen defectos estructurales de acuerdo con la relación F/ADE mostrada en la **Tabla 4. 1**.

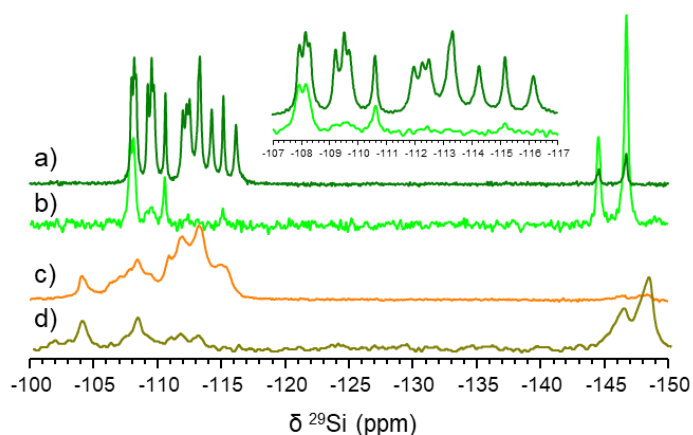


**Figura 4. 10.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita **P-RTH<sub>150,2</sub>** en condiciones de pulso simple (BD) y polarización cruzada (CP).

Como ya se ha comentado, la estructura tipo RTH de la zeolita calcinada posee cuatro posiciones cristalográficas de multiplicidad ocho para dar lugar a las 32 posiciones cristalográficas que componen la celda unidad, que deberían dar 4 señales de igual intensidad en el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$ . Sin embargo, el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita RTH de síntesis, que contiene el catión orgánico y flúor, muestra 16 señales que corresponderían a 16 posiciones cristalográficas diferentes en el material, es decir, se produce una disminución de la simetría de la celda unidad del material. Este fenómeno de desdoblamiento de señales de  $^{29}\text{Si}$

(disminución de simetría de la celda unidad) que se produce en presencia de ADE y F en el interior del material como ya se ha descrito para la zeolita STF. La celda unidad de estructura tipo STF posee cuatro subunidades *t-nuh* o *stf* ( $[4^4 5^6]$  donde se encuentran 2 átomos de flúor), fusionadas dos a dos a través del anillo de 4 miembros, resultando una estructura  $[4^1.5^{12}]$  constituida por un total de 16 átomos de Si. Una ocupación del 50% del flúor en las cajas *t-nuh* da lugar a la aparición de las 16 señales de Si en la zeolita STF *as-made*, de forma similar como ocurre con la zeolita RTH.<sup>24</sup>

La **Figura 4. 11** se comparan los espectros de RMN de pulso simple de  $^{29}\text{Si}$  y de polarización cruzada  $^{19}\text{F} - ^{29}\text{Si}$  (tiempo de contacto de 0.4 ms), para las muestras **P-RTH<sub>135,1</sub>** y **P-RTH<sub>175,4</sub>**.

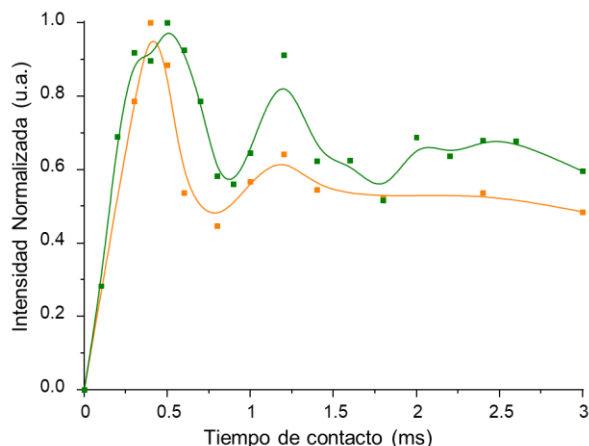


**Figura 4. 11.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{19}\text{F}-^{29}\text{Si}$  CP de las muestras P-RTH<sub>175,4</sub> (a-b) y P-RTH<sub>135,1</sub> (c-d) respectivamente.

La intensidad relativa del pico de  $^{29}\text{Si}$  del doblete aumenta en condiciones de CP debido a la existencia del enlace Si-F y proximidad entre estos dos átomos, también aparecen señales en el espectro de CP en la zona de Si Q<sup>4</sup>, lo que indica proximidad de los Si Q<sup>4</sup> con la especie O<sub>4</sub>Si-F. Las señales de CP de la zona de los Si Q<sup>4</sup> aparecen a diferente desplazamiento químicos (**P-RTH<sub>135,1</sub>**:  $\delta^{29}\text{Si} = -104.0, -108.4, -111.9$  y  $-113.3$  ppm; **P-RTH<sub>175,4</sub>**:  $\delta^{29}\text{Si} = -107.56, -107.82$  y  $-110.28$  ppm), lo que indica que el flúor debe encontrarse localizado en diferentes posiciones cristalográficas, para que la polarización entre  $^{29}\text{Si}$  y  $^{19}\text{F}$  ocurra con diferentes TO<sub>4</sub> de la celda unidad. Además, el experimento de CP  $^{19}\text{F} - ^{29}\text{Si}$  demuestra que la señal a  $\delta^{29}\text{Si} = -104.0$  ppm es realmente una posición

crystallográfica y no un defecto de conectividad ( $\text{Si-OH}\cdots\text{O-Si}$ ), puesto que no se puede esperar que las cargas negativas que compensan el ADE se encuentren próximas.

En la **Figura 4. 12** se muestran las curvas de polarización cruzada  $^{19}\text{F}$ - $^{29}\text{Si}$  obtenidas a partir de la integración de los picos de la especie de silicio pentacoordinado al variar el tiempo de contacto entre 0.1 y 3 ms. La línea que une los puntos no representa el ajuste.

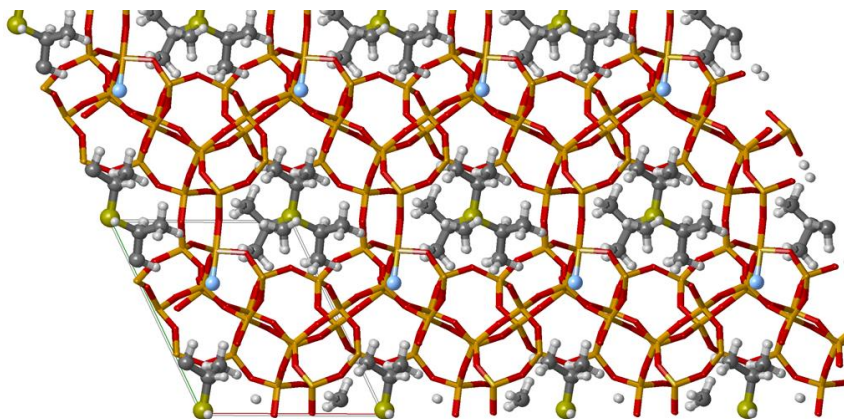


**Figura 4. 12.** Curvas de polarización cruzada  $^{19}\text{F}$ - $^{29}\text{Si}$  de la integración de la señal de la especie Si-F para las muestras P-RTH<sub>175,4</sub> (verde) y P-RTH<sub>135,1</sub> (naranja). (El ajuste de las curvas no se pudo realizar)

Las dos curvas de polarización cruzada de  $^{19}\text{F}$ - $^{29}\text{Si}$  muestran una evolución similar que consiste en un máximo alrededor de 0.4 ms seguidas de al menos dos oscilaciones que se observan con mayor nitidez en la muestra **P-RTH<sub>175,4</sub>**, probablemente debido al mayor orden local de los átomos de Si y F en dicha zeolita. Un ajuste de los puntos experimentales de acuerdo a las expresiones mostradas en bibliografía<sup>22-24, 26, 28-30</sup> permite obtener la constante de acoplamiento dipolar entre los átomos de Si y F, y con ella la distancia interatómica. No obstante, las similitudes de las oscilaciones y la posición del máximo de la curva permiten afirmar que la distancia Si-F es prácticamente la misma en ambas muestras. La primera oscilación de la muestra **P-RTH<sub>135,1</sub>** se encuentra ligeramente desplazada a tiempos de contacto más cortos, lo que sugiere un ligero acortamiento del enlace Si-F. En ese sentido, este experimento permite concluir que las diferencias observadas para las muestras no son debidas a una diferente

longitud de enlace de la especie Si-F sino a una localización diferente del F en la caja *t-cle*.

La celda unidad teórica de la estructura tipo RTH contiene 32 átomos de Si (4 posiciones cristalográficas con multiplicidad 8) y ocho operaciones de simetría que describen dicha celda. Cuando se introducen dos ADEs y 2 átomos de F (como se calculó previamente por ICP y RMN de  $^{19}\text{F}$ ) en la estructura, sólo se conserva la operación de simetría  $1/2+x, 1/2+y, +z$ , que relaciona: los dos átomos de F, los dos átomos de P y dos átomos de Si (dos grupos de 16 señales de  $^{29}\text{Si}$ ). Puesto que no existe ningún grupo espacial de simetría que contenga esa única operación de simetría fue necesario redefinir una nueva celda unidad que justificase los resultados obtenidos por RMN de  $^{29}\text{Si}$ . La nueva celda ( $\text{Si}_{16}\text{O}_{32}$ ) se muestra resaltada en la **Figura 4. 13** y contiene un ADE y un F por celda unidad, lo que resultó en una simulación de los patrones de DRX muy precisa.



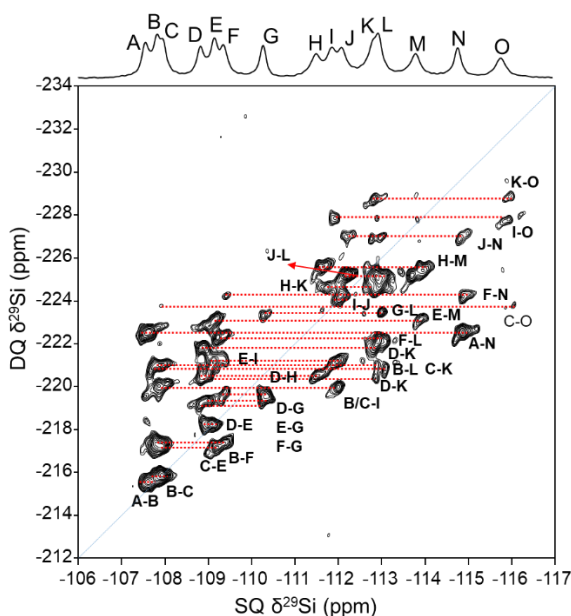
**Figura 4. 13.** Resolución de la estructura RTH, incluyendo la localización del catión orgánico y el flúor, resaltando la celda unidad ( $\text{Si}_{16}\text{O}_{32}$ ).

La posición de la molécula del ADE se obtuvo mediante la simulación del patrón difracción de rayos X de alta resolución aprovechando la existencia del átomo de  $^{31}\text{P}$  que es más pesado y más fácilmente localizable que el átomo de  $^{14}\text{N}$ . Una vez localizado el ADE por DRX, se ubicó el flúor en cada una de las posiciones  $\text{TO}_4$  de la estructura (16 posiciones cristalográficas), se minimizó la energía del sistema y se simuló el desplazamiento químico de los átomos de F mediante DFT. Tras la minimización de energía se observó que el ADE no varió prácticamente su ubicación, lo que refuerza la simulación realizada por DRX. Analizando



los valores de energía y los desplazamientos químicos calculados se concluyó que el flúor que aparece a  $\delta^{19}\text{F} \approx -67$  ppm está localizado en una de las posiciones cristalográficas T2 (celda primitiva) como se muestra en la **Figura 4. 13**.

Para obtener información sobre la conectividad atómica de los átomos de silicio en la estructura RTH, se realizó un experimento tipo *Double Quantum-Single Quantum* (DQ-SQ) de  $^{29}\text{Si}$  utilizando una secuencia tipo *postC7*,<sup>31</sup> basada en interacciones dipolares entre los átomos de  $^{29}\text{Si}$ . El espectro se realizó utilizando un *recoupling time* ( $\tau_r$ ) de 6 ms, que según está descrito en bibliografía, facilita la observación de los primeros vecinos de  $^{29}\text{Si}$ .<sup>32-34</sup> Las señales de correlación de dos átomos de Si próximos darán lugar a una señal espectro de RMN 2D donde el desplazamiento químico en la segunda dimensión (F1) será la suma de los desplazamientos en la primera dimensión (F2) de las señales de Si involucradas. El resultado obtenido para la zeolita **P-RTH<sub>175,4</sub>** se muestra en la **Figura 4. 14a**.



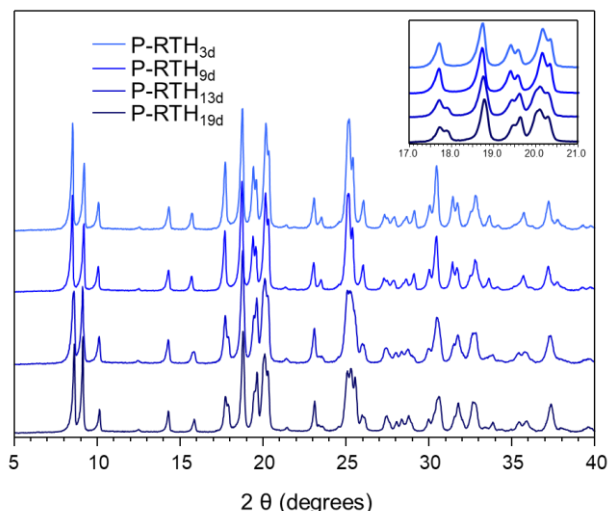
**Figura 4. 14.** a) DQ-SQ de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra P-RTH<sub>175,4</sub>.

Idealmente deberían aparecer 4 señales de correlación para cada una de las posiciones cristalográficas dado el entorno Si(4Si) de la estructura pura sílice RTH.<sup>32-33</sup> Sin embargo, dada la alta resolución del

espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita y que posee numerosas señales que difieren en menos de 0.2 ppm (como los grupos A-B-C, D-E-F, H-I-J o incluso K-L) es muy complicado poder extraer un modelo de conectividad exacto. Aun así, en el espectro de DQ-SQ de  $^{29}\text{Si}$  hay correlaciones que se observan con total claridad que son las que se indican en el propio espectro.

#### 4.1.2 Estudio cinético de cristalización de la zeolita P-RTH a 175 °C

Adicionalmente se realizó un estudio de la síntesis de la zeolita **P-RTH** a 175 °C variando únicamente el tiempo de síntesis entre 3 y 19 días, denominando las zeolitas como **P-RTH<sub>x</sub>d** dónde X es el tiempo de cristalización en días. Los difractogramas de las muestras sintetizadas se recogen en la **Figura 4. 15**, que corresponden con la estructura tipo RTH, destacando que se obtiene la zeolita completamente cristalina a los tres días, no observándose modificaciones significativas al aumentar el tiempo de síntesis. No obstante, se observan ciertas singularidades en la zona entre  $2\theta = 17$  y  $21^\circ$  (ver ampliación en la **Figura 4. 15**), observándose la desaparición del pico a  $2\theta = 17.9^\circ$  y la variación de intensidades relativas en los picos a  $2\theta = 19.4^\circ$  y  $19.7^\circ$  a medida que aumenta el tiempo de síntesis. Cambios en esa zona de los patrones de difracción de Rayos X también se observaron para las zeolitas **P-RTH<sub>xy</sub>** (variando tiempo y temperatura de síntesis), ver **Figura 4. 4**.



**Figura 4. 15.** Difractogramas del estudio cinético de las zeolitas P-RTH<sub>x</sub>d y la zona ampliada entre 17 y 21°.

En **Tabla 4. 4** se muestra la composición química de cada una de las zeolitas **P-RTH<sub>x</sub>d** estudiadas en este apartado, que como se puede observar contienen dos moléculas de ADE y dos átomos de flúor por celda unidad, suponiendo la celda unidad primitiva que contiene 32 átomos de Si. La relación F/ADE resultante para las cuatro muestras es de aproximadamente 1, lo que sugiere que no deben existir defectos de conectividad de red (Si-O<sup>-</sup>/Si-OH) ya que no existe defecto de carga.<sup>17</sup>

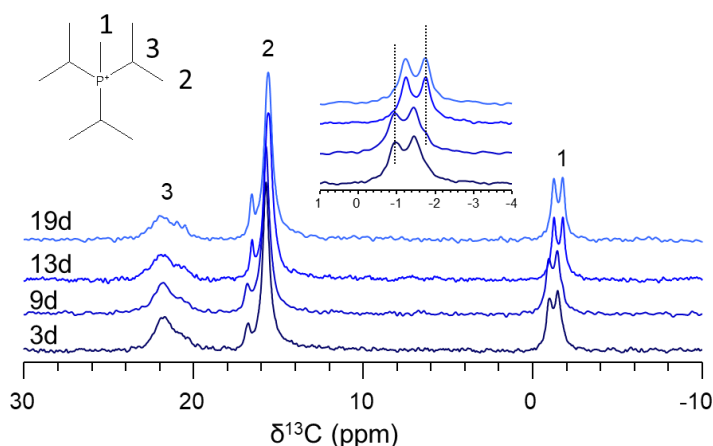
**Tabla 4. 4.** Composición química de las zeolitas P-RTH sintetizadas a 175 °C.

Muestra	ADE (mmol/g)	ADE / c.u.	%wt F <sup>1</sup>	F/ c.u.	F/ADE <sup>2</sup>
P-RTH <sub>3d</sub>	0.82	1.9	1.78	2.1	1.14
P-RTH <sub>9d</sub>	0.81	1.9	1.54	1.9	1.00
P-RTH <sub>13d</sub>	0.84	1.9	1.68	2.0	1.05
P-RTH <sub>19d</sub>	0.81	2.0	1.66	2.1	1.08

<sup>1</sup>Calculado por <sup>19</sup>F RMN. <sup>2</sup>Relación molar.

Los espectros de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P (no mostrados) son prácticamente idénticos a los obtenidos para las zeolitas **P-RTH<sub>x,y</sub>**, **Figura 4. 6**, y no se

observan modificaciones significativas a medida que se aumenta el tiempo de síntesis. En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , **Figura 4. 16**, se identifican las mismas señales que se describieron anteriormente (**Figura 4. 6**) aunque se observa una ligera variación del desplazamiento químico del grupo  $-\text{CH}_3$  del ADE a menores frecuencias con el tiempo de síntesis, lo que podría sugerir una ligera diferencia en la orientación del ADE en la cavidad del material.



**Figura 4. 16.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de las zeolitas P-RTH sintetizadas a 175 °C con la asignación de cada una de las señales.

Los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de las zeolitas **P-RTH<sub>3d</sub>** y **P-RTH<sub>9d</sub>** muestran una señal muy intensa a  $\delta^{19}\text{F} = -71.9$  ppm y otra débil a  $\delta^{19}\text{F} = -67.2$  ppm. Estas mismas señales con intensidades relativas opuestas se observan en los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de las zeolitas obtenidas a tiempos de síntesis más largos, **P-RTH<sub>13d</sub>** y **P-RTH<sub>19d</sub>**. Por tanto, el flúor cambia su entorno químico a medida que avanza el tiempo de síntesis, que se atribuye a que el flúor se enlaza a una posición cristalográfica diferente en la subunidad *t-cle* como ya se sugirió en el estudio previo.

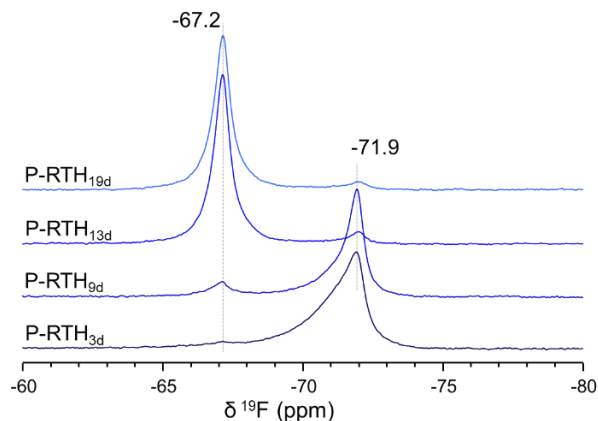


Figura 4. 17. Espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de las muestras P-RTH<sub>xd</sub>.

En la **Figura 4. 18** se muestran los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas **P-RTH<sub>9d</sub>** y **P-RTH<sub>19d</sub>** y el espectro de polarización cruzada (CP)  $^{19}\text{F}$ - $^{29}\text{Si}$  de la zeolita **P-RTH<sub>9d</sub>**. El espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita **P-RTH<sub>19d</sub>** muestra las 16 señales de Si que se describieron anteriormente y además, se puede detectar una pequeña contribución de la señal a  $\delta^{29}\text{Si} = -103.7$  ppm, que se observa cuando el flúor aparece a  $\delta^{19}\text{F} \approx -72$  ppm (ver **Figura 4. 8**).

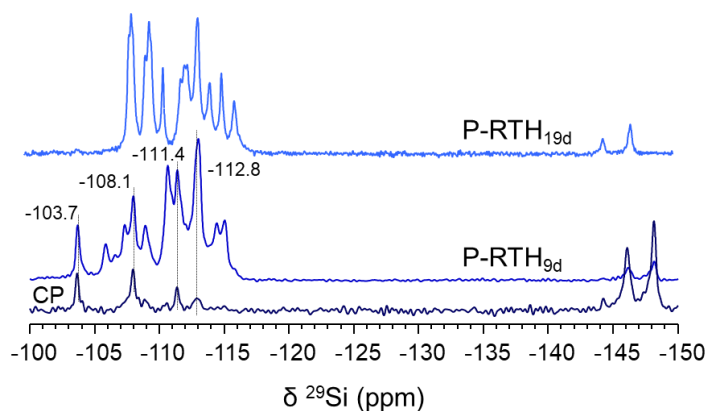


Figura 4. 18. Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las muestras P-RTH<sub>19d</sub> y P-RTH<sub>9d</sub>, también se incluye el espectro de polarización cruzada a través del  $^{19}\text{F}$  (CP).

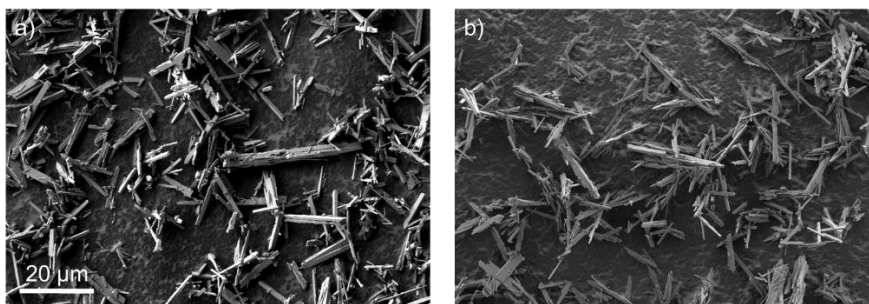
Aunque el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita **P-RTH<sub>9d</sub>** presenta picos más anchos que la muestra **P-RTH<sub>19d</sub>** se pueden distinguir las 15

señales en la zona de  $Q^4$  y el doblete de la especie  $O_4Si-F$  que aparece desplazado a campo alto. El espectro de polarización cruzada  $^{19}F-^{29}Si$  de la zeolita **P-RTH<sub>9d</sub>** (**Figura 4. 18**) muestra un aumento de la intensidad relativa de las señales de  $^{29}Si$  que están cerca del  $^{19}F$  y que aparecen a  $\delta^{29}Si = -103.7, -108.1, -111.4$  y  $-112.8$  ppm, que coinciden con las que se observan en el espectro de CP de  $^{19}F-^{29}Si$  de la zeolita **P-RTH<sub>135,1</sub>**. Tanto las señales de  $^{19}F$  como las de  $^{29}Si$  son más estrechas, en la zeolita **P-RTH<sub>9d</sub>**, indicando una mayor homogeneidad en los entornos de dichos átomos.

Las zeolitas **P-RTH<sub>xd</sub>** presentan una elevada cristalinidad (difracción de Rayos X) y la relación F/ADE  $\approx 1$  en todas ellas, pero el entorno de los átomos de  $^{19}F$  es diferente como se ha comentado anteriormente. Estas observaciones sugerirían que el cambio de entorno que experimenta el flúor al incrementar el tiempo de síntesis supone la rotura del enlace Si-F para formar otro, es decir, una transformación que ocurre en la propia fase sólida ya formada. Dicha variación en los átomos de  $^{19}F$  podría estar acompañada del ligero movimiento del grupo  $-CH_3$  que se observa en los espectros de RMN de  $^{13}C$  (ver ampliación **Figura 4. 16**).

Los resultados obtenidos sugieren que, independientemente de las condiciones de síntesis, se forma una estructura zeolítica que contiene una señal de RMN de  $^{19}F$  a  $\delta^{19}F = -71.9$  ppm (producto cinético) donde el flúor se alojaría en una posición  $TO_4$  concreta en la caja *t-cle*, y al aumentar el tiempo de síntesis dicha señal se desplaza a  $\delta^{19}F = -67.2$  ppm, lo que sugiere que el flúor migra a otra posición  $TO_4$  (producto termodinámico) correspondiente a la estructura propuesta en la **Figura 4. 13**. Se llevó a cabo un experimento adicional introduciendo la zeolita **P-RTH<sub>150,2</sub>**, cuyo espectro de RMN de  $^{19}F$  presenta las dos señales descritas con igual intensidad relativa, en un autoclave a  $175$  °C y agitación durante 6 meses. Después del tratamiento, el espectro de RMN de  $^{19}F$  mostró un aumento de la intensidad relativa de la señal de flúor a  $\delta^{19}F \approx -67.2$  ppm, lo que apoya la idea de que realmente está ocurriendo una transformación en fase sólida.

Las imágenes de las zeolitas **P-RTH<sub>9d</sub>** y **P-RTH<sub>19d</sub>** obtenidas por FESEM se muestran en la **Figura 4. 19**. Los cristales presentan una morfología y tamaño similar, sin diferencias significativas entre las distintas muestras a pesar del tiempo de síntesis.

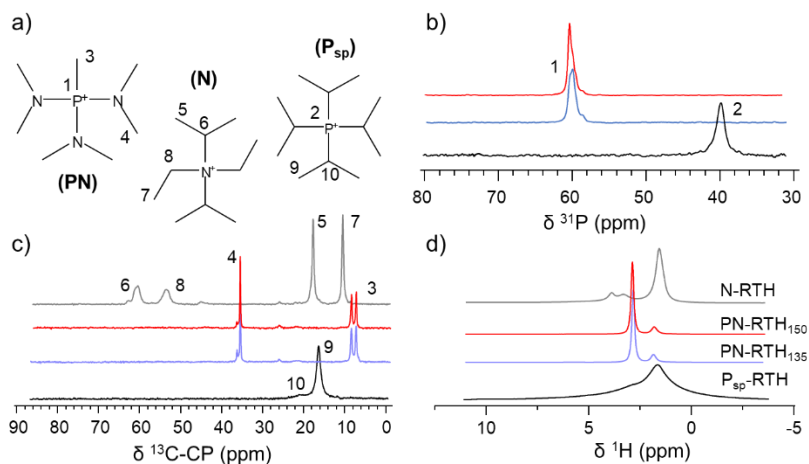


**Figura 4. 19.** Imágenes FESEM de las zeolitas a) P-RTH<sub>9d</sub> y b) P-RTH<sub>19d</sub>.

#### 4.1.3 Influencia del Agente Director de Estructura en la síntesis de zeolita RTH

En la **Tabla 4. 1** se muestra la composición química de las zeolitas RTH sintetizadas utilizando los ADEs  $\text{Et}_2^i\text{Pr}_2\text{N}^+$  (**N**),  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}^+\text{Me}$  (**PN**) y  $^i\text{Pr}_4\text{P}^+$  (**P**) que se muestran en la **Figura 4. 2**. Todas las zeolitas contienen aproximadamente 2 moléculas de ADE por celda unidad, considerando la celda unidad de la estructura primitiva ( $\text{Si}_{32}\text{O}_{64}$ ). En la **Figura 4. 3** se muestran los difractogramas de las zeolitas **N-RTH**, **PN-RTH<sub>135</sub>**, **PN-RTH<sub>150</sub>**, y **P<sub>sp</sub>-RTH** que son típicos de zeolita RTH no observándose diferencias significativas entre ellos. En el difractograma de la zeolita **P<sub>sp</sub>-RTH** se identifican los dos picos a  $2\theta = 19.4^\circ$  y  $19.7^\circ$  lo que sugiere que podrían existir los dos entornos de flúor descritos anteriormente. Como se observa en las imágenes obtenidas por FESEM en la **Figura 4. 5**, el tamaño y morfología de los cristales de RTH no se modifican significativamente al variar el agente director de estructura.

La **Figura 4. 20** muestra los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  de las muestras **PN-RTH<sub>135</sub>**, **N-RTH**, **PN-RTH<sub>150</sub>** y **P<sub>sp</sub>-RTH**.



**Figura 4. 20.** a) ADEs utilizados en la síntesis de las zeolitas RTH; espectros de RMN de b)  $^{31}\text{P}$ , c)  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -CP y d)  $^1\text{H}$ .

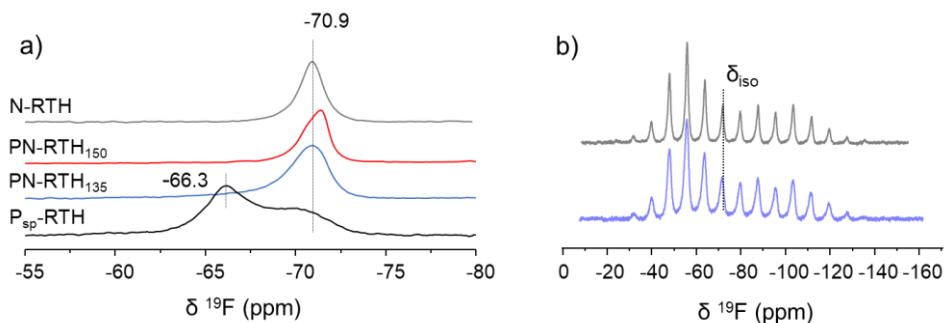
Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  (**Figura 4. 20b**) de las muestras **P<sub>sp</sub>-RTH** y **PN-RTH** presentan una señal simétrica a  $\delta^{31}\text{P} = 39.9$  ppm y  $\delta^{31}\text{P} \approx 60.0$  ppm respectivamente, debida al entorno tetraédrico del P del ADE. Esta última señal (**PN-RTH**) contiene varias componentes lo que indica diferentes entornos de P que podrían estar relacionados con ligeras diferencias en cuanto a la localización o conformación del P del ADE en el interior de la estructura zeolítica.

La **Figura 4. 20c** muestra los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  y la asignación de las señales a los diferentes átomos de  $^{13}\text{C}$  de los ADEs. El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de la zeolita **N-RTH** (**Figura 4. 20c**) consta de 4 señales, dos a  $\delta^{13}\text{C} = 10.5$  ppm y  $\delta^{13}\text{C} = 17.6$  ppm atribuidas a los grupos  $-\text{CH}_3$ , y dos más a  $\delta^{13}\text{C} = 53.4$  ppm y  $\delta^{13}\text{C} = 60.2$  ppm asignadas a los grupos  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}-$  respectivamente. Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de las muestras **PN-RTH** contienen dos grupos de señales a  $\delta^{13}\text{C} = 7.2 - 8.4$  ppm y  $\delta^{13}\text{C} \approx 35.8$  ppm atribuidas a los grupos metilo de los diferentes sustituyentes  $\text{P}-\text{CH}_3$  y  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$  respectivamente. Las señales a  $\delta^{13}\text{C} = 7.4$  y  $8.4$  ppm indican que existen dos grupos metilo ( $\text{P}-\text{CH}_3$ ) ligeramente diferentes, lo que sugiere diferentes orientaciones en la cavidad zeolítica. Finalmente, el espectro de la muestra **P<sub>sp</sub>-RTH** muestra dos señales anchas a  $\delta^{13}\text{C} = 15.9$  y  $\delta^{13}\text{C} = 20.6$  ppm correspondientes a los átomos de carbono de los grupos metilo y al carbono terciario respectivamente.



Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  se muestran en la **Figura 4. 20d**. El espectro de la zeolita **N-RTH** (ADE **N**) consta de 3 señales a  $\delta^1\text{H} = 1.6$  ppm,  $\delta^1\text{H} = 3.3$  ppm y  $\delta^1\text{H} = 3.9$  ppm asignadas a los grupos  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}-$  respectivamente. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de las muestras **PN-RTH** (ADE **PN**) constan de dos señales a  $\delta^1\text{H} = 2$  ppm y  $\delta^1\text{H} = 2.8$  ppm asignadas a los  $^1\text{H}$  del grupo metilo y a los metilos de los grupos dimetilamino. Por último, en el espectro de la muestra **P<sub>sp</sub>-RTH** (ADE **P<sub>sp</sub>**) existen dos señales muy anchas a  $\delta^1\text{H} = 1.6$  ppm y 2.8 ppm asignadas a los grupos  $-\text{CH}_3$  y al hidrógeno enlazado al carbono terciario respectivamente. Asimismo no se observa en los espectros de  $^1\text{H}$  de RMN señales relacionadas con defectos tipo zeolíticos  $\text{Si-O}^\cdot/\text{Si-OH}$  a  $\delta^1\text{H} = 10.5$  ppm.

Los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de las zeolitas **PN-RTH<sub>135</sub>**, **N-RTH**, **PN-RTH<sub>150</sub>** (**Figura 4. 21a**) constan de una única señal a  $\delta^{19}\text{F} \approx -71.0$  ppm, mientras que el de la muestra **P<sub>sp</sub>-RTH** presenta dos señales anchas a  $\delta^{19}\text{F} = -71.0$  ppm y  $\delta^{19}\text{F} = -66.3$  ppm, siendo esta última la más intensa. Todas las señales corresponden a átomos de flúor en las subunidades *t-cle* de la zeolita RTH y enlazados a un átomo de Si. Los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de las zeolitas **PN-RTH<sub>135</sub>** y **PN-RTH<sub>150</sub>** son muy similares y muestran una única banda, esto manifiesta que este catión sólo dirige el flúor a la posición cristalográfica que aparece a  $\delta^{19}\text{F} \approx -72$  ppm. Al utilizar el catión orgánico **P<sub>sp</sub>**, es posible la observación de las dos señales de RMN de flúor descritas hasta el momento, significativamente anchas (respecto de la muestra **P-RTH<sub>150,2</sub>**, ver **Figura 4. 21a** y **Figura 4. 7a**). Este resultado sugiere que la asimetría del ADE tiene una influencia directa en el orden a corto alcance de los átomos de flúor en la zeolita. Estudios previos en nuestro grupo<sup>3</sup> y descritos en bibliografía<sup>35</sup> han revelado que la interacción electrostática,  $\text{ADE}^+\cdots\text{F}^-$ , se ve más favorecida al utilizar ADEs asimétricos (en nuestro caso, ADE **P** vs **P<sub>sp</sub>**), donde una de las cadenas alquílicas es más corta y se puede minimizar la distancia entre cargas y maximizar la interacción electrostática entre los núcleos de P y F.



**Figura 4. 21.** Espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de las zeolitas RTH sintetizadas con diferentes ADEs, velocidad de giro: a) 20 kHz y b) 3 kHz.

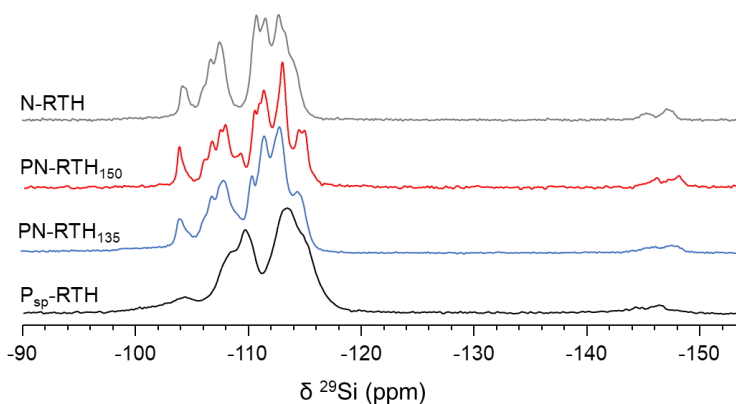
Los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de las zeolitas **N-RTH** y **PN-RTH<sub>135</sub>** registrados a bajas velocidades de giro se muestran en la **Figura 4. 21b**. Los espectros consisten en la señal isotrópica (marcada en la **Figura 4. 21b**) junto con bandas de rotación equiespaciadas según la frecuencia de rotación de la muestra. La simulación de los espectros permite obtener los parámetros que describen la anisotropía de la señal y que están recogidos en la **Tabla 4. 5**. Los patrones de bandas de rotación son similares a los obtenidos para las zeolitas **P-RTH<sub>x,y</sub>** y son típicos de flúor enlazado a silicio, caracterizándose por valores de  $\Omega \approx 80$  ppm,  $\eta \approx 0.23$  y  $\kappa \approx 0.70$  que indican que la simetría del entorno del átomo de flúor tipo axial, es decir, existencia de enlace Si-F.<sup>23-24</sup> Desafortunadamente, la anchura de la señales de  $^{19}\text{F}$  en la zeolita **P<sub>sp</sub>-RTH** hace que sea difícil obtener un patrón de bandas de rotación.

**Tabla 4. 5.** Resultado de la simulación de los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  medidos a bajas velocidades de giro.

	$\delta_{ii}$ (ppm)	$\delta_{iso}$ (ppm)	CSA (ppm)	$\Omega$ (ppm)	$\eta$	$\kappa$
N-RTH	-40.0					
	-51.6	-71.6	-51.8	83.5	0.23	0.7
	-123.4					
PN-RTH <sub>135</sub>	-40.5					
	-52.2	-71.6	-50.5	81.6	0.23	0.7
	-122.1					

\*Calculados utilizando las siguientes notaciones.  $\delta_{iso} = (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})/3$ ;  $\delta_{ii} = \delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33}$ ;  $\Omega = \delta_{11} - \delta_{33}$ ;  $\kappa = 3(\delta_{33} - \delta_{iso})/\Omega$  y  $\eta = (\delta_{22} - \delta_{11})/(\delta_{33} - \delta_{iso})$ .

En la **Figura 4. 22** están representados los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas **PN-RTH<sub>135</sub>**, **N-RTH**, **PN-RTH<sub>150</sub>** y **P<sub>sp</sub>-RTH**, que son similares para las muestras sintetizadas con los ADEs **N** y **PN**, mientras que el de la zeolita **P<sub>sp</sub>-RTH** muestra una menor resolución.



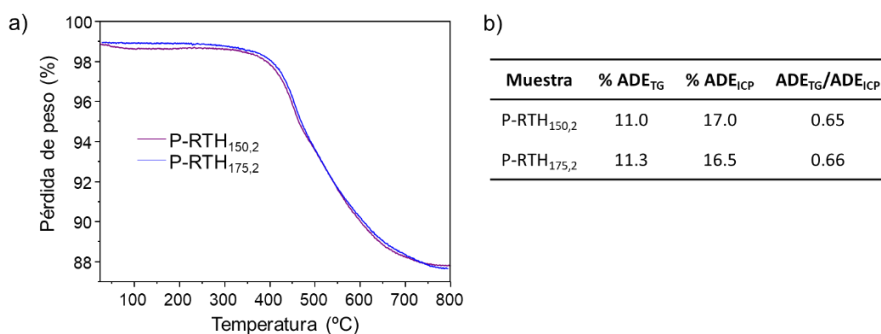
**Figura 4. 22.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas RTH sintetizadas con diferentes ADEs.

Los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas **PN-RTH<sub>135</sub>**, **N-RTH** (**Figura 4. 22**) son muy similares a los de la zeolita **P-RTH<sub>135,1</sub>** (**Figura 4. 8**), utilizando la misma temperatura y tiempo de síntesis, distinguiéndose alrededor de 10 señales de  $^{29}\text{Si}$ . Dos aspectos que llaman la atención son: la señal del Si pentacoordinado que aparece a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -146$  ppm, y la señal del silicio a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -104$  ppm que ya se describió para la muestra **P-RTH<sub>135,1</sub>**. Por lo tanto, a bajas temperaturas y tiempos cortos de cristalización, la zeolita RTH va a estar caracterizada por la señal de flúor a  $\delta^{19}\text{F} \approx -71$  ppm y la señal de Si a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -104$  ppm. Los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las muestras **PN-RTH<sub>135</sub>** y **PN-RTH<sub>150</sub>** no varían al aumentar el tiempo de cristalización, a diferencia de lo observado cuando se utiliza el catión  $^i\text{Pr}_3\text{MeP}^+$ .

La comparación de los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  y  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas **P-RTH<sub>150,2</sub>** y **P<sub>sp</sub>-RTH** (**Figura 4. 8** y **Figura 4. 22** respectivamente para los RMN de  $^{29}\text{Si}$ ) que fueron sintetizadas en las mismas condiciones, se observa una mayor anchura de las señales tanto de flúor como de silicio al utilizar el catión **P<sub>sp</sub>**. En ese sentido, la existencia de un grupo metilo aislado (ADE **P**) facilita la interacción electrostática entre el ADE y el F, obteniéndose estructuras más ordenadas.<sup>3</sup>

4.1.4 Eliminación del agente director de estructura en la zeolita RTH

La **Figura 4. 23a** muestra los termogramas en aire de las zeolitas **P-RTH<sub>150,2</sub>** y **P-RTH<sub>175,2</sub>** que son idénticos y muestran una pérdida de peso del 11% ( $ADE_{TG}$ ) entre 400 y 800 °C. Sin embargo, el análisis químico indica que el ADE representa el 17% ( $ADE_{ICP}$ ), por lo que no se elimina completamente tras la calcinación (**Figura 4. 23b**).

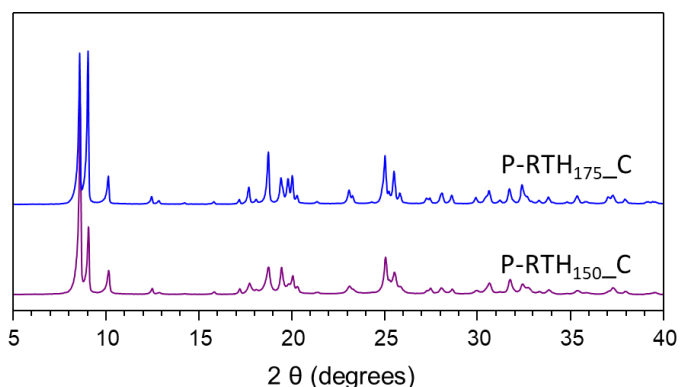


**Figura 4. 23.** a) Termogramas en aire de las muestras P-RTH<sub>150,2</sub> y P-RTH<sub>175,2</sub> y b) análisis de los resultados obtenidos.

Generalmente, la eliminación de los ADEs basados en alquilamonio del interior de las zeolitas se lleva a cabo con un tratamiento de calcinación en aire a altas temperaturas. Sin embargo, cuando se aplica este tratamiento sobre materiales sintetizados con ADEs fosforados, solamente se elimina la parte carbonosa del ADE, quedándose la totalidad del P ocluido dentro de la zeolita en forma de derivados del ácido fosfórico. Para eliminar el agente director de estructura fosforado, es necesario realizar un tratamiento en dos etapas: 1) en atmósfera de hidrógeno a alta temperatura, para formar fosfinas tipo PH<sub>3</sub> que pueden difundir a través de los canales zeolíticos; 2) calcinación en aire a alta temperatura para eliminar la parte carbonosa que se ha quedado en el interior de la zeolita durante la primera etapa.<sup>4</sup>

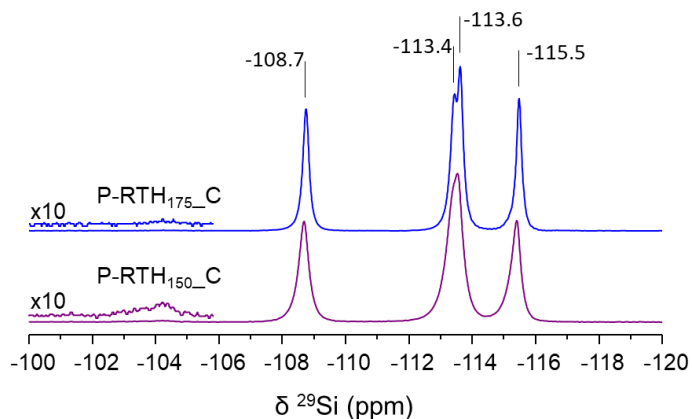
Las muestras **P-RTH<sub>150,2</sub>** y **P-RTH<sub>175,2</sub>** tratadas con H<sub>2</sub> (750°C) y calcinadas en aire (700°C) a altas temperaturas se identifican por **\_C** y el análisis químico permitió determinar que el tratamiento térmico en dos etapas permite la eliminación de todo el ADE. En la **Figura 4. 24** se

muestran los difractogramas de las zeolitas calcinadas que son típicos de la estructura tipo RTH, en los que no se observó presencia de material amorfo a pesar de las elevadas temperaturas a las que fueron tratadas. La zeolita **P-RTH<sub>175</sub>\_C** presenta un difractograma con picos más finos y resueltos y existen ligeras diferencias en cuanto a las intensidades relativas de los picos de difracción a ángulos menores de  $2\theta = 10^\circ$ .



**Figura 4. 24.** Difractogramas de las P-RTH tratadas térmicamente.

En la **Figura 4. 25** se muestran los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas calcinadas que presentan cuatro señales de Si tipo  $\text{Q}^4$  de igual intensidad (**Figura 4. 25**) correspondientes a las cuatro posiciones cristalográficas de la zeolita RTH con la misma multiplicidad. Al igual que para las muestras originales, las señales del espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita **P-RTH<sub>175</sub>\_C** son más finas, lo que indica que se mantiene la mayor homogeneidad de los entornos de los Si después de la calcinación. De hecho, el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita **P-RTH<sub>150</sub>\_C** muestra una banda de intensidad débil a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -104$  ppm de especies tipo Si-OH que prácticamente no se detecta en la muestra **P-RTH<sub>175</sub>\_C**, lo que apoya la menor homogeneidad de los entornos de Si en dicha zeolita. Por tanto, parece que existe un “efecto memoria” y cuando se parte de estructuras más ordenadas localmente en las formas *as-made*, este orden se mantiene tras los tratamientos térmicos.

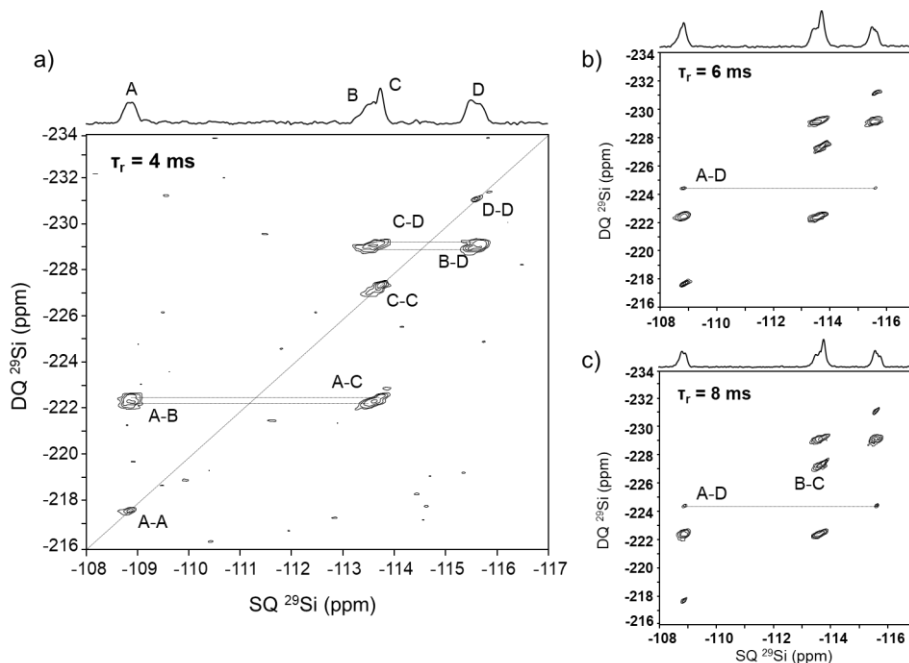


**Figura 4. 25.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las muestras P-RTH sometidas a tratamientos post-síntesis.

En la **Figura 4. 26** se muestran los espectros de *double quantum - single quantum* (DQ-SQ) de  $^{29}\text{Si}$  adquiridos con una secuencia tipo SR26 variando el *recoupling time* ( $\tau_r = 8, 6$  y  $4$  ms), durante el cual se deja evolucionar la magnetización de  $^{29}\text{Si}$  debida a las interacciones dipolares entre los núcleos de Si. La aparición de picos de correlación permite determinar la conectividad de las posiciones  $\text{TO}_4$  de la zeolita RTH **P-RTH<sub>175\_C</sub>**. Generalmente, a medida que  $\tau_r$  aumenta se obtienen correlaciones de sitios  $\text{TO}_4$  a más larga distancia y según datos bibliográficos, el  $\tau_r$  óptimo para observar las correlaciones entre los primeros vecinos (Si-O-Si) es de 6 ms.<sup>32-33</sup>

El análisis del espectro utilizando  $\tau_r = 4$  ms (**Figura 4. 26a**) permite establecer correlaciones entre las cuatro señales de Si que presenta la zeolita RTH calcinada (fuera de la diagonal del espectro) y de auto-correlaciones (diagonal del espectro). Se han etiquetado los cuatro Si con las letras A, B, C y D de mayor a menor desplazamiento químico. Teniendo en cuenta la nomenclatura, el  $\text{Si}_A$  correlaciona con  $\text{Si}_A$ ,  $\text{Si}_B$  y con  $\text{Si}_C$ ; por su parte el  $\text{Si}_B$  sólo correlaciona con  $\text{Si}_A$  y  $\text{Si}_D$ . El  $\text{Si}_C$  correlaciona con los  $\text{Si}_A$ ,  $\text{Si}_C$  y  $\text{Si}_D$ ; y el  $\text{Si}_D$  correlaciona con  $\text{Si}_B$ ,  $\text{Si}_C$  y  $\text{Si}_D$ . Como los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  están coordinados a cuatro tetraedros  $\text{SiO}_4$ , algunas de estas correlaciones deberán ser dobles. Los espectros con valores de  $\tau_r = 6$  ms (**Figura 4. 26b**) y  $\tau_r = 8$  ms (**Figura 4. 26c**) permiten identificar correlaciones de  $\text{Si}_A$ - $\text{Si}_D$  ( $\tau_r = 6$  ms) y una nueva correlación de  $\text{Si}_B$ - $\text{Si}_C$  ( $\tau_r = 8$  ms) a más larga distancia, correspondientes a segundos vecinos de Si. Aunque en bibliografía el  $\tau_r$

idóneo es de 6 ms, en este caso particular de la zeolita RTH pura sílice hemos encontrado que  $\tau_r = 4$  ms es más adecuado para establecer las correlaciones con los primeros vecinos  $\text{SiO}_4$ .



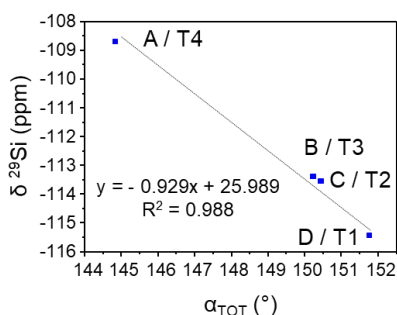
**Figura 4. 26.** Experimentos de DQ-SQ de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita P-RTH<sub>175</sub>\_C variando el *recoupling time*: a) 4, b) 6 y c) 8 ms.

La **Figura 4. 27a** muestra la conectividad de los sitios  $\text{SiO}_4$  obtenida a partir de la **Figura 4. 26a** y de la estructura tipo RTH publicada en la *International Zeolite Association* (IZA). La **Figura 4. 27b** muestra que existe una buena correlación lineal entre el ángulo T-O-T promedio ( $\alpha_{\text{TOT}}$ ) para cada posición cristalográfica y el desplazamiento químico experimental, en buen acuerdo con estudios previos.<sup>34, 36-44</sup>

a)

Experimental	Señal	A	B	C	D
	Correlación	A B C	A D	A C D	B C D
IZA	TO <sub>4</sub>	T1	T2	T3	T4
	Correlación	T1 T2 T3 T3	T1 T2 T2 T4	T1 T1 T4 T4	T2 T3 T3 T4

b)



**Figura 4. 27.** a) Tabla de conectividad obtenida a partir del experimento DQ-SQ de <sup>29</sup>Si y del archivo de RTH de la IZA y b) representación del  $\delta^{29Si}$  frente al  $\alpha_{TOT}$ .

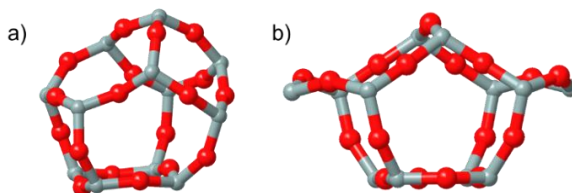
Los resultados que se muestran en la **Figura 4. 27a** permiten asignar sin ambigüedad las señales Si<sub>B</sub> y Si<sub>C</sub> del espectro de RMN de <sup>29</sup>Si a las posiciones T3 y T2 respectivamente. Sin embargo, la asignación de las señales Si<sub>A</sub> y Si<sub>D</sub> no es clara y aprovechando que son los más diferentes desde el punto de vista del desplazamiento químico de <sup>29</sup>Si, se recurrió al cálculo de los ángulos T-O-T promedio para cada una de las posiciones cristalográficas según el archivo de la IZA. Teniendo en cuenta esta consideración (**Figura 4. 27b**) fue posible asignar la señal Si<sub>A</sub> a la posición T4 y la señal Si<sub>D</sub> a la posición T1. Extrapolando este fenómeno a otras zeolitas, quizá, sería posible el establecer una fórmula experimental que pudiera ayudar a calcular el ángulo T-O-T promedio a partir del desplazamiento químico y viceversa.<sup>37, 44</sup>

#### 4.2 Transformación estructural: de la zeolita STF a la RTH.

La utilización del ADE *triisopropil(metil)fosfonio* (P) ha permitido obtener zeolitas con estructura RTH y STF. La estructura tipo STF es monodimensional con aperturas de tamaño de poro medio de 10R y la celda unidad contiene 16 átomos de Si (Si<sub>16</sub>O<sub>32</sub>) con una densidad de red de 17.3T / 1000Å<sup>3</sup>. La zeolita RTH, ya descrita en este capítulo, es una

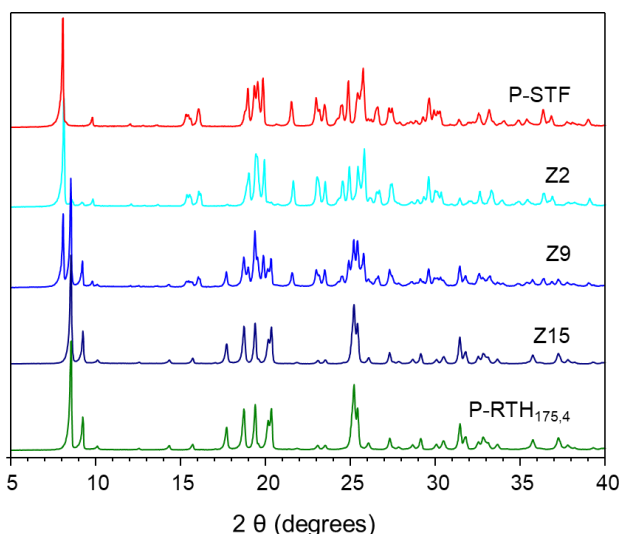


zeolita bidimensional de poro pequeño (8 miembros), con celda unidad  $\text{Si}_{32}\text{O}_{64}$  y densidad de red de  $16.6\text{T} / 1000\text{\AA}^3$ . Las estructuras RTH y STF se pueden construir a partir de la repetición de las subunidades tipo *rth* (*t-cle*) y *stf* (*t-nuh*) respectivamente mostradas en la **Figura 4. 28** respectivamente. Las dos subunidades tienen ciertas similitudes ya que están conformadas por la combinación de anillos de 4 y 5 miembros y es donde se aloja el flúor en ambas estructuras.<sup>1</sup>



**Figura 4. 28.** Subunidades de construcción de las zeolitas RTH y STF dónde se aloja el flúor. Cajas a) *rth* [ $4^4 5^4$ ] y b) *stf* [ $4^1 5^6$ ].

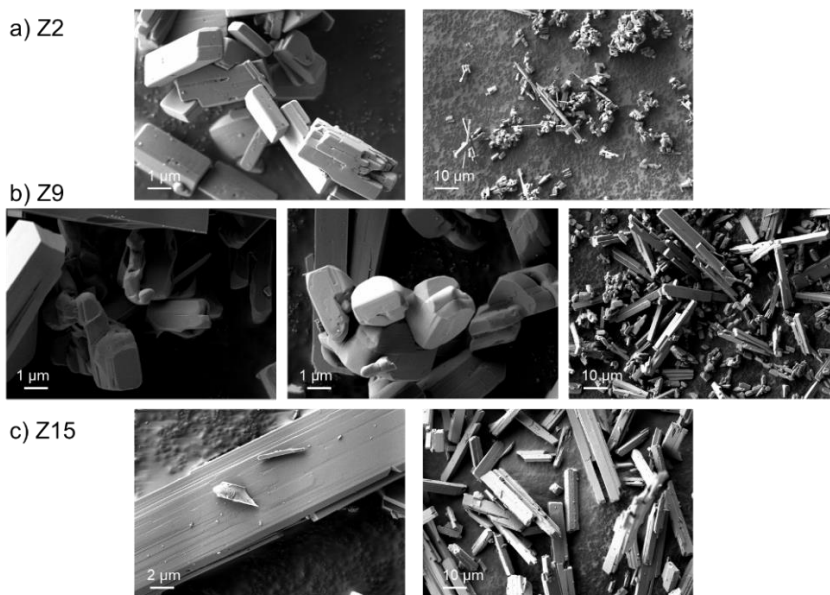
La síntesis se llevó a cabo según el procedimiento general y descrito en el **Capítulo 3** para las zeolitas RTH, a  $175\text{ }^\circ\text{C}$  y agitación, utilizando siembra de zeolita STF calcinada, que había sido sintetizada usando el mismo ADE (**P**). Durante la síntesis se obtuvieron muestras a 2, 9 y 15 días, nombrándose como **Z2**, **Z9** y **Z15** cuyos difractogramas se presentan en la **Figura 4. 29**, que incluye también los difractogramas de una zeolita STF (**P-STF**) y la zeolita **P-RTH<sub>175,4</sub>**, sintetizadas ambas con el ADE **P** y que se utilizarán como referencia.



**Figura 4. 29.** Difractogramas de las muestras Z2, Z9 y Z15. Además, se recogen los difractogramas P-STF y P-RTH<sub>175,4</sub> a modo de referencia.

Los picos de difracción más característicos e intensos de las zeolitas STF y RTH (**Figura 4. 29**) aparecen a ángulos inferiores a  $2\theta = 10^\circ$ . El difractograma de la muestra **Z2** es muy similar al de la zeolita **P-STF** pero contiene dos picos a  $2\theta = 8.5$  y  $9.2^\circ$  de zeolita RTH, cuya intensidad indica que corresponden a aproximadamente un 9.2% de zeolita RTH. La intensidad relativa de los picos de difracción a  $2\theta = 8.5$  y  $9.2^\circ$  aumenta notablemente en la zeolita **Z9**, lo que indica que esta muestra está compuesta por un 59.3% de zeolita RTH y un 40.7% de zeolita STF. La zeolita **Z15** muestra un difractograma característico de la estructura tipo RTH. Por tanto, los difractogramas indican que las muestras **Z2** y **Z9** están formadas por mezclas de cristales de RTH y STF en diferente proporción mientras que la zeolita **Z15** es fase RTH pura.

En la **Figura 4. 30** se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las zeolitas **Z2**, **Z9** y **Z15**.

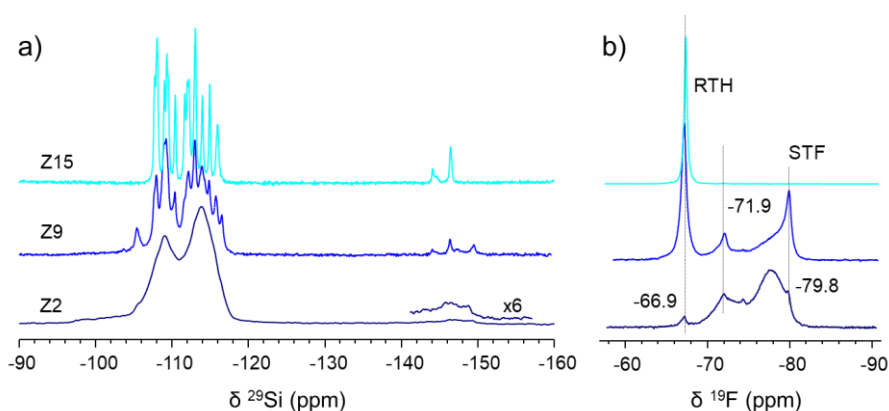


**Figura 4. 30.** Imágenes FESEM de las muestras: a) Z2, b) Z9 y c) Z15.

Las imágenes de FESEM para la zeolita **Z2** (**Figura 4. 30a**) muestran que la mayoría de los cristales con estructura STF poseen una morfología tipo prisma rectangular con unas dimensiones de  $2 \times 1 \times 1 \mu\text{m}$ . Tanto la forma como el tamaño de los cristales son bastante regulares, ligeramente maclados (se puede observar en los cristales que aparecen rotos), pero la superficie es lisa y sin curvaturas aparentes. La imagen con menos aumentos muestra la presencia de una minoría de cristales más elongados que corresponden con los de la fase tipo RTH. En la imagen con menos aumentos de la zeolita **Z9** (**Figura 4. 30b**) se observa que existen aproximadamente la mitad de cristales de STF y de RTH (elongados), de acuerdo a lo observado por DRX. Sin embargo, las imágenes a mayores aumentos de los cristales más pequeños de la zeolita STF en la muestra **Z9**, muestran que la superficie pierde la regularidad que se observaba en las imágenes de la zeolita **Z2**. Por último, la zeolita **Z15** muestra un único tipo de cristales, con morfología alargada de dimensiones aproximadas de  $20 \times 5 \times 5 \mu\text{m}$ , muy maclados y muy similares a los de la zeolita **P-RTH<sub>175,4</sub>**.

En la **Figura 4. 31** se muestran los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{19}\text{F}$  de las zeolitas **Z2**, **Z9** y **Z15**. El espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita **Z2** muestra dos señales anchas, a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -109$  y  $-114$  ppm atribuidas a las especies de Si tipo  $\text{Q}^4$ , una banda a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -103$  ppm de  $\text{Q}^3$  o Si-OH y el

doblete de Si a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -147$  ppm de la especie de Si pentacoordinado. La anchura de las señales de RMN indica la existencia de heterogeneidad en los entornos  $\text{SiO}_4$ , lo que sugiere un elevado grado de desorden estructural a nivel local. El espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra **Z9**, con una relación de fases de 60% RTH y 40% STF, contiene picos en la zona de  $Q^4$  en el intervalo entre  $\delta^{29}\text{Si} \approx -103$  y  $\delta^{29}\text{Si} \approx -120$  ppm, que pertenecen a posiciones  $\text{TO}_4$  de ambas estructuras zeolíticas y a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -146$  ppm se observa la superposición de dos dobletes (formando un triplete) de las especies de Si pentacoordinado de los materiales STF y RTH. El espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita **Z15** es idéntico al mostrado para la zeolita **P-RTH<sub>175,4</sub>**, donde se observan las 16 señales de la zeolita RTH descritas previamente.



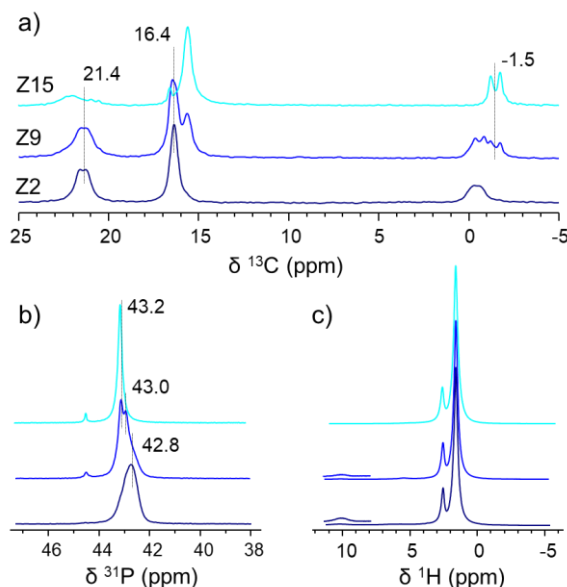
**Figura 4. 31.** Espectros de RMN de a)  $^{29}\text{Si}$  y b)  $^{19}\text{F}$  de las muestras Z2, Z9 y Z15.

En la **Figura 4. 31b** se muestran los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de las tres zeolitas **Z2**, **Z9** y **Z15**. El espectro de la muestra **Z2** presenta la superposición de diferentes señales entre  $\delta^{19}\text{F} = -65$  y  $-85$  ppm, indicando que los entornos de  $^{19}\text{F}$  no son muy homogéneos, es decir, tienen un desorden local significativo. La señal ancha principal se encuentra a  $\delta^{19}\text{F} \approx -77$  ppm, aunque conviene destacar 3 señales finas que aparecen a  $\delta^{19}\text{F} = -79.8$  ppm debida al flúor en la caja *stf* de la zeolita STF y dos señales a  $\delta^{19}\text{F} = -71.9 / -66.9$  ppm asignadas al flúor en el interior de las subunidad *rth* en zeolita RTH. El espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la zeolita **Z9** consta de tres señales principales atribuidas al flúor en las respectivas subunidades de las zeolitas STF ( $\delta^{19}\text{F} = -80$  ppm) y RTH ( $\delta^{19}\text{F} = -72$  y  $-67$  ppm), y una señal ancha a  $\delta^{19}\text{F} \approx -77$  ppm. La deconvolución y análisis del espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$

de la muestra **Z9** revela que la proporción entre zeolita RTH y STF es de aproximadamente 60.0 – 40.0% respectivamente de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX. El espectro de la zeolita **Z15** muestra una única señal a  $\delta^{19}\text{F} = -66.9$  ppm, atribuida al flúor en la subunidad *rth*. Las señales anchas de flúor que aparecen en las muestras **Z2** y **Z9** están atribuidas a flúor enlazado a Si pero en diferentes entornos y con un desorden local elevado, probablemente relacionadas con la ruptura de fragmentos de la red zeolítica de la zeolita STF que posteriormente dará lugar a la formación de la zeolita RTH.

La cuantificación del contenido en flúor de las zeolitas mediante RMN reveló que las relaciones F/ADE fueron de 0.9, 1.0 y 1.1 para las zeolitas **Z2**, **Z9** y **Z15** respectivamente. Por lo que en los tres materiales prácticamente la totalidad del ADE está compensado por flúor y no existen casi defectos zeolíticos, sólo se observa una pequeña proporción en el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita **Z2** ( $\delta^{29}\text{Si} \approx -103$  ppm). Esta observación sugiere que la transformación entre estructuras zeolíticas ocurriría sin la formación de grupos Si-OH/Si-O $^-$ .

En la **Figura 4. 32** se muestran los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  de las zeolitas **Z2**, **Z9** y **Z15**. Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de las muestras presentan tres grupos de señales que aparecen entre  $\delta^{13}\text{C} \approx -3$  y 2 ppm,  $\delta^{13}\text{C} \approx 15$  y 18 ppm y  $\delta^{13}\text{C} \approx 20$  y 24 ppm asignados a los grupos P-CH $_3$ , -CH-CH $_3$  y P-CH- respectivamente. La comparación de los espectros de las fases puras **Z2** y **Z15** muestra que las señales del ADE dependen del confinamiento que ejerce la estructura. Por tanto, en la zeolita **Z9** es posible identificar una mezcla de los espectros de **Z2** y **Z15** evidenciando la existencia de cristales zeolíticos de dos tipos.



**Figura 4. 32.** Espectros de RMN de a)  $^{13}\text{C}$ , b)  $^{31}\text{P}$  y c)  $^1\text{H}$  de las zeolitas Z2, Z9 y Z5.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la zeolitas **Z2** y **Z15** muestran señales principales a  $\delta^{31}\text{P} = 42.8$  ppm (ancha y asimétrica) y a  $\delta^{31}\text{P} = 43.2$  ppm, correspondiente al entorno tetraédrico del  $^{31}\text{P}$  del ADE en la estructura STF y RTH respectivamente. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la zeolita **Z9**, contiene las dos señales del  $^{31}\text{P}$  del ADE en ambas estructuras a  $\delta^{31}\text{P} = 42.8$  y  $\delta^{31}\text{P} = 43.2$  ppm y una señal muy débil alrededor de  $\delta^{31}\text{P} \approx 45$  ppm. La zeolita **Z15**, contiene una señal principal del ADE confinado en la estructura tipo RTH. El núcleo  $^1\text{H}$  no es tan sensible al confinamiento que ejerce la zeolita y los espectros de RMN son idénticos en las tres muestras (**Figura 4. 32c**). Se identifican dos señales a  $\delta^1\text{H} = 1.5$  ppm y  $\delta^1\text{H} = 2.6$  ppm atribuidas a los  $^1\text{H}$  de los grupos metilo y el  $^1\text{H}$  del carbono terciario respectivamente. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la zeolita **Z2** se puede observar una pequeña contribución a  $\delta^1\text{H} = 10.5$  ppm de los defectos Si-OH en el material ya que la relación F/ADE es 0.9.<sup>17</sup>

Los desplazamientos químicos del ADE  $^i\text{Pr}_3\text{MeP}^+$  ( $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$ ) de las tres zeolitas obtenidas a distintos tiempos de cristalización varían en función de la proporción de fases observadas por DRX, es decir, los desplazamientos químicos del ADE dependen de la estructura zeolítica en la que se encuentra. Esta observación sugiere que la conformación adoptada por el ADE es diferente para poder maximizar las interacciones

electrostáticas con el F<sup>-</sup> y las de Van der Waals con la red de la zeolita. Los resultados indican que está ocurriendo la transformación entre estructuras zeolíticas ya formadas, desde la fase STF a la fase RTH.

Existen diversas vías para la transformación de una estructura zeolítica en otra, como por ejemplo: 1) transformación topotáctica, 2) redisolución de una fase cristalina y crecimiento en otra, 3) transformación por alta presión, entre otras.<sup>45-47</sup> En general, las transformaciones entre zeolitas tienden a producir fases más densas que son más estables.<sup>46</sup>

La síntesis que se describe en el presente capítulo se realizó en presencia de siembra de STF por lo que es lógico la obtención de zeolita STF prácticamente pura a tiempos cortos de síntesis, sin embargo, al incrementar el tiempo de síntesis se obtiene exclusivamente la zeolita RTH. El fenómeno observado y descrito hasta el momento no consiste en el crecimiento independiente de ambas fases cristalinas porque llegaría un punto de coexistencia de fases con una proporción determinada. Lo que se observa es una transformación de una zeolita a otra formándose primero una fase cinéticamente más estable (STF) que deriva en la obtención de la fase RTH (termodinámicamente más estable), como bien se ha evidenciado por DRX. El hecho de que no se detecta material amorfo en ningún punto de la síntesis y que la relación F/ADE (calculada por RMN de <sup>19</sup>F) es siempre cercana a 1; podría sugerir que el mecanismo de transformación transcurre a partir de una transformación topotáctica 3D-3D del material o la disolución paulatina de los cristales de STF para posteriormente crecer sobre los núcleos de zeolita RTH. Por un lado, la transformación topotáctica del material implicaría una transformación en fase sólida del material manteniendo una morfología de cristal similar. Sin embargo, si la transformación ocurre mediante la redisolución de los cristales, habría cristales con dos morfologías diferentes y se observaría como una de ellas va desapareciendo, que es claramente lo que muestran las imágenes de FESEM. De hecho, los cristales de STF y RTH son muy regulares en las zeolitas **Z2** y **Z15** respectivamente y con las diferentes caras del cristal muy lisas. En cambio los cristales de zeolita STF en la muestra **Z9** pierden la dicha regularidad en las caras y se observan cristales con imperfecciones en los extremos (**Figura 4. 30**). De esta manera, los resultados obtenidos apuntan a que la transformación de las zeolitas está teniendo lugar mediante redisolución/recristalización, a la vez que ocurre el crecimiento de los cristales de RTH por la incorporación de la fase sílicea “disuelta” de los cristales de STF.

Los resultados observados tanto por RMN como por microscopía electrónica de barrido apuntan a que la transformación de fases tiene lugar mediante una disolución paulatina de las especies de silicio de la superficie de los cristales. En todo momento se observan especies de silicio pentacoordinadas, lo que sugiere que la disolución de los cristales no es completa y las subunidades *t-nuh* de la estructura STF que contienen el flúor, se puedan estar reordenando para dar lugar a las subunidades *t-cle* de la zeolita RTH. Destacando además, que la señal de flúor perteneciente a la zeolita STF ( $\delta^{19}\text{F} = -80$  ppm) no desaparece hasta que se obtiene la fase RTH pura.

Los resultados presentados en este apartado, sugieren que se puede producir la transformación de una zeolita a otra más estable, desde el punto de vista termodinámico, en el medio de síntesis. En nuestro caso, el empleo de siembra con zeolita tipo STF favorece la cristalización de dicha zeolita inicialmente, que se re-disuelve para formar la zeolita RTH al prolongar el tiempo de síntesis, que es una zeolita menos densa.

### 4.3 Conclusiones.

Los resultados presentados en este capítulo permiten extraer las conclusiones que se enumeran a continuación:

1. Los agentes directores de estructura fosforados permiten la obtención de la estructura RTH pura sílice.
2. La utilización del cation  ${}^i\text{Pr}_3\text{MeP}^+$  como ADE permite obtener dos estructuras de RTH pura sílice con diferente localización del flúor:
  - A temperaturas bajas y tiempos cortos de síntesis se obtiene una estructura caracterizada por una señal de RMN  ${}^{19}\text{F}$  a  $\delta^{19}\text{F} \approx -72$  ppm y una señal de RMN de  ${}^{29}\text{Si}$  a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -104$  ppm que denota una posición cristalográfica con un ángulo TOT promedio anormalmente cerrado.
  - El aumento de la temperatura y tiempo de síntesis permite obtener otra estructura con la señal de RMN de  ${}^{19}\text{F}$  a  $\delta^{19}\text{F} \approx -67$  ppm donde se diferencian claramente 16 señales en el espectro de RMN de  ${}^{29}\text{Si}$ , desapareciendo la señal a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -104$  ppm.



Al igual que ocurre con la zeolita STF, la simetría del material se ve notablemente reducida debido a la formación del enlace Si-F.

3. El análisis de los espectros DQ-SQ de  $^{29}\text{Si}$  en la zeolita RTH calcinada ha permitido determinar la conectividad de las señales del espectro y correlacionarlas con las posiciones cristalográficas de la estructura RTH.
4. La transformación entre zeolitas puede ocurrir de fases más densas a menos densas (STF  $\rightarrow$  RTH).

#### 4.4 Bibliografía.

1. Baerlocher, C., et al., Preface. In *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*, Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., Eds. Elsevier Science B.V.: Amsterdam, **2007**; pp 1-2.
2. Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., Introduction and Explanatory Notes. In *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*, Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., Eds. Elsevier Science B.V.: Amsterdam, **2007**; pp 3-11.
3. Lemishko, T.; Simancas, J.; Hernández-Rodríguez, M.; Jiménez-Ruiz, M.; Sastre, G.; Rey, F., An Ins Study of Entrapped Organic Cations within the Micropores of Zeolite Rth. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 17244-17252.
4. Rey, F.; Simancas, J., Beyond Nitrogen Osdas. In *Insights into the Chemistry of Organic Structure-Directing Agents in the Synthesis of Zeolitic Materials*, Gómez-Hortigüela, L., Ed. Springer International Publishing: Cham, **2018**; pp 103-138.
5. Dorset, D. L.; Kennedy, G. J.; Strohmaier, K. G.; Diaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; Corma, A., P-Derived Organic Cations as Structure-Directing Agents: Synthesis of a High-Silica Zeolite (Itq-27) with a Two-Dimensional 12-Ring Channel System. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 8862-8867.
6. Corma, A.; Diaz-Cabanans, M. J.; Jorda, J. L.; Rey, F.; Sastre, G.; Strohmaier, K. G., A Zeolitic Structure (Itq-34) with Connected 9- and 10-Ring Channels Obtained with Phosphonium Cations as Structure Directing Agents. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16482-16483.
7. Simancas, R.; Dari, D.; Velamazán, N.; Navarro, M. T.; Cantín, A.; Jordá, J. L.; Sastre, G.; Corma, A.; Rey, F., Modular Organic Structure-Directing Agents for the Synthesis of Zeolites. *Science* **2010**, *330*, 1219.
8. Hernández-Rodríguez, M.; Jordá, J. L.; Rey, F.; Corma, A., Synthesis and Structure Determination of a New Microporous Zeolite with Large Cavities Connected by Small Pores. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 13232-13235.
9. Moliner, M.; Rey, F.; Corma, A., Towards the Rational Design of Efficient Organic Structure-Directing Agents for Zeolite Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 13880-13889.
10. Simancas, R.; Jordá, J. L.; Rey, F.; Corma, A.; Cantín, A.; Peral, I.; Popescu, C., A New Microporous Zeolitic Silicoborate (Itq-52) with Interconnected Small and Medium Pores. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 3342-3345.
11. Yun, Y.; Hernández, M.; Wan, W.; Zou, X.; Jordá, J. L.; Cantín, A.; Rey, F.; Corma, A., The First Zeolite with a Tri-Directional Extra-Large 14-Ring Pore System Derived Using a Phosphonium-Based Organic Molecule. *Chemical Communications* **2015**, *51*, 7602-7605.
12. Simancas, J.; Simancas, R.; Bereciartua, P. J.; Jorda, J. L.; Rey, F.; Corma, A.; Nicolopoulos, S.; Pratim Das, P.; Gemmi, M.; Mugnaioli, E., Ultrafast Electron Diffraction Tomography for Structure Determination of the New Zeolite Itq-58. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 10116-10119.
13. Dib, E.; Mineva, T.; Alonso, B., Chapter Three - Recent Advances in 14n Solid-State Nmr. In *Annual Reports on Nmr Spectroscopy*, Webb, G. A., Ed. Academic Press: **2016**; Vol. 87, pp 175-235.
14. Dib, E.; Mineva, T.; Gaveau, P.; Alonso, B., 14n Solid-State Nmr: A Sensitive Probe of the Local Order in Zeolites. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 18349-18352.
15. Dib, E.; Mineva, T.; Gaveau, P.; Véron, E.; Sarou-Kanian, V.; Fayon, F.; Alonso, B., Probing Disorder in Al-Zsm-5 Zeolites by 14n Nmr Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 15831-15841.
16. Patterson, A. L., The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review* **1939**, *56*, 978-982.

17. Koller, H.; Lobo, R. F.; Burkett, S. L.; Davis, M. E., Sio-.Cntdot. .Cntdot. .Cntdot.Hosi Hydrogen Bonds in as-Synthesized High-Silica Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 12588-12596.
18. Shantz, D. F.; Schmedt auf der Günne, J.; Koller, H.; Lobo, R. F., Multiple-Quantum 1h Mas Nmr Studies of Defect Sites in as-Made All-Silica Zsm-12 Zeolite. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 6659-6663.
19. Dib, E.; Grand, J.; Mintova, S.; Fernandez, C., Structure-Directing Agent Governs the Location of Silanol Defects in Zeolites. *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 7577-7579.
20. Brunklaus, G.; Koller, H.; Zones, S. I., Defect Models of as-Made High-Silica Zeolites: Clusters of Hydrogen-Bonds and Their Interaction with the Organic Structure-Directing Agents Determined from 1h Double and Triple Quantum Nmr Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 14459-14463.
21. Duer, M. J., *Introduction to Solid-State Nmr Spectroscopy*; Blackwell Oxford, **2004**.
22. Fyfe, C. A.; Lewis, A. R.; Chézeau, J. M.; Grondey, H., 19f/29si Distance Determinations in Fluoride-Containing Octadecasil from Solid-State Nmr Measurements. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 12210-12222.
23. Fyfe, C. A.; Brouwer, D. H.; Lewis, A. R.; Chézeau, J.-M., Location of the Fluoride Ion in Tetrapropylammonium Fluoride Silicalite-1 Determined by 1h/19f/29si Triple Resonance Cp, Redor, and Tedor Nmr Experiments. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6882-6891.
24. Fyfe, C. A.; Brouwer, D. H.; Lewis, A. R.; Villaescusa, L. A.; Morris, R. E., Combined Solid State Nmr and X-Ray Diffraction Investigation of the Local Structure of the Five-Coordinate Silicon in Fluoride-Containing as-Synthesized Stf Zeolite. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 7770-7778.
25. Koller, H.; Wölker, A.; Villaescusa, L. A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Valencia, S.; Cambor, M. A., Five-Coordinate Silicon in High-Silica Zeolites. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3368-3376.
26. Koller, H.; Weiß, M., Solid State Nmr of Porous Materials. In *Solid State Nmr*, Chan, J. C. C., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2012**; pp 189-227.
27. Harris, R. K.; Becker, E. D.; Cabral De Menezes, S. M.; Granger, P.; Hoffman, R. E.; Zilm, K. W., Further Conventions for Nmr Shielding and Chemical Shifts Iupac Recommendations 2008. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2008**, *33*, 41-56.
28. Müller, L.; Kumar, A.; Baumann, T.; Ernst, R. R., Transient Oscillations in Nmr Cross-Polarization Experiments in Solids. *Physical Review Letters* **1974**, *32*, 1402.
29. Senapati, S.; Zimdars, J.; Ren, J.; Koller, H., Post-Synthetic Modifications of as-Made Zeolite Frameworks near the Structure-Directing Agents. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 10470-10484.
30. Darton, R. J.; Brouwer, D. H.; C.A, F.; Villaescusa, L. A.; Morris, R. E., Measuring the Silion Fluoride Bond Distance in Zeolites. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, van Steen, E.; Claeys, M.; Callanan, L. H., Eds. Elsevier: 2004; Vol. 154, pp 1319-1323.
31. Lee, Y. K.; Kurur, N. D.; Helmle, M.; Johannessen, O. G.; Nielsen, N. C.; Levitt, M. H., Efficient Dipolar Recoupling in the Nmr of Rotating Solids. A Sevenfold Symmetric Radiofrequency Pulse Sequence. *Chemical Physics Letters* **1995**, *242*, 304-309.
32. Brouwer, D. H.; Darton, R. J.; Morris, R. E.; Levitt, M. H., A Solid-State Nmr Method for Solution of Zeolite Crystal Structures. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10365-10370.
33. Brouwer, D. H.; Kristiansen, P. E.; Fyfe, C. A.; Levitt, M. H., Symmetry-Based 29si Dipolar Recoupling Magic Angle Spinning Nmr Spectroscopy: A New Method for Investigating Three-Dimensional Structures of Zeolite Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 542-543.

34. Brouwer, D. H., Nmr Crystallography of Zeolites: Refinement of an Nmr-Solved Crystal Structure Using Ab Initio Calculations of  $^{29}\text{Si}$  Chemical Shift Tensors. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 6306-6307.
35. Brace, S. L.; Wormald, P.; Darton, R. J., The Effect of Structure Directing Agents on the Ordering of Fluoride Ions in Pure Silica Mfi Zeolites. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 11950-11953.
36. Brouwer, D. H.; Van Huizen, J., Nmr Crystallography of Zeolites: How Far Can We Go without Diffraction Data? *Magnetic Resonance in Chemistry* **2019**, *57*, 167-175.
37. Dawson, D. M.; Moran, R. F.; Ashbrook, S. E., An Nmr Crystallographic Investigation of the Relationships between the Crystal Structure and  $^{29}\text{Si}$  Isotropic Chemical Shift in Silica Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 15198-15210.
38. Hochgräfe, M.; Gies, H.; Fyfe, C. A.; Feng, Y.; Grondey, H., Lattice Energy-Minimization Calculation in the Further Investigation of Xrd and Nmr Studies of Zeolite Frameworks. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 336-342.
39. Engelhardt, G.; Radeaglia, R., A Semi-Empirical Quantum-Chemical Rationalization of the Correlation between Siosi Angles and  $^{29}\text{Si}$  Nmr Chemical Shifts of Silica Polymorphs and Framework Aluminosilicates (Zeolites). *Chemical Physics Letters* **1984**, *108*, 271-274.
40. Newsam, J. M., Silicon-29 Chemical Shifts in Sodalite Materials. *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 1259-1262.
41. Thomas, J. M.; Klinowski, J.; Ramdas, S.; Hunter, B. K.; Tennakoon, D. T. B., The Evaluation of Non-Equivalent Tetrahedral Sites from  $^{29}\text{Si}$  Nmr Chemical Shifts in Zeolites and Related Aluminosilicates. *Chemical Physics Letters* **1983**, *102*, 158-162.
42. Jarman, R. H.,  $^{29}\text{Si}$  N.M.R. Study of High Silica Tetramethylammonium-Sodalite. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, 512-513.
43. Sivadinarayana, C.; Choudhary, V. R.; Vetrivel, R.; Ganapathy, S., Characterization of Silicon Sites in Monoclinic Zeolite Zsm-5 Using  $^{29}\text{Si}$  Magic Angle Spinning (Mas) Nuclear Magnetic Resonance (Nmr) and Molecular Modelling. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1998**, *13*, 175-182.
44. Ashbrook, S. E.; McKay, D., Combining Solid-State Nmr Spectroscopy with First-Principles Calculations – a Guide to Nmr Crystallography. *Chemical Communications* **2016**, *52*, 7186-7204.
45. Zicovich-Wilson, C. M.; Gándara, F.; Monge, A.; Cambor, M. A., In Situ Transformation of Ton Silica Zeolite into the Less Dense Itw: Structure-Direction Overcoming Framework Instability in the Synthesis of  $\text{SiO}_2$  Zeolites. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 3461-3471.
46. Goel, S.; Zones, S. I.; Iglesia, E., Synthesis of Zeolites Via Interzeolite Transformations without Organic Structure-Directing Agents. *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 2056-2066.
47. Jordá, J. L., et al., Synthesis of a Novel Zeolite through a Pressure-Induced Reconstructive Phase Transition Process. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 10458-10462.

## CAPITULO 5.

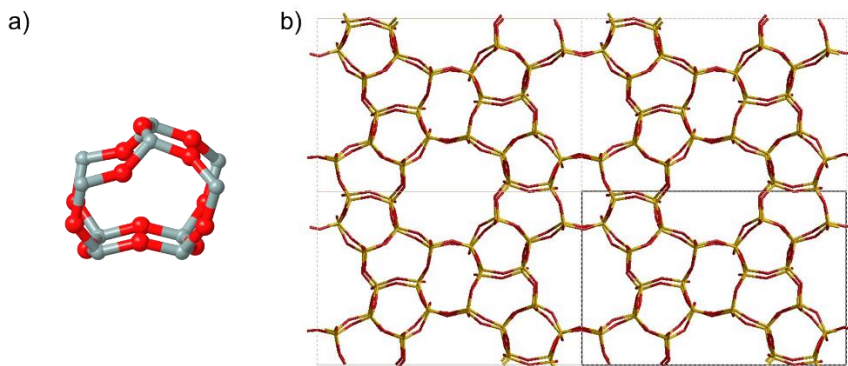
DISTRIBUCIÓN DE  $^{19}\text{F}$ , DEFECTOS  
ZEOLÍTICOS Y ALUMINIO EN LA  
ZEOLITA MFI: IMPORTANCIA DEL  
AGENTE DIRECTOR DE  
ESTRUCTURA



## 5.0 Introducción.

En este capítulo se estudia la influencia del ADE en las propiedades estructurales de la zeolita MFI. En concreto, en la distribución del flúor y defectos de conectividad en los materiales pura sílice y la localización preferente del aluminio en la red de la zeolita ZSM-5.

Las zeolitas tipo MFI son las más utilizadas industrialmente debido, principalmente, a sus características estructurales que le confieren propiedades catalíticas muy interesantes.<sup>1</sup> Desde el punto de vista cristalográfico, la zeolita MFI posee una celda unidad ortorrómbica de composición  $[\text{Si}_{96}\text{O}_{192}]$  compuesta por 12 posiciones cristalográficas con una multiplicidad de 8. Es una zeolita de tamaño de poro medio con aperturas constituidas por 10 tetraedros de  $\text{SiO}_4$  (10R). Aunque la estructura MFI posee poros en dos de las tres direcciones del espacio, se la considera tri-direccional ya que tiene un canal sinusoidal que transcurre a lo largo del eje X que se cruza con un canal recto a través del eje Y, que poseen aperturas de poro de  $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$  y  $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ , respectivamente. La zeolita MFI se puede construir utilizando 4 subunidades estructurales (*mor/t-tes*, *cas*, *mfi/t-pen* y *mel*) para conformar la totalidad de su estructura. Aunque no posee cavidades, en la intersección de los canales se genera un espacio con volumen mayor del que poseen los canales.<sup>2</sup> En la **Figura 5. 1** se muestra la subunidad *t-mel* donde se ubican los átomos de  $^{19}\text{F}$  en esta estructura y una representación de la estructura MFI resaltando la celda unidad del material.



**Figura 5. 1.** a) Subunidad *t-mel* y b) estructura tridimensional de la zeolita MFI resaltando la celda unidad.

La sustitución isomórfica de los átomos de  $\text{Si}^{4+}$  por átomos de  $\text{Al}^{3+}$  en cualquier estructura zeolítica, genera acidez tipo Brønsted, y hace que los materiales tipo aluminosilicatos se apliquen en catálisis, separación o adsorción de compuestos, entre otras. El estudio de la distribución y localización del Al en diferentes posiciones cristalográficas de la red de la zeolita tiene un gran interés ya que puede afectar a las propiedades de adsorción o catálisis. En este sentido, la zeolita ZSM-5 es una de las más estudiadas.<sup>3-28</sup> Se ha estudiado la ocupación de las distintas posiciones cristalográficas por los átomos de Al así como su distribución en la red como átomos aislados, formando pares de aluminio siguiendo la secuencia Al-O-Si-O-Si-O-Al.<sup>9</sup> En este último caso existen dos tipos, los que son capaces de estabilizar elementos dicatiónicos y los que están cerca espacialmente pero lo estabilizan en forma de *aquo*-complejos. La metodología establecida para detectar y cuantificar los pares de aluminio consiste en intercambiar las zeolitas con soluciones acuosas de  $\text{Co}^{2+}$  ya que sólo los pares de aluminio (secuencias: Al-O-(Si-O)<sub>2</sub>-Al) pueden acomodar dichos cationes (sin necesidad de ligandos adicionales) y dar una señal característica en espectros de UV-Vis.<sup>3-4, 10, 15</sup>

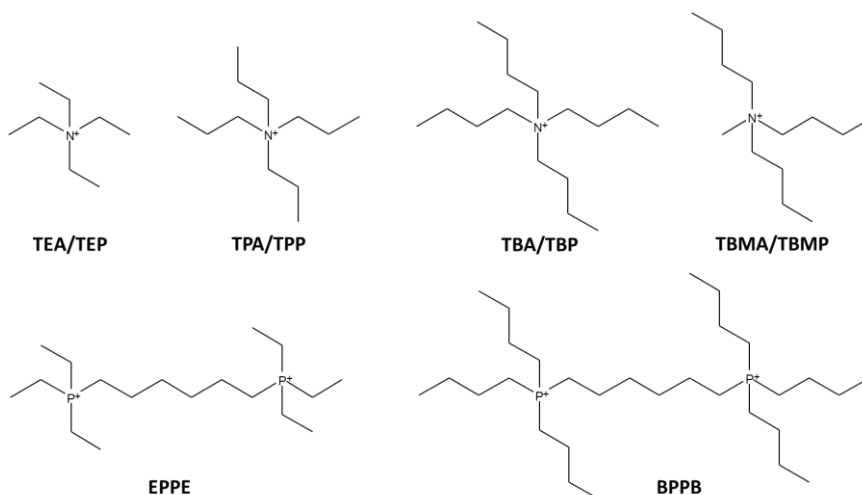
La única manera de controlar la distribución de Al en la red de una zeolita es variando los parámetros de síntesis: fuentes de Si y Al,<sup>3, 10, 26, 29</sup> naturaleza de los ADEs,<sup>17, 25-26, 30</sup> utilización de cationes alcalinos/alcalino-térreos<sup>5, 10, 13, 25-26, 29</sup> y/o mediante tratamientos *post*-síntesis.<sup>14</sup> La tendencia general observada en la zeolita ZSM-5 es que la utilización de cationes orgánicos dirige al Al a ocupar posiciones cristalográficas en las intersecciones de los canales, es decir, donde se sitúan los ADEs. Cuando se utiliza una combinación de ADEs con cationes alcalinos (como  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ ) en la síntesis de la zeolita ZSM-5, el aluminio tiende a situarse tanto en la intersección de los canales, próximos a los ADEs, así como en los canales rectos o sinusoidales próximos a los cationes alcalinos. Pero también existe la posibilidad de llevar a cabo la síntesis de la zeolita MFI utilizando como ADEs alcoholes no cargados junto con cationes alcalinos para localizar los átomos de Al en los canales sinusoidales y/o rectos y no en las intersecciones.<sup>13, 31</sup> La localización de los átomos de aluminio en las intersecciones de los canales o en los propios canales tiene repercusiones directas en la actividad catalítica de la zeolita ZSM-5 en diferentes aplicaciones.<sup>6, 13-14, 16, 19, 21, 24-25, 29, 31-33</sup>

Las zeolitas MFI pura sílice y aluminosilicato estudiadas en este capítulo se han sintetizado en el laboratorio siguiendo el procedimiento



descrito en el **Capítulo 3** de la presente tesis doctoral. Las muestras se han caracterizado utilizando una gran variedad de técnicas y especialmente la resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos.

La síntesis de las zeolitas pura sílice se ha llevado a cabo utilizando ADEs basados en cationes cuaternarios tipo alquilamonio o su equivalente alquilfosfonio, así como mezclas de los dos mediante la técnica denominada en inglés *dual-template*. La zeolita pura sílice se ha sintetizado utilizando los ADEs que se muestran en **Figura 5. 2**: tetraetilamonio (TEA) y tetraetilfosfonio (TEP), tetrapropilamonio (TPA) y tetrapropilfosfonio (TPP), tetrabutilamonio (TBA) y tetrabutilfosfonio (TBP), tretrabutilamonio (TBA) y tretrabutilfosfonio (TBP), tributil(metil)amonio (TBMA) y tributil(metil)fosfonio (TBMP). Además se han utilizado también dos cationes tipo *diquats* 1,6-bis(tributilfosfonio)-hexano (BPPB) y 1,6-bis(trietilfosfonio)-hexano (EPPE). Además, utilizando las mismas familias de ADEs (**Figura 5. 2**) exceptuando el TBA y TBP que conducían a la zeolita ZSM-11 y los cationes di-cuaternarios, se ha sintetizado la zeolita ZSM-5 con relaciones Si/Al comprendidas entre 30 y 110.



**Figura 5. 2.** Relación de cationes orgánicos utilizados en la síntesis de MFI.  
(N<sup>+</sup> puede ser también P<sup>+</sup>)

En la primera parte del capítulo se estudia cómo afecta la longitud de la cadena alquílica de las moléculas de ADE y la utilización de los tetraalquilamonios, sus análogos tetraalquilfosfonios o mezcla de ambos

en las propiedades estructurales de la zeolita. En este estudio se presta especial atención a la distribución de los átomos de flúor en la estructura y las posibilidades que ofrecen como sonda local para obtener información del orden a corto alcance utilizando la técnica de RMN de  $^{19}\text{F}$ .

En la segunda parte del capítulo, el objetivo es determinar la influencia de la naturaleza química del catión orgánico (amonio o fosfonio cuaternario) en la localización preferente del aluminio en determinadas posiciones cristalográficas de la red zeolítica. Para ello se estudiarán las zeolitas en su forma original y calcinada, llevando a cabo el estudio fundamentalmente por RMN de  $^{27}\text{Al}$ .

### 5.1 Propiedades estructurales de las zeolitas MFI pura sílice.

La **Tabla 5. 1** muestra la composición química de las zeolitas MFI sintetizadas utilizando los cationes orgánicos presentados en la **Figura 5. 2**. Las zeolitas sintetizadas con un único ADE se han nombrado como “ADE”-MFI y las zeolitas sintetizadas con mezcla de ambos cationes se nombran como AAX-MFI<sub>xx</sub> dónde AA hace referencia a las cadenas alquílicas del ADE. El subíndice denota la relación molar  $\text{ADE}_P / (\text{ADE}_P + \text{ADE}_N)$  en el sólido final, siendo  $\text{ADE}_P$  y  $\text{ADE}_N$  los ADES que contienen P y N respectivamente. Además, también se ha sintetizado una muestra en medio  $\text{OH}^-$  para utilizarla como referencia: TEP-MFI<sub>OH</sub>.

**Tabla 5. 1.** Composición química de las diferentes zeolitas MFI sintetizadas.

Muestra	Si / ADE <sup>1</sup>	ADE (mmol/g)	ADE <sub>P</sub> / (ADE <sub>P</sub> +ADE <sub>N</sub> ) <sup>1</sup>	ADE / c.u	F / c.u <sup>3</sup>	F / ADE <sup>1</sup>
TEA-MFI	22.0	0.66	0.00	4.4	3.3	0.75
TEX-MFI <sub>26</sub>	22.8	0.67	0.26	4.2	3.0	0.72
TEX-MFI <sub>42</sub>	24.2	0.66	0.42	4.0	3.3	0.83
TEP-MFI	23.5	0.64	1.00	4.1	2.7	0.66
TEP-MFI <sub>OH</sub>	23.7	0.66	1.00	4.1	--	--
TPA-MFI	21.3	0.65	0.00	4.5	3.3	0.74
TPX-MFI <sub>25</sub>	23.3	0.65	0.26	4.1	2.6	0.64
TPX-MFI <sub>45</sub>	23.3	0.67	0.45	4.1	2.5	0.60

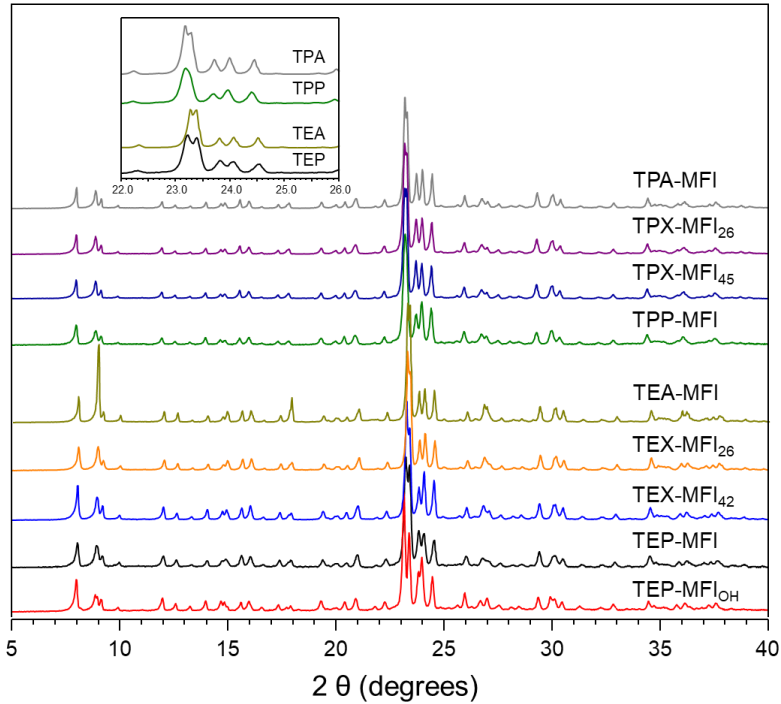
## Capítulo 5. Distribución de F, defectos y Al en MFI

TPP-MFI	22.6	0.60	1.00	4.3	2.4	0.56
TBA-MFI	26.5	0.57	0.00	3.6	1.8	0.50
TBX-MFI <sub>33</sub>	27.8	0.54	0.33	3.5	1.9	0.54
TBP-MFI	32.1	0.48	1.00	3.0	1.5	0.49
TBMA-MFI	23.0	0.65	0.00	4.2	2.4	0.56
TBMP-MFI	23.0	0.61	1.00	4.2	1.5	0.36
EPPE-MFI	24.9	0.63	1.00	3.2 <sup>2</sup>	1.9	0.50
BPPB-MFI	30.0	0.45	1.00	2.6 <sup>2</sup>	1.9	0.60

<sup>1</sup> Relaciones molares. <sup>2</sup> Expresados considerando ADEs monocatónicos. <sup>3</sup> Cuantificación por RMN de <sup>19</sup>F.

Tanto la relación molar Si/ADE  $\approx 24$  como la cantidad de ADE incorporado en las zeolitas corresponde a  $\sim 4$  ADE/c.u., aunque la cantidad de ADE incorporado es ligeramente inferior en las zeolitas sintetizadas con TBA, TBP y los *diquats*, probablemente debido a su mayor volumen. La cantidad de flúor incorporado a la estructura disminuye al aumentar el volumen del ADE y la relación F/ADE  $< 1$  indica que deben contener una cierta cantidad de defectos.

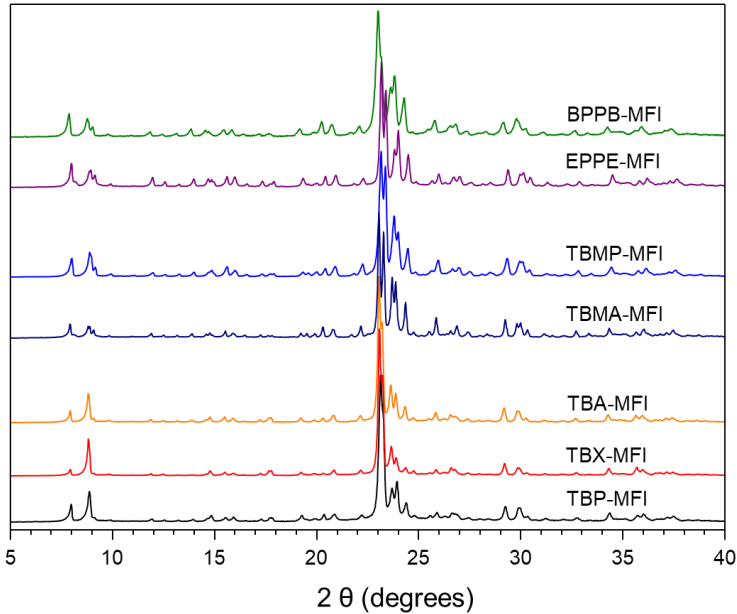
La **Figura 5. 3** muestra los difractogramas de rayos X de las zeolitas sintetizadas con el sistema TEP-TEA y TPP-TPA que son típicos de la zeolita silicalita, resaltando que en ninguna de ellas se observa una señal ancha entre 20 - 30° característica de material amorfo.



**Figura 5. 3.** Difractogramas de las zeolitas sintetizadas con las familias de ADEs de etilos y propilos. En la ampliación se muestran las zeolitas sintetizadas con los ADEs puros.

Los patrones de difracción presentan ligeras diferencias en las intensidades de los picos a bajos ángulos atribuidas a la utilización de diferentes ADEs. La ampliación de la zona de  $22^\circ - 26^\circ$  en la **Figura 5. 3** para las zeolitas sintetizadas con sólo un ADE muestra que los picos de difracción de las zeolitas sintetizadas con TEP o TPP son más anchos, lo que sugiere que menor tamaño de cristal, que los de las zeolitas que contienen TEA o TPA.

En la **Figura 5. 4** se muestran los difractogramas de las silicalitas sintetizadas con TBA/TBP y mezclas, TBMA y TBMP y con cationes orgánicos tipo *di-quat* (EPPE y BPPB), que son característicos de la estructura tipo MFI. De nuevo, se observan diferencias en las intensidades relativas de los picos a ángulos bajos debido a la utilización de diferentes ADEs.



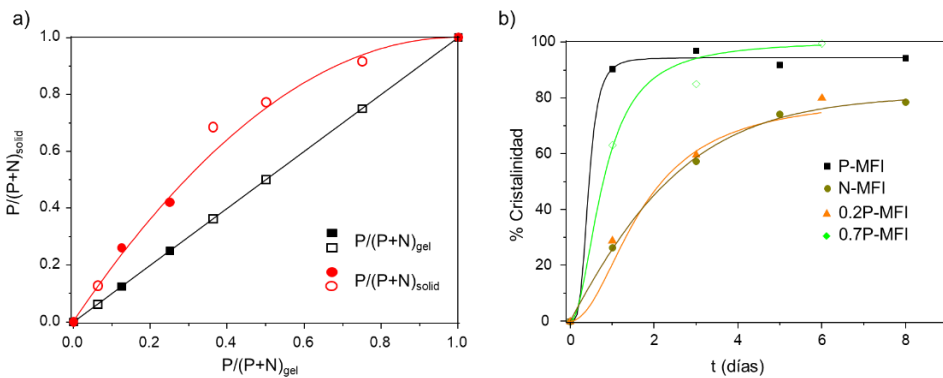
**Figura 5. 4.** Difractogramas de las zeolitas MFI sintetizadas con la familia de ADEs de butilos, metilbutilos y los di-quats.

Los resultados expuestos muestran que es posible la síntesis de la zeolita MFI pura sílice utilizando los cationes orgánicos descritos en la **Figura 5. 2** o con mezcla de ellos utilizando la técnica de síntesis *dual-template* como ha mostrado en la **Tabla 5. 1**. Además, es posible variar la incorporación del ADE fosforado cambiando la proporción de ADEs con fósforo y con nitrógeno en el gel de síntesis.

#### 5.1.1 Síntesis de la zeolita MFI utilizando TEA y TEP como agentes directores de estructura

La **Figura 5. 5a** representa la relación  $TEP/(TEP+TEA)$  (curva roja) en las zeolitas obtenidas con mezcla de ADEs frente a la relación  $TEP/(TEP+TEA)$  del gel de síntesis, así como la recta que resultaría en caso de preservar la relación del gel en los sólidos (curva negra). Los resultados indican que, para cualquier composición, la incorporación de TEP en las zeolitas es más favorable que el TEA. En la **Figura 5. 5b** se muestra la curva de cristalización de las zeolitas sintetizadas con los ADEs TEA y TEP puros y dos mezclas, manteniendo la temperatura y variando el tiempo de

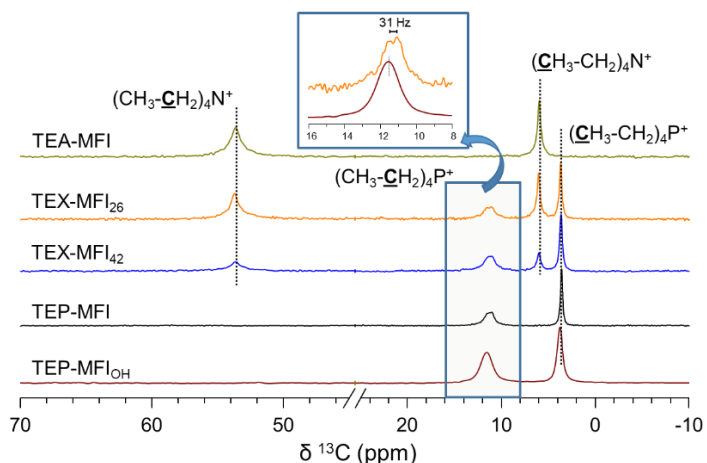
síntesis. Como se puede observar, la cristalización de la zeolita a partir del gel de síntesis que contiene TEP es más rápida, alcanzando el 100% de cristalinidad a las 24 horas mientras que con el TEA se obtiene un producto con un 30% de cristalinidad para el mismo tiempo de síntesis. Para geles que contienen mezcla de TEP y TEA, la velocidad de cristalización aumenta al aumentar la proporción de TEP, de manera que las curvas de cristalización de las zeolitas **0.7P-MFI** y **0.2P-MFI** son muy parecidas a las de las zeolitas **P-MFI** y **N-MFI**, respectivamente. Este resultado sugiere que la interacción electrostática entre el  $R_4P^+$  y el  $F^-$  es más fuerte que con el  $R_4N^+$ , formándose más núcleos cristalinos, que permiten el crecimiento rápido de la zeolita, resultando en la formación de cristales más pequeños, como se observa para la zeolita **TEP-MFI**. De esta manera, la incorporación preferencial de TEP en las zeolitas sintetizadas utilizando mezcla de ADEs, podría deberse a que la nucleación de la zeolita es más rápida y favorable con el catión TEP.



**Figura 5. 5.** a) Incorporación de TEP y b) cinéticas de cristalización de algunas de las muestras sintetizadas. Los marcadores sólidos denotan las zeolitas estudiadas en el presente capítulo.

#### 5.1.1.1 Estudio por RMN de la incorporación de los ADEs

En la **Figura 5. 6** se muestran los espectros de RMN de  $^{13}C$  de las cuatro muestras sintetizadas con TEA, TEP y mezclas de ambos en medio fluoruro y la zeolita con TEP en medio  $OH^-$ .



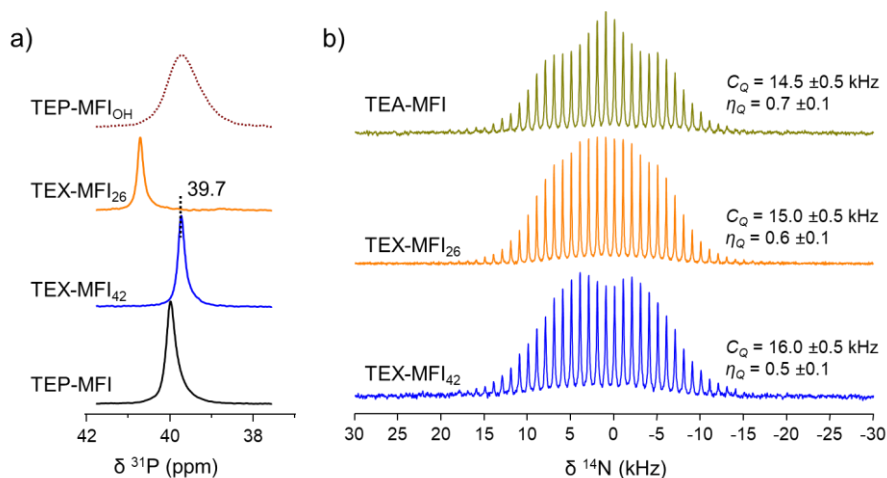
**Figura 5. 6.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de las zeolitas MFI sintetizadas con ADEs basados en tetraetilos.

El espectro de la muestra **TEA-MFI** presenta dos señales finas y simétricas a  $\delta^{13}\text{C} = 6.0$  ppm y  $\delta^{13}\text{C} = 53.6$  ppm del grupo metilo ( $-\text{CH}_3$ ) y metileno ( $\text{N}-\text{CH}_2-$ ) respectivamente del grupo etilo.<sup>34</sup> El espectro de la zeolita **TEP-MFI** muestra también dos señales que aparecen a  $\delta^{13}\text{C} = 3.6$  ppm y  $\delta^{13}\text{C} = 11.3$  ppm de los grupos metilo ( $-\text{CH}_3$ ) y metileno ( $\text{P}-\text{CH}_2-$ ) respectivamente. La señal del grupo  $-\text{CH}_2-$  aparece como un doblete, como puede observarse en la ampliación de la **Figura 5. 6**, debido al acoplamiento escalar  $J$  con el átomo de  $^{31}\text{P}$  ( $I = \frac{1}{2}$ , 100% abundante), resultando un valor de  $J_{\text{CP}} = 31$  Hz. Las mismas señales a los mismos desplazamientos químicos se observan en el espectro de la zeolita **TEP-MFI<sub>OH</sub>**, aunque notablemente más anchas probablemente debido a un menor orden en el entorno local del ADE que impide la detección del acoplamiento  $J_{\text{CP}}$ . En los espectros de las zeolitas utilizando las mezclas de ADEs, **TEX-MFI<sub>xx</sub>**, se identifican las cuatro señales ya descritas.

En la **Figura 5. 7** se muestran los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de las muestras **TEX-MFI<sub>42</sub>**, **TEX-MFI<sub>26</sub>**, **TEP-MFI** y **TEP-MFI<sub>OH</sub>**, y de  $^{14}\text{N}$  de las zeolitas **TEA-MFI**, **TEX-MFI<sub>42</sub>** y **TEX-MFI<sub>26</sub>**. El núcleo  $^{31}\text{P}$  ( $I = \frac{1}{2}$ ) presenta una abundancia natural de 100% por lo que es muy adecuado para su estudio por RMN en estado sólido. Sin embargo, el núcleo de  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ , cuadrupolar, 99.6% abundante) posee una sensibilidad muy baja debido a la baja razón giromagnética y a que da señales anchas debido a que posee

un spin cuadrupolar. Por lo que la RMN de  $^{14}\text{N}$  no es una técnica rutinaria en la caracterización de zeolitas.<sup>35</sup>

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la zeolita **TEP-MFI** muestra una señal a  $\delta^{31}\text{P} = 40.0$  ppm, que aparece a  $\delta^{31}\text{P} = 39.7$  y  $\delta^{31}\text{P} = 40.7$  ppm para las zeolitas **TEX-MFI<sub>42</sub>** y **TEX-MFI<sub>26</sub>** respectivamente. Este resultado indica que la presencia de TEA en las zeolitas modifica el desplazamiento químico de la señal de  $^{31}\text{P}$  de las moléculas de TEP, lo que sugiere que los dos cationes se encuentran en el mismo cristal de zeolita. Este resultado permite descartar que las muestras sintetizadas con mezclas de TEA y TEP estén formadas por una mezcla de cristales de TEP-MFI y TEA-MFI. La señal de  $^{31}\text{P}$  de la zeolita **TEP-MFI<sub>OH</sub>** (~150 Hz) es mucho más ancha que la de la zeolita **TEP-MFI** (~40 Hz), lo que apoya, de acuerdo con lo observado por RMN de  $^{13}\text{C}$ , que el entorno local del ADE es mucho más heterogéneo en la muestra sintetizada en medio OH<sup>-</sup>.

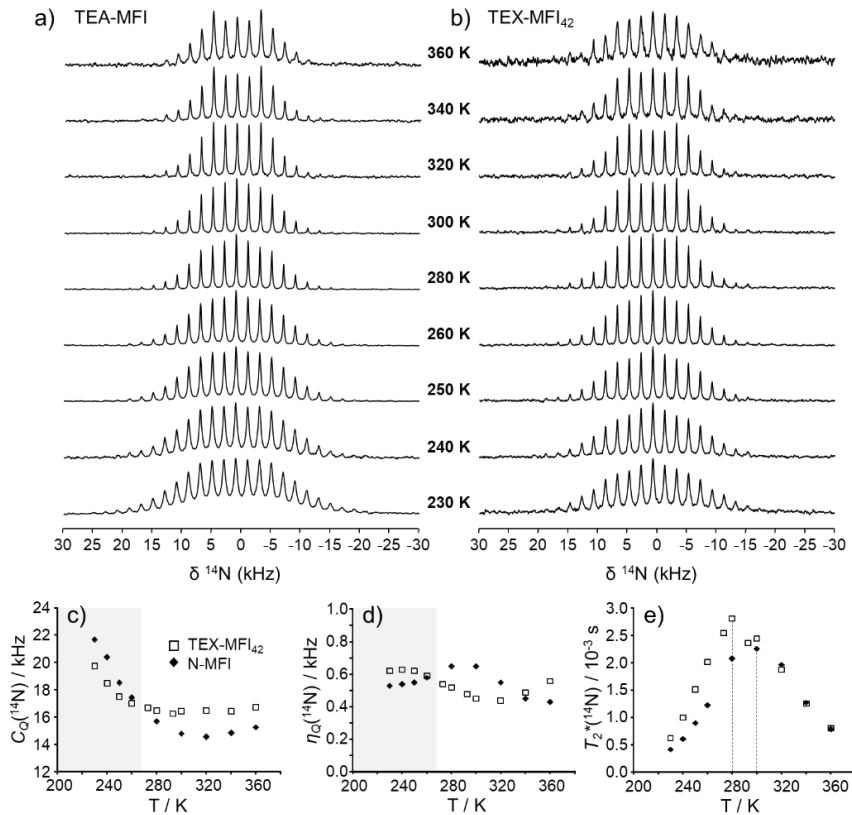


**Figura 5. 7.** Espectros de RMN de a)  $^{31}\text{P}$  y b)  $^{14}\text{N}$  de las zeolitas indicadas.

Los espectros de RMN de  $^{14}\text{N}$  presentan un patrón de bandas de rotación que están originados por la interacción del núcleo cuadrupolar  $^{14}\text{N}$  con el gradiente de campo eléctrico generado por la distribución de cargas del entorno. El análisis y simulación de los espectros permite obtener los parámetros que describen el entorno del núcleo de  $^{14}\text{N}$ , la constante de acoplamiento cuadrupolar ( $C_Q$ ) y el parámetro de asimetría cuadrupolar ( $\eta_Q$ ). Al igual que se observa por RMN de  $^{31}\text{P}$ , los espectros de RMN de  $^{14}\text{N}$  varían según la composición química de la zeolita, es decir, el



entorno del núcleo  $^{14}\text{N}$  se modifica por la presencia del TEP. Tras la simulación de los espectros de  $^{14}\text{N}$  se obtienen los valores de  $C_Q$  y  $\eta_Q$  que se muestran en la propia **Figura 5. 7**. Al aumentar el contenido de TEP en la zeolita, el valor de  $C_Q$  aumenta y el parámetro  $\eta_Q$  disminuye. Los factores que pueden hacer que se modifique el valor de  $C_Q$  son, (i) la densidad electrónica alrededor del átomo de  $^{14}\text{N}$ , (ii) la distribución de cargas en el material final, y (iii) la movilidad de las moléculas de TEA.<sup>36</sup> Primero, los resultados de Raman que se muestran más adelante permiten descartar cambios en la densidad electrónica debido a un cambio conformacional. Segundo, la distribución de cargas en las zeolitas, es decir, la distribución de los cationes orgánicos y los fluoruros no deben ser muy diferentes debido a la similitud entre los ADEs. La tercera causa que puede modificar el valor de  $C_Q$  es la movilidad del ADE en el interior de la zeolita. El menor tamaño del TEA, aproximadamente un 33 % del tamaño del TPA, favorece su movilidad disminuyendo su constante cuadrupolar hasta  $C_Q \approx 15$  kHz. De hecho, este valor es muy bajo comparado con los obtenidos para zeolitas sintetizadas con el catión TPA ( $C_Q \approx 55$  kHz), que es más voluminoso. Para determinar si el origen de las diferencias observadas en las señales de  $^{14}\text{N}$  en las zeolitas con diferente proporción de ADE se debe a la diferente movilidad de las moléculas de TEA, se registraron los espectros de RMN de  $^{14}\text{N}$  a temperatura variable. Los espectros medidos entre 230 K y 360 K así como la evolución de tres parámetros  $C_Q$ ,  $\eta_Q$  y  $T_2^*$  con la temperatura se muestran en la **Figura 5. 8**.

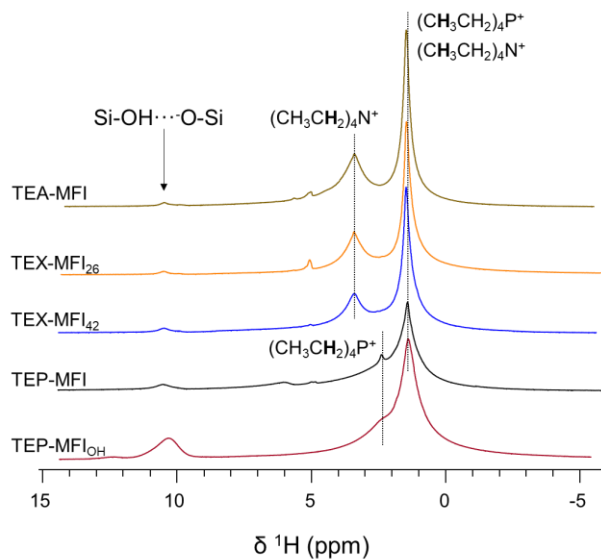


**Figura 5. 8.** Espectros de RMN de  $^{14}\text{N}$  a temperatura variable de las muestras a) TEA-MFI y b) TEX-MFI<sub>42</sub>. Evolución con la temperatura de: c)  $C_Q$ , d)  $\eta_Q$  y e)  $T_2^*$  frente a la temperatura.

Los espectros de  $^{14}\text{N}$  a temperatura variable muestran cambios progresivos al ir disminuyendo la temperatura de medida, lo que indica cambios en la movilidad de las moléculas de TEA. La **Figura 5. 8** incluye la evolución con la temperatura de los parámetros obtenidos en la simulación de los espectros. Si se observan las **Figura 5. 8c** y **e** para  $C_Q$  y  $T_2^*$ , respectivamente, es posible identificar dos rangos de temperaturas. Entre 200 K y 290 K,  $C_Q$  disminuye y  $T_2^*$  aumenta con la temperatura de medida, debido a que el aumento de los modos de rotación y vibración de las moléculas de TEA promedian las interacciones cuadrupolares. A temperaturas superiores a 290 K, segundo rango de temperaturas, los valores de  $C_Q$  son prácticamente constantes mientras que el valor de  $T_2^*$  cae drásticamente. Estudios ya publicados para la zeolita **TPA-MFI** muestran que el  $T_2^*$  aumenta con la temperatura de medida lo que sugiere

que a altas temperaturas podría haber incluso ligeros movimientos de traslación del propio TEA en la intersección de canales de la zeolita MFI donde está situado. En este rango de temperatura,  $T > 290$  K, la evolución del parámetro  $\eta_Q$  para la zeolita **TEX-MFI**<sub>42</sub> es opuesto al de la zeolita **TEA-MFI** lo que indica que debe existir algún tipo de interacción, probablemente con el TEP, que perturba la simetría del átomo de <sup>14</sup>N del TEA.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de las zeolitas sintetizadas con la familia de TEP y TEA se recogen en la **Figura 5. 9**. Los espectros se pueden dividir en tres regiones: 1) entre  $\delta^{1H} = 0 - 4$  ppm aparecen las señales de los protones orgánicos, 2)  $\delta^{1H} = 4 - 7$  ppm aparecen señales de agua que haya podido quedar ocluida en el interior del material o fisisorbida en la superficie de los cristales zeolíticos, y por último, 3) la señal que aparece en torno a  $\delta^{1H} = 10.5$  ppm que se atribuye a los defectos tipo Si-OH...O-Si. Esta señal está asociada a la existencia de grupos siloxi (Si-O<sup>-</sup>) cargados negativamente que compensan los cationes orgánicos presentes en el interior de la zeolita que no son compensados por deficiencia de flúor.

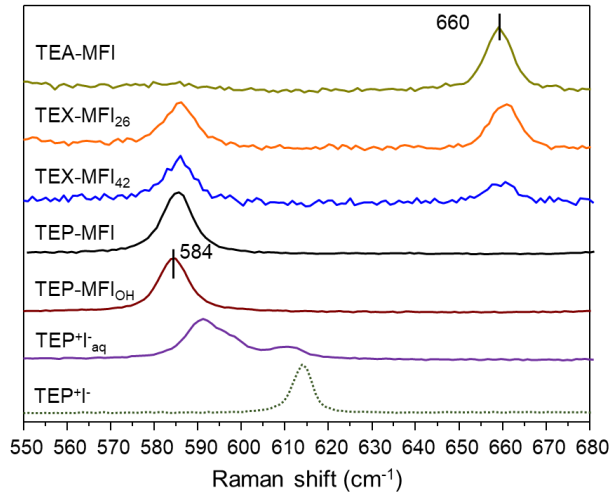


**Figura 5. 9.** Espectros de RMN de <sup>1</sup>H de las zeolitas sintetizadas con TEP y TEA.

Los espectros de las zeolitas sintetizadas con TEA, TEP o mezclas de los dos, que se recogen en la **Figura 5. 9**, muestran una señal a  $\delta^{1H} =$

10.5 ppm atribuida a defectos de la red y un pico débil en torno a  $\delta^1\text{H} = 5$  ppm – 6 ppm de agua ocluida en el material. Adicionalmente, en el espectro de **TEP-MFI** se identifican señales a  $\delta^1\text{H} = 1.4$  ppm y  $\delta^1\text{H} = 2.4$  ppm que se atribuyen a los grupos  $-\text{CH}_3$  y  $\text{P}-\text{CH}_2-$  respectivamente. El espectro de la zeolita **TEA-MFI** muestra dos señales a  $\delta^1\text{H} = 1.5$  ppm y  $\delta^1\text{H} = 3.4$  ppm asignadas a los grupos  $-\text{CH}_3$  y  $\text{N}-\text{CH}_2-$  respectivamente. Análogamente, cuando se utiliza la mezcla de ADEs, se observa una señal centrada en  $\delta^1\text{H} = 1.5$  ppm resultado del solapamiento de tres señales de los grupos  $-\text{CH}_3$  de TEP y TEA y el grupo  $\text{P}-\text{CH}_2-$  del TEP y otra señal a  $\delta^1\text{H} = 3.4$  ppm el grupo  $\text{N}-\text{CH}_2-$  del TEA. El análisis detallado de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de las zeolitas sintetizadas en medio fluoruro revela que la señal de  $\delta^1\text{H} = 10.5$  ppm aumenta de intensidad al aumentar el contenido en TEP en la zeolita, siendo máxima en la zeolita **TEP-MFI** (F/ADE = 0.66, **Tabla 5. 1**), lo que sugiere que la formación de defectos estructurales es mayor al utilizar ADEs fosforados. La muestra **TEP-MFI<sub>OH</sub>** también presenta las señales descritas anteriormente pero la intensidad relativa de la señal a  $\delta^1\text{H} = 10.5$  ppm es notablemente superior, ya que se trata de una muestra sintetizada en medio básico y la totalidad del TEP está compensado por grupos siloxi ( $\text{Si}-\text{O}\cdots\text{HOSi}$ ). En el espectro de la zeolita **TEP-MFI<sub>OH</sub>** se observa además otra señal a  $\delta^1\text{H} = 12.4$  ppm que se asigna tentativamente a defectos en diferentes posiciones cristalográficas de la zeolita.

Mediante espectroscopia Raman es posible diferenciar los confórmeros, tg.tg y tt.tt, de TEA ya que las vibraciones del enlace C-N, aparecen a  $662\text{ cm}^{-1}$  y  $672\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. En la **Figura 5. 10** se muestran los espectros de Raman de las zeolitas sintetizadas con TEP, TEA y mezclas de ambos, así como los espectros de TEP<sup>+</sup>I sólido cristalino y disuelto en agua.



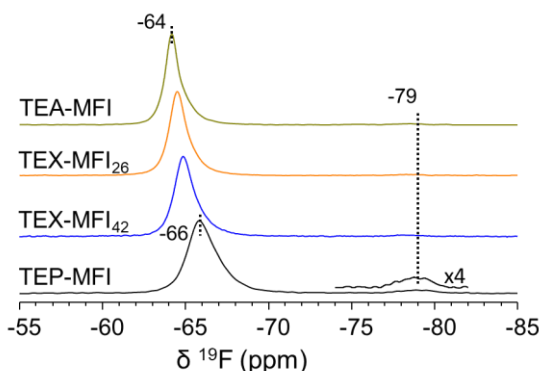
**Figura 5. 10.** Espectroscopia Raman de las zeolitas sintetizadas y del TEP<sup>+</sup>I<sup>-</sup> sólido y en disolución acuosa medidos a 785 nm.

El espectro raman de la zeolita **TEA-MFI** muestra una única señal a 660 cm<sup>-1</sup> asociada al conformero tg.tg de acuerdo con resultados previos,<sup>37</sup> que aparece también en los espectros de las zeolitas **TEX-MFI<sub>xx</sub>**. El espectro raman de la sal TEP<sup>+</sup>I<sup>-</sup> da una señal a 614 cm<sup>-1</sup> de vibraciones de enlace C-P, y el de la disolución da además una segunda banda a 590 cm<sup>-1</sup>, lo que indica la existencia de dos conformaciones, que por analogía con el TEA, se asignan a tt.tt y tg.tg respectivamente. El espectro de la zeolita **TEP-MFI** contiene una señal a 584 cm<sup>-1</sup> del conformero tg.tg del TEP al igual que en las zeolitas con mezclas de ADEs.

#### 5.1.1.2 Estudio por RMN de <sup>19</sup>F: distribución de flúor en la zeolita MFI

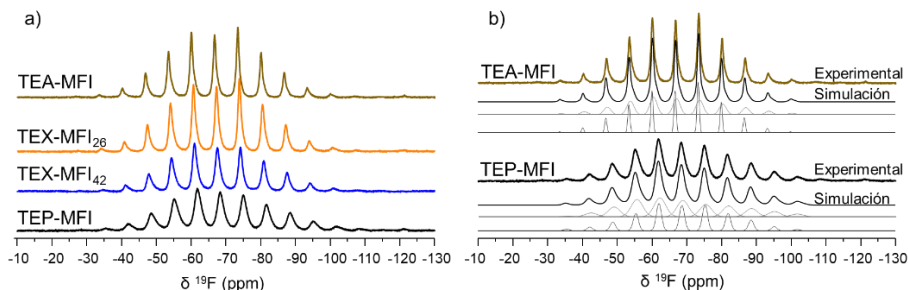
En la **Figura 5. 11** se muestran los espectros de RMN de <sup>19</sup>F de las zeolitas MFI sintetizadas con TEA/TEP en medio fluoruro observándose una señal muy intensa cuyo desplazamiento químico varía entre  $\delta^{19}\text{F} = -66$  ppm  $\delta^{19}\text{F} = -64.0$  que se atribuye a flúor dentro de las cajas *t-mel* y se ensancha progresivamente, al aumentar la relación TEP/(TEP + TEA) en la zeolita.<sup>38-39</sup> Estos resultados sugieren que el entorno local del flúor es sensible al cambio de ADE y son menos homogéneos en la muestra **TEP-MFI**, debido a la mayor proporción de defectos en la red de la zeolita (**Figura 5.9** y **Tabla 5.1**). Todos los espectros presentan una señal muy débil

a  $\delta^{19}\text{F} = -79.0$  ppm, más visible en el de la zeolita **TEP-MFI**. La asignación de la señal a  $\delta^{19}\text{F} \approx -80.0$  ppm no está claramente establecida en la bibliografía. En zeolitas sintetizadas con ADEs dicatiónicos tipo imidazolios la señal a  $\delta^{19}\text{F} \approx -80.0$  ppm se ha atribuido a la interacción del  $\text{F}^-$  con anillos imidazólicos con una orientación diferente, mientras otros estudios la asocian a la presencia de defectos en la estructura.<sup>40-42</sup> La intensidad de la señal a  $\delta^{19}\text{F} \approx -80.0$  ppm estimada de la simulación de los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la **Figura 5. 11** es aproximadamente 1.2 % del flúor del total en las muestras que contienen TEA y el 2.9% en la zeolita **TEP-MFI**. Todas las zeolitas contienen una relación  $\text{F/ADE} < 1$  lo que implica la existencia de defectos de tipo  $\text{Si-O}\cdots\text{HO-Si}$ , (RMN de  $^1\text{H}$ , **Figura 5. 9**). La relación  $\text{F/ADE} = 0.66$  para la zeolita **TEP-MFI** (**Tabla 5. 1**) es la más baja de esta serie por lo que contiene mayor número de defectos y la señal a  $\delta^{19}\text{F} = -79.0$  ppm más intensa. Estos resultados indican que la aparición de esta señal puede estar asociada a la presencia de defectos en la red de la zeolita. La combinación con otros resultados de esta tesis y cálculos teóricos, permite atribuir las señales de  $\delta^{19}\text{F} \approx -65.0$  ppm y  $\delta^{19}\text{F} \approx -80.0$  ppm a átomos de F enlazados a átomos de Si en posiciones cristalográficas diferentes. La asignación de esta señal  $\delta^{19}\text{F} \approx -80.0$  ppm se discute con detalle en el **apartado 5.1.4** del presente capítulo.



**Figura 5. 11.** Espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de las zeolitas sintetizadas con TEA/TEP.

En la **Figura 5. 12** se muestran los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  obtenidos girando las muestras a bajas velocidades (2.5 kHz) para las zeolitas sintetizadas con TEP/TEA. Para el análisis de estos espectros se despreció la contribución de la señal a  $\delta^{19}\text{F} = -79.0$  ppm.



**Figura 5. 12.** a) Estudios de la anisotropía de desplazamiento químico de  $^{19}\text{F}$  para las muestras TEP, TEX, TEA-MFI. b) Deconvolución de los espectros de las zeolitas TEA-MFI y TEP-MFI.

Los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  medidos a bajas velocidades de giro presentan un patrón de bandas de rotación equidistantes con una separación que coincide con la velocidad de giro. La envolvente del espectro tiene la forma de la señal anisótropa y el análisis de estos espectros permite obtener parámetros que describen la simetría de la señal y por tanto del entorno químico del átomo de flúor. Los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  medidos a bajas velocidades de giro son muy similares para todas las zeolitas. En la **Tabla 5. 2** se recogen los parámetros que se extraen de la simulación de los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la **Figura 5. 12**: *span*, el valor de *skew* y el parámetro de asimetría.  $\delta_{ii}$  corresponde a las componentes del tensor del desplazamiento químico en cada una de las tres direcciones del espacio. El valor de *span* ( $\Omega$ ) describe la anchura máxima del patrón de bandas de rotación y el parámetro *skew* ( $\kappa$ ) es una medida de la magnitud y orientación de la asimetría de los tensores de desplazamiento químico. Valores de  $\kappa$  de  $\pm 1$  indican una simetría axial del tensor y valores de  $\kappa \sim 0$  indicarían simetría esférica. El parámetro de asimetría ( $\eta = 0$ , simetría axial) da una idea de cuánto se desvía el tensor de la simetría axial.

Los espectros se han simulado al igual que los de la **Figura 5. 11** utilizando dos componentes para la señal de  $\delta^{19}\text{F} \approx -65$  ppm y despreciando la señal a  $\delta^{19}\text{F} = -79.0$  ppm. El valor de *span* obtenido es  $\Omega \approx 50$  ppm y  $\Omega \approx 60$  ppm para las componentes 1 y 2 respectivamente, lo que sugiere que el flúor de la componente 2 es menos móvil. Además, al incrementar el contenido de TEP en la zeolita el valor de  $\Omega$  aumenta, lo que sugiere una menor movilidad de los átomos de F debido a una interacción electrostática más fuerte entre el  $\text{P-ADE}^+$  y el  $\text{F}^-$ . Los valores de

$\Omega$  están en el rango publicado donde el átomo de flúor no está enlazado a un átomo de Si de la estructura y se encuentra en una situación dinámica entre dos posiciones cristalográficas para la zeolita tipo MFI.<sup>38-39</sup> Los parámetros  $\kappa$  y  $\eta$ , que están íntimamente relacionados, muestran valores para la componente 1 alrededor de 0 y 1 respectivamente, lo que indica una simetría del entorno prácticamente esférica (no enlace). Por otro lado, los valores de  $\kappa$  y  $\eta$  para la componente 2 disminuyen y aumentan al incrementar la cantidad de TEP en la zeolita lo que indica que la simetría del entorno local del flúor se va alejando de la simetría esférica. Esta tendencia evidencia de nuevo, que el TEP disminuye la movilidad de los átomos de flúor en la caja *t-mel* de la zeolita MFI.

**Tabla 5. 2.** Resultados de la simulación de la anisotropía de desplazamiento de <sup>19</sup>F para las muestras MFI sintetizadas.

	Simulación de la Anisotropía de Desplazamiento Químico de <sup>19</sup> F										
	Señal 1					Señal 2					
	$\delta_{iso}$ (ppm)	$\delta_{ii}$ (ppm)	$\delta_{iso_1}$ (ppm)	$\Omega$ (ppm)	$\eta$	$\kappa$	$\delta_{ii}$ (ppm)	$\delta_{iso_2}$ (ppm)	$\Omega$ (ppm)	$\eta$	$\kappa$
TEA-MFI		-40.5					-37.5				
	-64.3	-65.6	-64.3	46.2	1.00	-0.08	-62.4	-64.6	56.6	0.84	0.12
		-86.8					-94.1				
TEX-MFI <sub>26</sub>		-40.9					-38.2				
	-65.2	-66.8	-65.2	47.0	1.00	-0.10	-62.9	-65.6	57.5	0.82	0.14
		-87.9					-95.7				
TEX-MFI <sub>46</sub>		-41.6					-39.1				
	-65.5	-66.2	-65.6	47.5	1.00	-0.04	-61.1	-66.3	59.0	0.69	0.26
		-88.9					-98.1				
TEP-MFI		-40.3					-38.8				
	-65.9	-65.0	-65.9	52.2	0.93	0.06	-59.6	-67.6	65.6	0.56	0.37
		-92.5					-104.5				

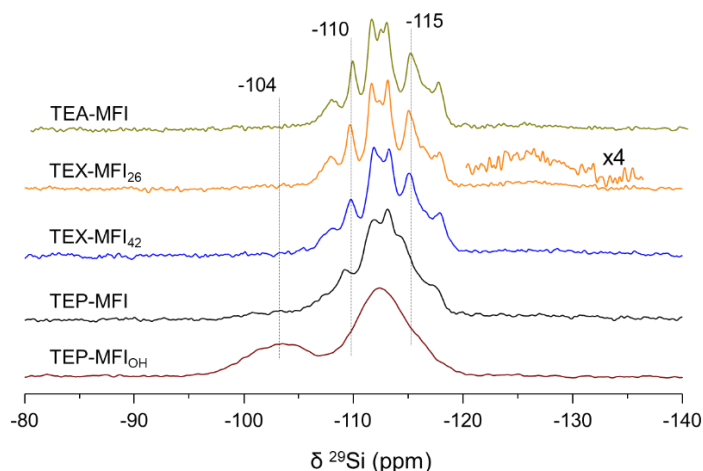
\*Calculados utilizando las siguientes notaciones.  $\delta_{iso} = (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})/3$ ;  $\delta_{ii} = \delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33}$ ;  $\Omega = \delta_{11} - \delta_{33}$ ;  $\kappa = 3 (\delta_{33} - \delta_{iso}) / \Omega$  y  $\eta = (\delta_{22} - \delta_{11}) / (\delta_{33} - \delta_{iso})$ .

El patrón de bandas de rotación obtenido para las diferentes zeolitas MFI es completamente diferente al obtenido para la zeolita RTH (**Capítulo 4**) y dichas diferencias están muy ligadas a la movilidad del flúor y a la formación del enlace Si-F.



5.1.1.3 Caracterización de la red zeolítica: RMN de  $^{29}\text{Si}$

Los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas sintetizadas en medio F<sup>-</sup> y OH<sup>-</sup> se recogen en la **Figura 5. 13**.

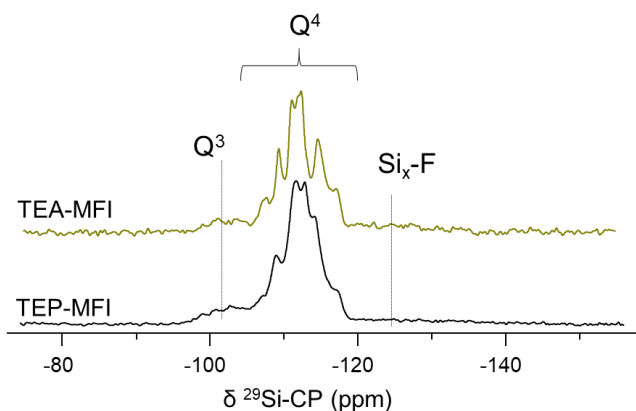


**Figura 5. 13.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas tipo MFI sintetizadas con ADEs tipo tetraetil.

En el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  la zeolita **TEA-MFI**, se pueden identificar alrededor de 10 señales entre  $\delta^{29}\text{Si} = -107$  ppm y  $\delta^{29}\text{Si} = -120$  ppm, de entornos  $\text{Si}(4\text{Si})$ ,  $\text{SiO}_4$  enlazados con otros cuatro  $\text{SiO}_4$  ( $\text{Q}^4$ ). La zeolita silicalita-1 presenta 12 posiciones cristalográficas en su forma original, lo que denota que alguna de las señales debe contener la contribución de más de una posición cristalográfica. Además, se observa una señal débil a  $\delta^{29}\text{Si} = -104$  ppm debida defectos de conectividad en la red zeolítica (RMN de  $^1\text{H}$ : **Figura 5. 1**; relación F/ADE: **Tabla 5. 1**). Al incrementar la cantidad de TEP en el material, las señales se van haciendo más anchas y sólo se pueden diferenciar 7 u 8 señales de entornos  $\text{Q}^4$  en la zeolita **TEP-MFI**, lo que indica una mayor heterogeneidad de los entornos  $\text{Q}^4$ . También se observa un ligero aumento de la banda a  $\delta^{29}\text{Si} = -104$  ppm, y por tanto una mayor cantidad de defectos de conectividad en la zeolita, al incrementar la proporción de TEP. Además, en la ampliación del espectro de la zeolita **TEX-MFI<sub>24</sub>** se puede distinguir una banda a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -128$  ppm. Esta señal está atribuida a entornos de  $^{29}\text{Si}$  intermedios entre las especies  $\text{Q}^4$  y pentacoordinadas, originados por la movilidad de los átomos de flúor intercambiándose entre dos las posiciones cristalográficas

de Si9 de la caja *t-mel*.<sup>38</sup> Por último, el espectro de la zeolita **TEP-MFI<sub>OH</sub>** sintetizada en medio básico presenta bandas muy anchas y una señal intensa a  $\delta^{29}\text{Si} = -104$  ppm de defectos zeolíticos, debido a que las cargas positivas del ADE se compensan con especies  $\text{Si-O}^-\cdots\text{HO-Si}$ .

Estudios publicados con diferentes zeolitas sintetizadas en medio fluoruro revelan que el flúor, contenido en las subunidades más pequeñas de las zeolitas, se puede enlazar a una posición cristalográfica dando lugar a Si pentacoordinado<sup>43</sup> o permanecer en una situación dinámica intercambiándose entre diferentes posiciones cristalográficas.<sup>38, 44</sup> Por ejemplo, las zeolitas RTH, STF o SAS muestran el doblete a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -145$  ppm atribuido al enlace Si-F, mientras que los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas silicalita-1 y *chabazita* muestran la banda a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -128$  ppm atribuida a entornos de Si intermedios entre los Si Q<sup>4</sup> o el pentacoordinado. Para evidenciar la movilidad de esos átomos de  $^{19}\text{F}$ , se puede registrar el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  a baja temperatura (100 K) donde se observa la aparición del doblete atribuido a silicio pentacoordinado.<sup>39</sup>



**Figura 5. 14.** Espectros de RMN de polarización cruzada  $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$  de las muestras TEA-MFI y TEP-MFI.

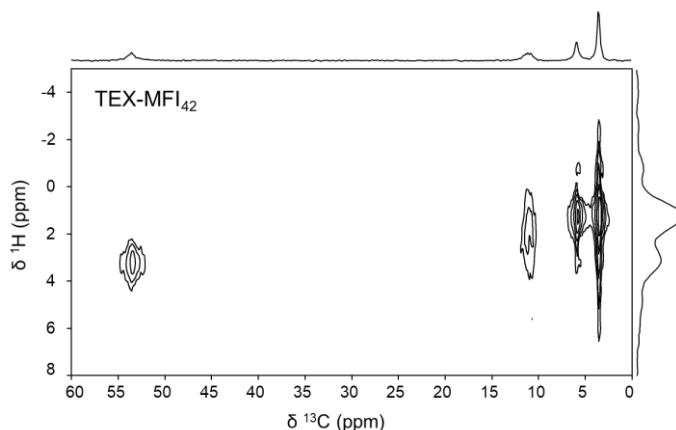
Los espectros de RMN de polarización cruzada  $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$  de las zeolitas **TEP-MFI** y **TEA-MFI** que se muestran en la **Figura 5. 14** son similares a los obtenidos con la secuencia de pulso simple (**Figura 5. 13**), salvo por un ligero aumento de la intensidad relativa de la señal a  $\delta^{29}\text{Si} = -$

104 ppm ya que se trata de entornos Q<sup>3</sup> (Si-OH) y se identifica la banda a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -125$  ppm de las especies de silicio coordinadas al flúor.

#### 5.1.1.4 Interacciones ADE-Zeolita: RMN bidimensional

Se realizaron diversos experimentos bidimensionales para establecer las interacciones entre los cationes orgánicos y la estructura zeolítica.

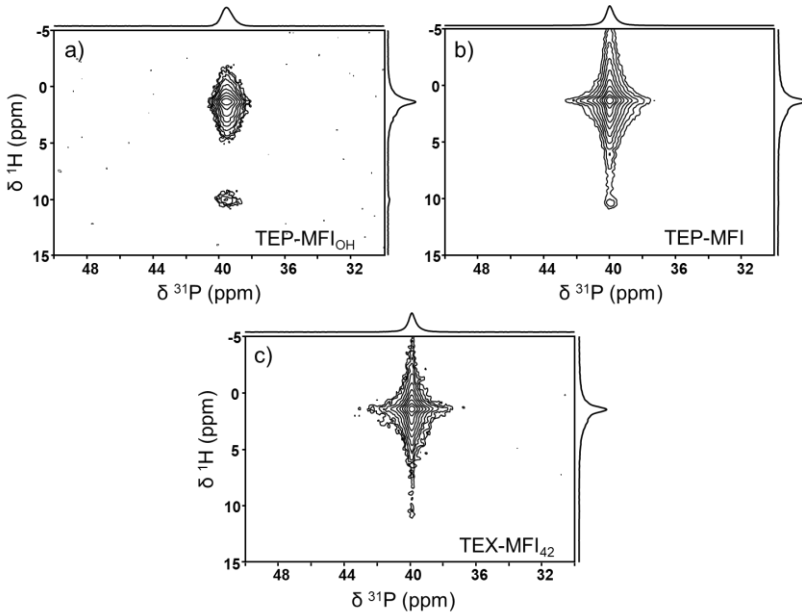
En la **Figura 5. 15** se muestra el espectro de correlación heteronuclear, HETCOR <sup>1</sup>H – <sup>13</sup>C, de la zeolita **TEX-MFI<sub>42</sub>**. En él se pueden identificar cuatro señales de correlación entre <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C a: 1)  $\delta^{13}\text{C}$ -<sup>1</sup>H = (3.6, 1.4) ppm de los grupos –CH<sub>3</sub> del TEP y la señal a  $\delta^{13}\text{C}$ -<sup>1</sup>H = (11.0, 2.4) ppm de los grupos –CH<sub>2</sub>- del TEP; y dos más a  $\delta^{13}\text{C}$ -<sup>1</sup>H = (5.9, 1.5) y  $\delta^{13}\text{C}$ -<sup>1</sup>H = (53.5, 3.4) ppm atribuidas a los grupos –CH<sub>3</sub> y –CH<sub>2</sub>- de la molécula de TEA.



**Figura 5. 15.** Espectros de RMN de <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HETCOR ( $\tau_{TC} = 2$  ms) de la zeolita **TEX-MFI<sub>42</sub>**.

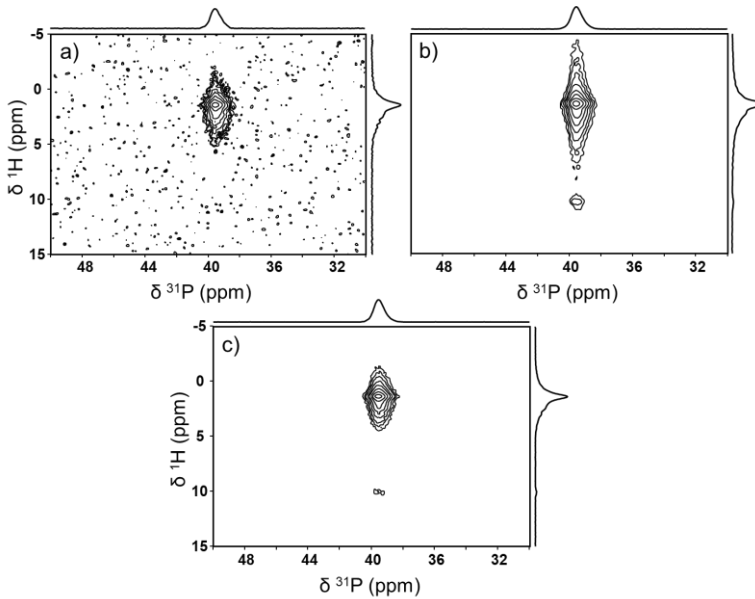
Aprovechando la introducción de fósforo como ADE en la estructura zeolítica, en la **Figura 5. 16** se muestran los espectros <sup>1</sup>H - <sup>31</sup>P HETCOR para las muestras **TEP-MFI<sub>OH</sub>**, **TEP-MFI** y **TEX-MFI<sub>42</sub>**. Los espectros muestran una correlación principal a  $\delta^{31}\text{P}$ -<sup>1</sup>H  $\approx$  (40.0, 1.4) ppm atribuida a la interacción del átomo de <sup>31</sup>P con los <sup>1</sup>H del TEP, y una segunda señal a  $\delta^{31}\text{P}$ -<sup>1</sup>H  $\approx$  (40.0, 10.5) ppm debida a la interacción entre los átomos <sup>31</sup>P de y los defectos de conectividad zeolíticos, que se observa con mayor claridad para la zeolita **TEP-MFI<sub>OH</sub>** sintetizada en medio básico. Esta última

señal denota cierta proximidad entre los átomos de P y las especies Si-O<sup>-</sup>·<sub>2</sub>-HO-Si.



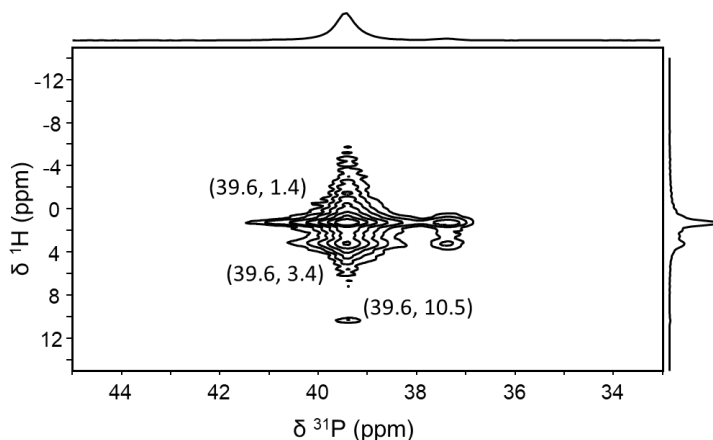
**Figura 5. 16.** Experimentos HETCOR <sup>1</sup>H - <sup>31</sup>P ( $\tau_{TC} = 5$  ms) de las zeolitas a) TEP-MFI<sub>OH</sub>, b) TEP-MFI y c) TEX-MFI<sub>42</sub>.

La **Figura 5. 17** recoge los espectros <sup>1</sup>H - <sup>31</sup>P HETCOR de la muestra TEP-MFI<sub>OH</sub> registrados a diferentes tiempos de contacto (0.5, 3 y 5 ms). Todos contienen la señal principal a  $\delta^{31P-1H} \approx (39.6, 1.4)$  ppm debida a la interacción del átomo de <sup>31</sup>P con los <sup>1</sup>H del TEP, mientras que la intensidad de la señal entre los defectos de conectividad y el átomo de <sup>31</sup>P a  $\delta^{31P-1H} \approx (49.6, 10.5)$  ppm varía con el tiempo de contacto, lo que sugiere que la distancia entre defectos de conectividad y el átomo de <sup>31</sup>P deberá ser mayor que la distancia de <sup>31</sup>P con los <sup>1</sup>H de los metilos del propio ADE.



**Figura 5. 17.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  HETCOR de la zeolita TEP-MFI<sub>OH</sub> a diferentes tiempos de contacto ( $\tau_{\text{TC}}$ ): a) 0.5, b) 3 y c) 5 ms.

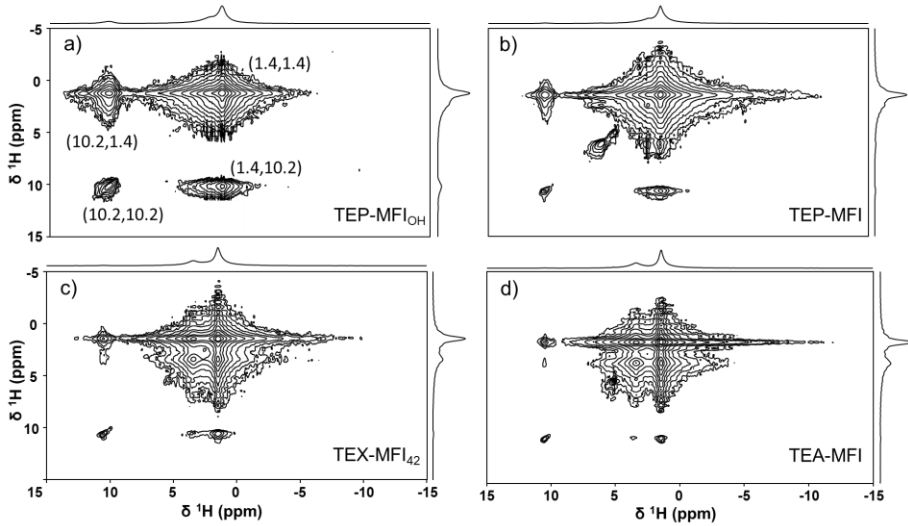
Adicionalmente se registró el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  HETCOR incluyendo la difusión de spin de  $^1\text{H}$  en la secuencia, para poder observar correlaciones entre núcleos a más larga distancia, entre 1 – 100 nm.<sup>45</sup> La **Figura 5. 18** muestra dicho espectro para la zeolita **TEX-MFI**<sub>42</sub> donde se pueden identificar las señales de correlación entre  $^{31}\text{P}$  y  $^1\text{H}$  del TEP y de los defectos de conectividad, y una señal adicional a  $\delta^{31}\text{P}$ - $^1\text{H} \approx (39.6, 3.4)$  ppm debida a la interacción entre los grupos  $\text{N}-\text{CH}_2-$  del TEA con el átomo de  $^{31}\text{P}$ , lo que pone en evidencia la proximidad entre ambos ADEs, es decir, la coexistencia de los cationes orgánicos en un mismo cristal. Adicionalmente se observan señales muy débiles a  $\delta^{31}\text{P}$ - $^1\text{H} \approx (37.2, 1.4)$  y  $\delta^{31}\text{P}$ - $^1\text{H} \approx (37.2, 3.4)$  ppm debidas a una pequeña fracción de  $^{31}\text{P}$  con una conformación ligeramente diferente en los cristales zeolíticos.



**Figura 5. 18.** Experimento de RMN de  $^1\text{H}$  -  $^{31}\text{P}$  HETCOR con *spin diffusion* ( $\tau = 100$  ms) de la muestra TEX-MFI<sub>42</sub>.

En la **Figura 5. 19** se muestran los espectros tipo  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY, basados en interacciones homonucleares, para las muestras **TEP-MFI<sub>OH</sub>**, **TEP-MFI**, **TEX-MFI<sub>43</sub>** y **TEA-MFI**, que son simétricos respecto de la diagonal del espectro, de manera que aparecen a los mismos grupos de interacciones ambos lados de la diagonal del espectro.

En todos los espectros se pueden identificar cuatro grupos de señales, en la diagonal aparece la más intensa a  $\delta^1\text{H}$ - $^1\text{H} \approx (1.4, 1.4)$  ppm relacionada con las interacciones entre los grupos  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2-$  del ADE y otra señal a  $\delta^1\text{H}$ - $^1\text{H} \approx (10.2, 10.2)$  ppm debida a la interacción entre los  $^1\text{H}$  de los defectos de conectividad, lo que indica que esta especie contiene al menos dos grupos de Si-OH. Fuera de la diagonal del espectro aparecen dos señales a  $\delta^1\text{H}$ - $^1\text{H} \approx (1.4, 10.2)$  y  $\delta^1\text{H}$ - $^1\text{H} \approx (10.2, 1.4)$  ppm, simétricas respecto de la diagonal del espectro, atribuidas a interacciones homonucleares entre los  $^1\text{H}$  del ADE con los defectos de conectividad de la zeolita. Además, se identifican dos señales a  $\delta^1\text{H}$ - $^1\text{H} \approx (5.0, 5.0)$  y  $\delta^1\text{H}$ - $^1\text{H} \approx (6.0, 6.0)$  ppm debidas a moléculas de agua adsorbidas u ocluidas en la zeolita. La intensidad de las correlaciones en el espectro de NOESY en la zeolita **TEP-MFI<sub>OH</sub>** es significativamente mayor por la alta proporción de grupos Si-O $\cdots$ HO-Si.<sup>46</sup> Cabe destacar que con este experimento se pueden distinguir las señales de correlación de los  $^1\text{H}$  de defectos zeolíticos con los dos tipos de  $^1\text{H}$  orgánicos del TEP y TEA.

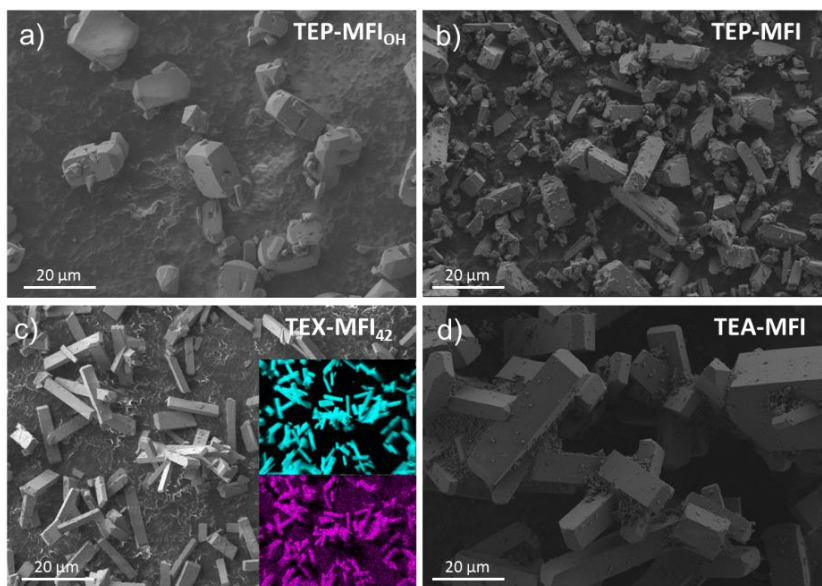


**Figura 5. 19.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  2D NOESY ( $t_m = 50$  ms) de las muestras a) TEP-MFI<sub>OH</sub>, b) TEP-MFI, c) TEX-MFI<sub>42</sub> y d) TEA-MFI.

Por tanto cuando se utilizan mezclas de ADEs para sintetizar la zeolita MFI, la distribución de defectos es uniforme y se extienden a lo largo del material ubicándose indistintamente cerca de ambos ADEs.

#### 5.1.1.5 Morfología y tamaño de cristal de las silicalitas y estabilidad térmica de los cationes TEA y TEP

La morfología y tamaño de los cristales de las zeolitas sintetizadas se analizaron por microscopía electrónica de barrido y en la **Figura 5. 20** se muestran las imágenes de las muestras **TEP-MFI<sub>OH</sub>**, **TEP-MFI**, **TEX-MFI<sub>43</sub>** y **TEA-MFI**. Además, para la muestra **TEX-MFI<sub>43</sub>** se muestra la distribución de silicio y fósforo medido por EDX. La morfología de los cristales de las muestras sintetizadas en medio fluoruro es de tipo *coffin* elongados en una dirección, mientras que la muestra sintetizada en medio OH<sup>-</sup> muestra cristales con tipo *coffin* con una simetría más cúbica.



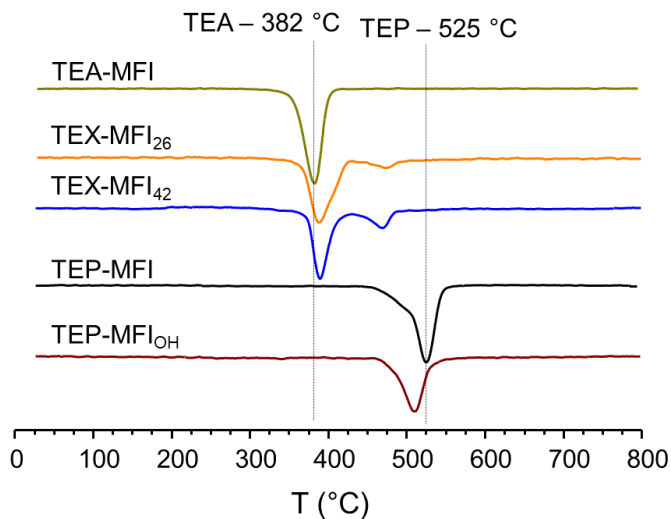
**Figura 5. 20.** Imágenes de FESEM de las zeolitas a) TEP-MFI<sub>OH</sub>, b) TEP-MFI, c) TEX-MFI<sub>42</sub> (mapeo de EDX de Si (azul) y P (rosa)) y d) TEA-MFI.

La zeolita **TEA-MFI** posee unos cristales aproximadamente de 30x10x5  $\mu\text{m}$  y la zeolita **TEX-MFI**<sub>43</sub> de 20x5x5  $\mu\text{m}$ , mientras que la zeolita **TEP-MFI** muestra unos cristales más pequeños con dimensiones aproximadas de 10x5x5  $\mu\text{m}$ . Este resultado indica que la utilización de ADEs fosforados conduce a la obtención de cristales de MFI de menor tamaño, lo que es de gran interés para aplicaciones catalíticas.

El análisis mediante EDX de P y Si sobre la **TEX-MFI**<sub>42</sub> muestra que el P está uniformemente distribuido en los cristales zeolíticos, lo que confirma la coexistencia de TEA y TEP. Además este resultado se apoyó con diferentes análisis de EDX de P puntuales en diferentes cristales dando valores totalmente reproducibles y similares a los obtenidos por ICP, lo que prueba de nuevo la coexistencia de los cationes TEA y TEP en un mismo cristal de zeolita.

La estabilidad de ADE dentro del material zeolítico se estudió mediante análisis termogravimétrico y los resultados se muestran en **Figura 5. 21**.





**Figura 5. 21.** Análisis termogravimétricos de las zeolitas MFI sintetizadas.

La zeolita **TEA-MFI** muestra una pérdida de peso atribuida a la descomposición del TEA a 382°C mientras que la zeolita sintetizada con TEP presenta la banda a 525°C. Estos resultados demuestran que la estabilidad del TEP es superior a la del TEA. Los perfiles de termogravimetría de las muestras que contienen la mezcla de ADEs muestran dos señales de pérdida de peso que aparecen alrededor de 409 y 490°C, que se atribuyen a la descomposición del TEA y TEP respectivamente. Se puede destacar que aparecen desplazados a mayores temperaturas para el TEA y a menores para el TEP. La diferencia en la temperatura de descomposición del TEP cuando existe TEA, se debe a que la combustión del TEA facilita la combustión del TEP. Es decir, la presencia de los dos ADEs hace que se modifiquen las propiedades térmicas de cada uno de ellos. La pérdida de peso en la zeolita TEP-MFI<sub>OH</sub> aparece a 510°C sugiriendo que la estabilidad del TEP es ligeramente inferior que en la muestra **TEP-MFI**.

En resumen, en el presente apartado se han estudiado las propiedades estructurales de la zeolita silicalita-1 al utilizar la metodología *dual-template* de síntesis. Los cationes orgánicos TEA y TEP se incorporan a la zeolita adoptando exclusivamente la conformación tg.tg y se observan valores menores de relación F/ADE al utilizar el catión fosforado, es decir,

más defectos zeolíticos y estructuras más desordenadas localmente desde el punto de vista de los RMN de  $^{29}\text{Si}$ . Los estudios por RMN de  $^{19}\text{F}$  muestran que la zeolita sintetizada con el catión TEP presenta una señal adicional a  $\delta^{19}\text{F} \approx -79$  ppm que en las otras muestras es despreciable y los estudios de RMN CSA de  $^{19}\text{F}$  han permitido concluir que la movilidad de los átomos de  $^{19}\text{F}$  es menor con el catión TEP. Al realizar los experimentos 2D de RMN se ha podido confirmar la presencia de los dos ADEs en un mismo cristal zeolítico y que los defectos zeolíticos están espacialmente cerca de los cationes orgánicos. Finalmente, se ha observado un menor tamaño de cristal al utilizar el TEP como ADE.

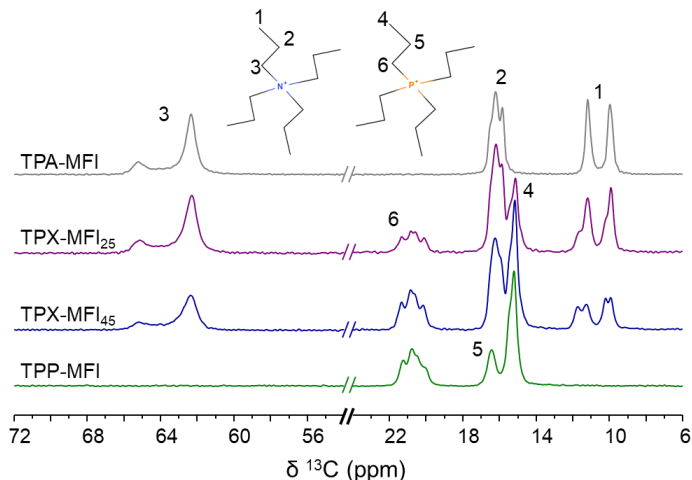
### 5.1.2 Tetrapopil amonio y fosfonio como agentes directores de estructura para la síntesis de silicalita-1

El tetrapropilamonio es el ADE que se empleó por primera vez para sintetizar la zeolita MFI, y en nuestro laboratorio hemos utilizado la metodología *dual-template* utilizando TPP como co-ADE para sintetizar la zeolita silicalita-1. Las zeolitas obtenidas se denotan como **TPP-MFI**, **TPA-MFI**, **TPX-MFI<sub>45</sub>** y **TPX-MFI<sub>26</sub>** utilizando TPP, TPA y mezclas de estos a dos contenidos de TPP diferentes, los difractogramas se muestran en la **Figura 5. 3**. A diferencia de lo observado cuando se utiliza los tetraetil amonios y fosfonios como ADE, en este caso no se observa una incorporación preferencial del TPP, sino que la relación TPP/(TPA+TPP) utilizada en el gel de síntesis se mantiene en el sólido final.

#### 5.1.2.1 Caracterización de los ADEs por RMN

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de las zeolitas sintetizadas con TPP y/o TPA se muestran en la **Figura 5. 22**. El espectro de la zeolita **TPA-MFI** contiene tres grupos de señales a: 1) dos señales a  $\delta^{13}\text{C} = 10.0$  y  $\delta^{13}\text{C} = 11.3$  ppm debidas a los grupos  $-\text{CH}_3$  que se atribuyen a la orientación de las cadenas alquílicas hacia el canal sinusoidal y al recto respectivamente<sup>34, 47</sup>; 2) un grupo de señales que aparece en torno a  $\delta^{13}\text{C} = 16.0$  ppm correspondiente a los grupos  $-\text{CH}_2-$  que indica existen ligeras diferencias en cuanto a su entorno local probablemente debido a la orientación de la cadena alquílica a un canal u otro, en publicaciones previas sólo se observa una única señal;<sup>47</sup> y, 3) dos señales que aparecen entorno a  $\delta^{13}\text{C} = 64.0$

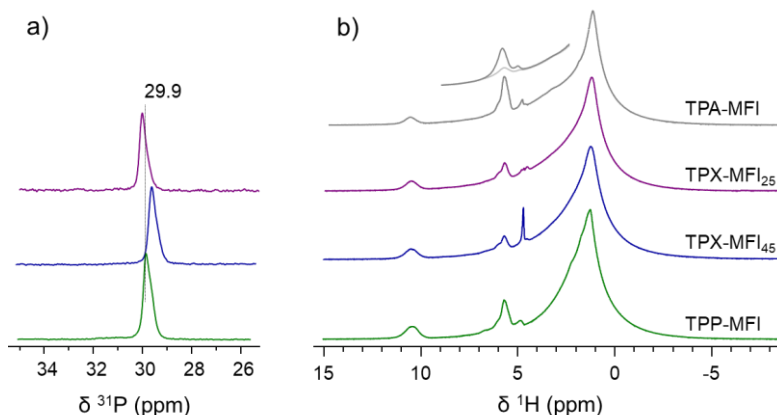
ppm correspondientes al  $\text{N-CH}_2$ -, con una relación 1:3, que ya han sido descritas previamente en bibliografía, se atribuyen a la deformación angular (NCC o NCCC) de las cadenas alquílicas del ADE.<sup>34</sup>



**Figura 5. 22.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de las zeolitas MFI sintetizadas con la familia de ADEs de tetrapropilos.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de la zeolita **TPP-MFI** muestra tres grupos de señales situadas a  $\delta^{13}\text{C} \approx 15.5$  ppm,  $\delta^{13}\text{C} \approx 17.0$  ppm y  $\delta^{13}\text{C} \approx 21.0$  ppm correspondientes a los grupos  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$ - y  $-\text{CH}_2\text{-P}$  del TEP respectivamente. La señal del grupo  $-\text{CH}_3$  contiene dos componentes que se atribuyen a la diferente orientación de las cadenas alquílicas en los canales sinusoidal y recto del material por analogía a lo observado en **TPA-MFI**. Por último, aparece un grupo de cuatro señales a  $\delta^{13}\text{C} \approx 21.0$  ppm que son el resultado del solapamiento de dos dobletes del grupo  $\text{P-CH}_2$ -, con  $J_{\text{CP}} = 47$  Hz, de las dos cadenas orientadas a cada canal. Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de las muestras **TPX-MFI<sub>xx</sub>** contienen las señales del TPA y TPP. Sin embargo, llama la atención el desdoblamiento de la señal de los grupos  $-\text{CH}_3$  del TPA, que es mayor al aumentar la proporción de TPP, lo que indica que la presencia del TPP influye directamente en los grupos  $-\text{CH}_3$  del TPA modificando su entorno.

En la **Figura 5. 23** están representados los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  y de  $^1\text{H}$  de las muestras **TPA-MFI**, **TPP-MFI**, **TPX-MFI<sub>25</sub>** y **TPX-MFI<sub>42</sub>**.



**Figura 5. 23.** Espectros de RMN de a)  $^{31}\text{P}$  y b)  $^1\text{H}$  de las zeolitas sintetizadas con la familia de tetrapropil cationes.

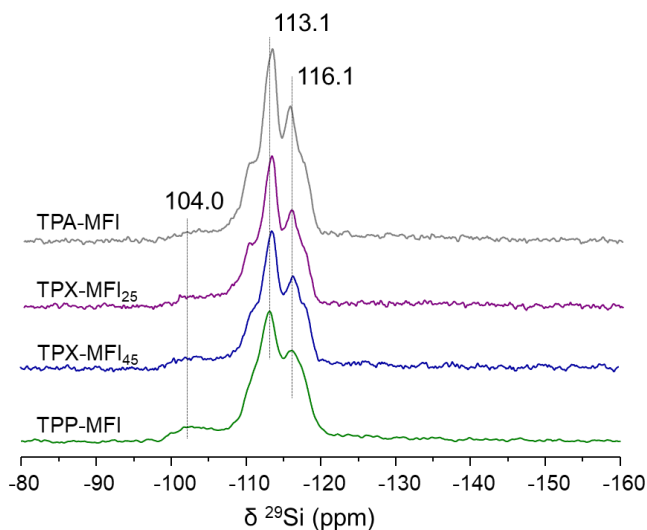
Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de las tres muestras consisten en una única señal a  $\delta^{31}\text{P} \approx 30.0$  ppm ligeramente asimétrica que indica la existencia de más de un entorno de  $^{31}\text{P}$  en el TPP, que se desplaza ligeramente en presencia de TPA.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , **Figura 5. 23b**, consisten en una señal ancha entre  $\delta^1\text{H} = 0 - 4$  ppm atribuida a los  $^1\text{H}$  del ADE, no siendo posible la identificación de las diferentes señales de los tres grupos de  $^1\text{H}$  no equivalentes. Las señales a  $\delta^1\text{H} \approx 5 - 6$  ppm se atribuyen a agua fisisorbida u ocluida en los materiales sintetizados, que disminuyen su intensidad al evacuar (ampliación en la **Figura 5. 23b**) la muestra **TPA-MFI** en el rotor en condiciones suaves ( $100^\circ\text{C} - 10\text{h}$ ). La señal a  $\delta^1\text{H} = 10.5$  ppm, defectos de conectividad tipo  $\text{Si-O}\cdots\text{HO-Si}$ , aumenta su intensidad a medida que se incrementa la cantidad de TPP en la zeolita y disminuye la relación F/ADE, de acuerdo con la cuantificación de flúor en la **Tabla 5. 1**, al igual que ocurre para el sistema TEA/TEP.

#### 5.1.2.2 Caracterización estructural de la red de la zeolita por RMN

En la **Figura 5. 24** están representados los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las muestras sintetizadas con la familia de ADEs de tetrapropilos. Los espectros son muy similares y se aprecian cuatro bandas en la zona de  $\text{Q}^4$  que se ensanchan al aumentar el contenido en TPP en las zeolitas, y una

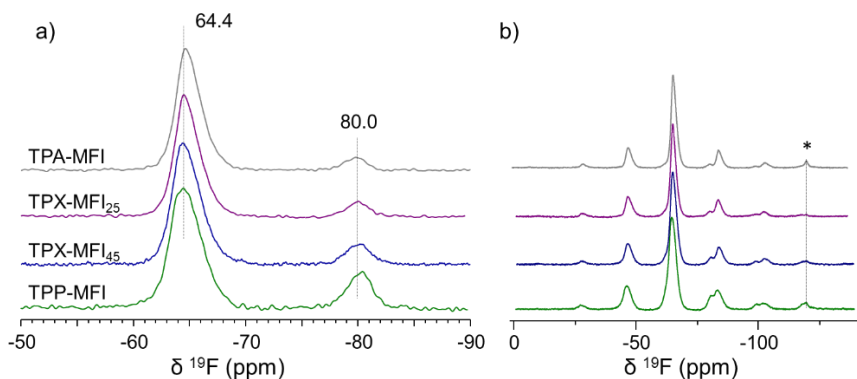
banda a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -104$  ppm, atribuida a defectos zeolíticos de conectividad, que aumenta su intensidad al aumentar el contenido de TPP.



**Figura 5. 24.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas sintetizadas con la familia de ADEs de tetrapropilos.

### 5.1.2.3 Estudio de la distribución de F en la zeolita por RMN de $^{19}\text{F}$

La **Figura 5. 25a** muestra los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de las zeolitas sintetizadas con TPP y/o TPA que consisten en dos señales situadas a  $\delta^{19}\text{F} = -64.4$  y  $\delta^{19}\text{F} = -80.0$  ppm. La primera es asimétrica, por tanto hay flúor en entornos similares, y se atribuye al flúor en una situación dinámica (formando y rompiendo enlace) entre dos Si9 de la subunidad *t-mel*, razón por la cual no se observa el doblete de la especie pentacoordinada ( $\text{O}_4\text{Si-F}$ ) en el RMN de  $^{29}\text{Si}$ .<sup>38-39</sup>



**Figura 5. 25.** Espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de las zeolitas TPA, TEX, TPP-MFI girados a: a) 20 kHz y b) 7 kHz. (\*impureza)

Los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  muestran que la intensidad relativa de la señal a  $\delta^{19}\text{F} = -80.0$  ppm aumenta con la incorporación de TPP en el material y la incorporación de flúor total disminuye en el mismo sentido (**Tabla 5. 1**). Como ya se ha comentado, esta señal se ha asociado a la diferente interacción de los átomos de flúor con ADEs dicatiónicos o a la presencia de defectos.<sup>40-42</sup> Nuestros resultados apoyan la última interpretación ya que la señal a  $\delta^{19}\text{F} = -80$  ppm aumenta con la incorporación de TPP a la vez que disminuye la incorporación de flúor en el material.

Los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  (**Figura 5. 25a**) se simularon utilizando dos componentes para la señal a  $\delta^{19}\text{F} = -64.5$  ppm y una única componente para la señal que aparece a  $\delta^{19}\text{F} = -80.0$  ppm. Los resultados muestran que la proporción relativa de la señal a  $\delta^{19}\text{F} = -80.0$  ppm es de 6.9 %, 9.7 %, 12.3 % y 18.8 % del flúor total al aumentar el contenido en TPP en las zeolitas, y de acuerdo con el sistema TEA/TEP, la cantidad de flúor total disminuye al utilizar ADEs basados en P (**Tabla 5. 1**), por tanto aumentan los defectos de conectividad de red, especies  $\text{Si-O}^-$  (RMN de  $^1\text{H}$ , **Figura 5. 23**).

La **Figura 5. 25b** muestra que los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  girados a bajas velocidades de giro (7 kHz) son muy similares para todas las zeolitas sintetizadas con TPP, TPA o mezclas. Con objeto de obtener los parámetros CSA, se simularon los espectros de las zeolitas **TPA-MFI** y **TPP-MFI** utilizando dos componentes para la señal a  $\delta^{19}\text{F} = -65.0$  ppm, los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 5. 3**.

**Tabla 5. 3.** Simulación de los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  girados a 7 kHz.

		Señal a -65 ppm					Señal a -80 ppm				
	$\delta_{\text{iso exp}}$ (ppm)	$\delta_{\text{ii}}$ (ppm)	$\delta_{\text{iso}_1}$ (ppm)	$\Omega$ (ppm)	$\eta$	$\kappa$	$\delta_{\text{ii}}$ (ppm)	$\delta_{\text{iso}_2}$ (ppm)	$\Omega$ (ppm)	$\eta$	$\kappa$
TPP-MFI	-64.5	-39.6					-55.2				
		-62.3	-64.7	52.6	0.83	0.14	-55.2	-80.4	75.8	0.00	1.00
		-92.2					-130.9				
	-80.5	-44.4									
		-50.5	-66.2	59.4	0.17	0.79		--			
		-103.7									
TPA-MFI	-65.0	-40.2					-53.6				
		-66.2	-65.1	48.6	0.91	-0.07	-55.6	-79.6	76.1	0.04	0.95
		-88.8					-129.6				
	-80.1	-47.4									
		-47.5	-66.2	56.2	0.00	1.00		--			
		-103.7									

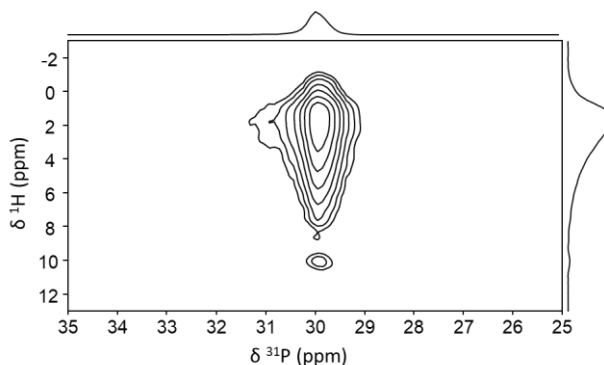
\*Calculados utilizando las siguientes notaciones.  $\delta_{\text{iso}} = (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})/3$ ;  $\delta_{\text{ii}} = \delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33}$ ;  $\Omega = \delta_{11} - \delta_{33}$ ;  $\kappa = 3(\delta_{33} - \delta_{\text{iso}})/\Omega$  y  $\eta = (\delta_{22} - \delta_{11})/(\delta_{33} - \delta_{\text{iso}})$ .

Los parámetros de RMN de la componente 1 de la señal a  $\delta^{19}\text{F} \approx -65.0$  ppm,  $\Omega \approx 50$  ppm y  $\eta \approx 0.90$ , son similares para las muestras **TPA-MFI** y **TPP-MFI**, e indican que el flúor se encuentra en un entorno con una simetría prácticamente esférica y ligeramente más móvil en la zeolita con TPA ( $\Omega$  es menor y  $\eta$  mayor). La componente 2 de la señal a  $\delta^{19}\text{F} \approx -65.0$  ppm con valores de  $\Omega \approx 58$  ppm de  $\eta \approx 0$  (simetría axial) sugiere que la movilidad del átomo de flúor es menor que el de la componente 1. Cabe destacar que el valor de  $\Omega$  es mayor en presencia de P, es decir, menor movilidad de los átomos de F en presencia de TPP, de acuerdo a lo observado para el sistema TEA/TEP. Por último, la componente 3 ( $\delta^{19}\text{F} \approx -80.0$  ppm) tiene unos valores de  $\Omega \approx 76$  ppm y de  $\eta \approx 0$ , característicos de simetría axial del flúor y valores mayores de  $\Omega$  que indican un menor movimiento de los átomos de flúor a  $\delta^{19}\text{F} \approx -80.0$  ppm.

#### 5.1.2.4 Estudios de las interacciones ADE-Zeolita por RMN bidimensional

En la **Figura 5. 26** se muestra el experimento de RMN de  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  2D HETCOR de la muestra **TPP-MFI** y se observan dos señales de correlación principales a  $\delta^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H} \approx (29.9, 1.4)$  y  $\delta^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H} \approx (29.9, 10.4)$  ppm

correspondientes a las interacciones del átomo de  $^{31}\text{P}$  con los  $^1\text{H}$  orgánicos y con los defectos de conectividad respectivamente.



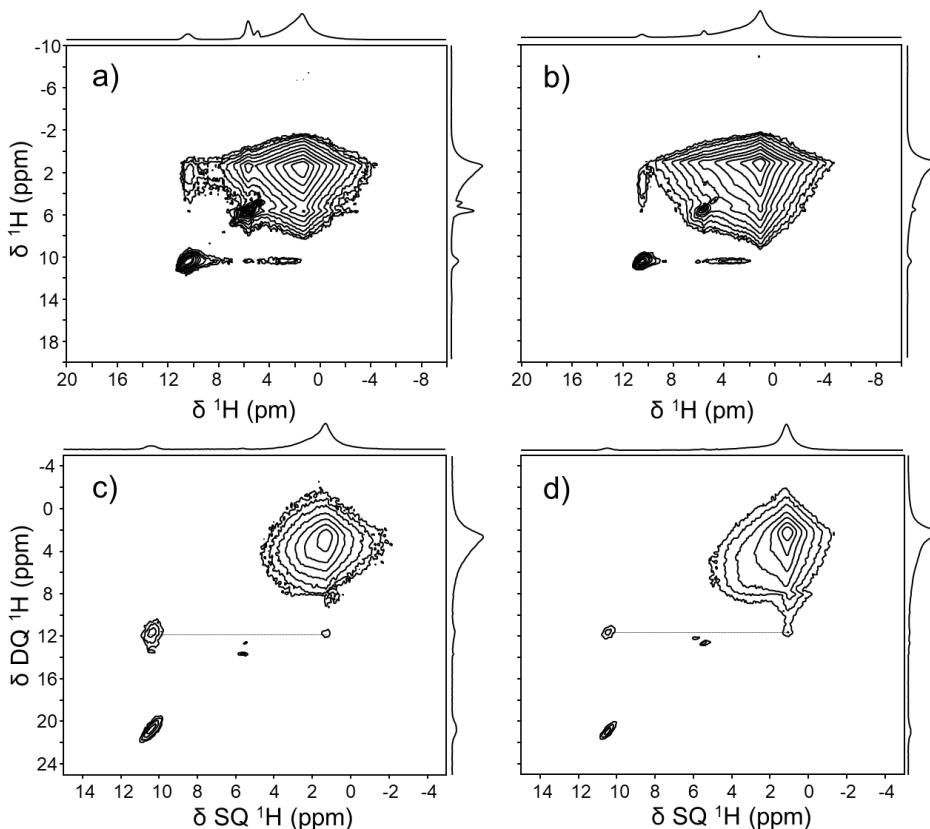
**Figura 5. 26.** Espectro de RMN 2D  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$  HETCOR ( $t_{\text{TC}} = 2.5$  ms) de la zeolita TPP-MFI.

La **Figura 5. 27** compara los espectros de RMN  $^1\text{H}$  2D NOESY y  $^1\text{H}$  2D DQ-SQ de las zeolitas **TPA/TPP-MFI**. El NOESY se basa en interacciones dipolares homonucleares o de difusión de espín entre  $^1\text{H}$  próximos. Los experimentos, DQ-SQ o TQ-SQ se basan en interacciones dipolares homonucleares y requieren de al menos dos y tres átomos de  $^1\text{H}$  respectivamente, muy próximos espacialmente observar la señal. En los espectros DQ-SQ o TQ-SQ el desplazamiento químico en la segunda dimensión es igual la suma de los desplazamientos químicos en la primera dimensión, mientras que en el NOESY los desplazamientos químicos se mantienen en ambas dimensiones y se observan interacciones a más larga distancia.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  NOESY (**Figura 5. 27a,b**) de las zeolitas **TPA/TPP-MFI** son muy similares. Existen tres señales en la diagonal: 1) a  $\delta^1\text{H}-^1\text{H} \approx (1.2, 1.2)$  ppm muy intensa que engloba las interacciones entre todos los  $^1\text{H}$  de las cadenas alquílicas, auto-correlaciones e interacciones entre los diferentes grupos; 2) a  $\delta^1\text{H}-^1\text{H} \approx (5.6, 5.6)$  ppm que se atribuye a especies de agua que durante el proceso de síntesis han quedado fisorbida/ocluída en el material; 3) señal de auto-correlación a  $\delta^1\text{H}-^1\text{H} \approx (10.4, 10.4)$  ppm entre los defectos de conectividad en la zeolita, lo que indica que están compuestos por más de un  $^1\text{H}$  como ocurría para el sistema TEA/TEP. A parte de las señales que aparecen en la diagonal del espectro, se observa una señal de correlación a  $\delta^1\text{H}-^1\text{H} \approx (3.1, 10.4)$  ppm,



simétricamente ubicada en la otra parte de la diagonal a  $\delta^{1\text{H}}\text{-}^{1\text{H}} \approx (10.4, 3.1)$  ppm, debida a la correlación entre los defectos de conectividad con todos los  $^1\text{H}$  que conforman las cadenas alquílicas del ADE. Este resultado sugeriría que existe distribución de defectos zeolíticos próximos a los diferentes  $^1\text{H}$  del TPA o TPP.

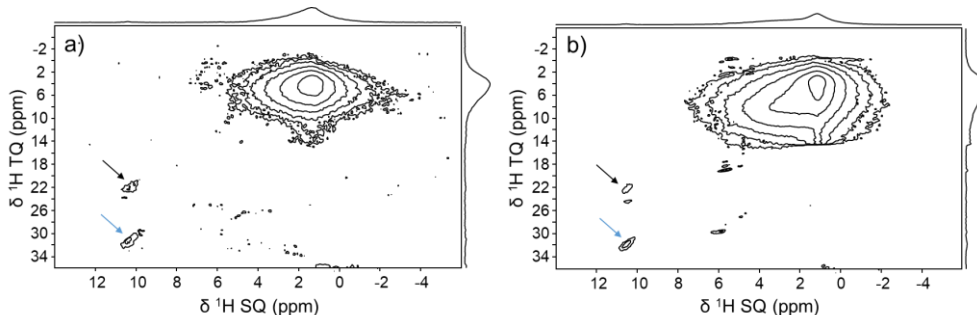


**Figura 5. 27.** Espectros de RMN 2D de  $^1\text{H}$ : NOESY ( $t_m = 50$  ms), a) TPP-MFI y b) TPA-MFI; DQ-SQ, c) TPP-MFI y d) TPA-MFI.

En la **Figura 5. 27c y d** se muestran los espectros de RMN de DQ-SQ de  $^1\text{H}$  de las muestras **TPA-MFI** y **TPP-MFI** que son muy similares. Los espectros muestran tres señales, una muy intensa y ancha a  $\delta^{1\text{H}}\text{-}^{1\text{H}} \approx (1.2, 2.4)$  ppm que incluye las señales de auto-correlación de los  $^1\text{H}$  del mismo grupo y de distintos grupos de las cadenas alquílicas. La señal que aparece a  $\delta^{1\text{H}}\text{-}^{1\text{H}} \approx (10.4, 20.8)$  ppm es la auto-correlación de los defectos de conectividad en la zeolita, indicando que el grupo  $\text{Si-O}^-$  está próximo a dos

grupos Si-OH. Finalmente, se ve una señal de correlación débil que aparece a  $\delta^1\text{H}-^1\text{H} \approx (1.2, 11.6)$  ppm, que se atribuye a la interacción de los defectos zeolíticos tipo Si-OH con los grupos  $-\text{CH}_3$  exclusivamente.<sup>34</sup> Este resultado indica que los defectos zeolíticos están mucho más próximos a los grupos metilo a diferencia de lo observado mediante los experimentos NOESY donde se ve la correlación con todos los  $^1\text{H}$  del catión orgánico.

La naturaleza de los defectos de conectividad de red que se forman en zeolitas con relación F/ADE < 1 es una cuestión que está en discusión, dado que no está clara la formación, localización y número de grupos Si-OH que se sitúan cerca de las especies Si-O<sup>-</sup>. Actualmente se han aceptado dos modelos que contemplan dos grupos Si-OH en torno a dos grupos Si-O<sup>-</sup> en nano silicalitas-1,<sup>48</sup> o la presencia de tres Si-OH rodeando al grupo Si-O<sup>-</sup> en zeolitas sintetizadas convencionalmente sin F.<sup>49</sup> Para intentar establecer en número de  $^1\text{H}$  que forman parte del defecto, se midió un espectro de RMN de  $^1\text{H}$  Triple Quantum-Single Quantum (TQ-SQ), que requiere un clúster de tres átomos de  $^1\text{H}$  próximos para dar señal. En la **Figura 5. 28** se muestran los espectros de TQ-SQ de  $^1\text{H}$  para las zeolitas **TPP/TPA-MFI**.



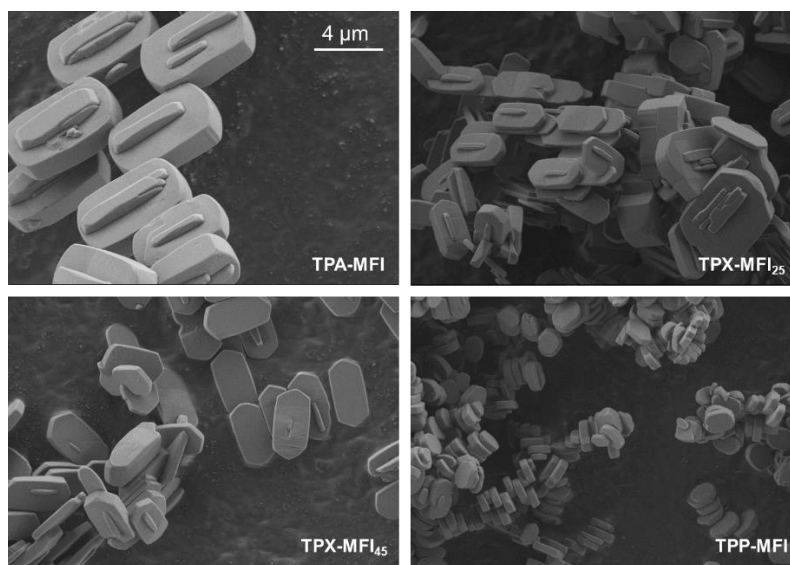
**Figura 5. 28.** Experimentos 2D de RMN de TQ-SQ de  $^1\text{H}$  para las zeolitas a) TPP-MFI y b) TPA-MFI.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  TQ-SQ son similares para las dos muestras y revelan la existencia de una señal principal hacia los  $\delta^1\text{H}-^1\text{H} \approx (1.2, 3.6)$  ppm, de auto-correlación de los grupos  $-\text{CH}_3$  y correlaciones entre los diferentes grupos. Además, se observa una señal a  $\delta^1\text{H}-^1\text{H} \approx (10.4, 31.2)$  ppm indicada con una flecha de color azul, que indica la presencia de un clúster de tres átomos tipo Si-OH (10.4 x 3). Por tanto, los defectos generados en estas silicalitas sintetizadas en medio fluoruro corresponden

con el modelo de  $1\text{Si-O}^-:3\text{Si-OH}$ .<sup>49</sup> Las flechas de color negro indican una señal a  $\delta^1\text{H-}^1\text{H} \approx (10.4, 22.2)$  ppm debida a la interacción de dos protones tipo Si-OH con uno de los protones del grupo metilo del ADE ( $2 \times 10.4 + 1.4 = 22.2$ ) y no se observa la señal simétrica por la débil intensidad. Esta última señal a  $\delta^1\text{H-}^1\text{H} \approx (10.4, 22.2)$  ppm, apoya la cercanía entre los Si-OH de los defectos de conectividad con exclusivamente los grupos  $-\text{CH}_3$  del ADE. Estos resultados indican los defectos en las zeolitas sintetizadas en medio  $\text{F}^-$  son similares a los que se proponen para las sintetizadas en medio  $\text{OH}^-$ .

#### 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

Con el objetivo de determinar el tamaño y morfología de los cristales obtenidos, las zeolitas estudiaron por FESEM y las imágenes se muestran en la **Figura 5. 29**.



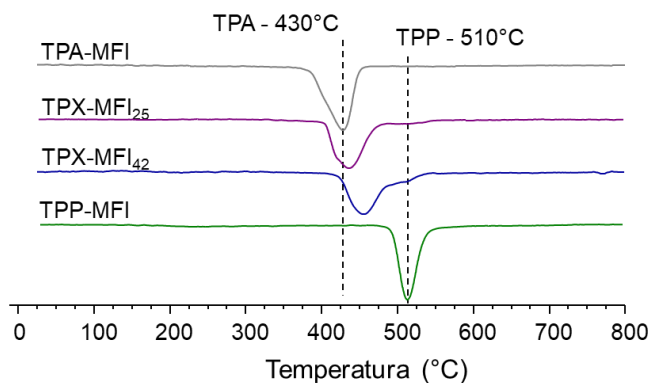
**Figura 5. 29.** Imágenes FESEM de las zeolitas TPP, TPX y TPA-MFI. La cota es la misma en las cuatro imágenes.

Las imágenes FESEM muestran que el tamaño de los cristales para la muestra **TPP-MFI** son notablemente menores que los de la **TPA-MFI**, aproximadamente  $10.0 \times 5.0 \times 1.0 \mu\text{m}$  y de  $1.0 \times 0.5 \times 0.2 \mu\text{m}$  respectivamente,

obteniéndose tamaños intermedios para las zeolitas **TPX-MFI<sub>25</sub>** y **TPX-MFI<sub>45</sub>**. Cabe destacar la homogeneidad de los cristales resultantes y su morfología es diferente respecto de las muestras sintetizadas con TEP/TEA, que son más alargados y menos anchos. Adicionalmente se comprobó el contenido en P en diferentes cristales en las muestras **TPX-MFI<sub>25</sub>** y **TPX-MFI<sub>45</sub>** resultando valores de %wt P medios de 0.6% y 1.1% respectivamente que son totalmente coherentes a los obtenidos por ICP, indicando la función del *co-templating* de los ADEs durante la cristalización del material.

En este sentido, el tamaño de cristal de las zeolitas MFI es menor cuando se emplean agentes fosforados en las condiciones de síntesis estudiadas y que coexisten ambos ADEs en los cristales zeolíticos, como se ha podido comprobar por diferentes técnicas y para dos familias de ADEs diferentes.

Para determinar la estabilidad térmica de dichos cationes dentro del material, se registraron los análisis termogravimétricos de las cuatro zeolitas y los resultados se muestran en la **Figura 5. 30**.



**Figura 5. 30.** Análisis termogravimétricos de las muestras TPP, TPX y TPA-MFI.

La zeolita **TPA-MFI** muestra una única pérdida de peso hacia los 430°C y la muestra **TPP-MFI** a 510°C aproximadamente, demostrando la mayor estabilidad térmica de los cationes fosforados. La zeolita **TPX-MFI<sub>25</sub>** presenta pérdidas de peso a 435°C y otra a 510°C, mientras que la zeolita **TPX-MFI<sub>45</sub>** contiene la principal pérdida de peso a 455°C y otra de menor intensidad a 510 °C, es decir, la banda de descomposición térmica del TPA

se desplaza a mayores temperaturas por la presencia del TPP que le dota de una mayor estabilidad térmica.

En resumen, la técnica *dual-template* también permite obtener la zeolita silicalita-1 al emplear TPA/TPP. Los RMN de  $^{13}\text{C}$  han demostrado la correcta incorporación de los ADEs en la zeolita orientando dos cadenas alquílicas a los canales sinusoidales y las otras dos a los canales rectos. La utilización del catión TPP muestra una menor incorporación de F en el material y en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se identifica la señal de la especie  $\text{Si-OH}\cdots\text{O-Si}$  con una mayor intensidad que en el resto de zeolitas de la misma familia y de las sintetizadas con TEP/TEA. Por tanto, la utilización de ADEs más voluminosos conduce a estructuras zeolíticas con más defectos de conectividad. Los RMN de  $^{19}\text{F}$  han mostrado la presencia de las dos señales y la que aparece a  $\delta^{19}\text{F} \approx -80$  ppm aumenta su intensidad cuando la proporción de TPP es mayor, es decir, cuando hay menos flúor y más defectos zeolíticos. Los resultados de DQ-SQ y TQ-SQ de  $^1\text{H}$  han permitido concluir que los defectos zeolíticos están localizados cerca de los grupos metilo y que existen tres grupos de Si-OH por cada especie Si-O. Finalmente, los cristales zeolíticos obtenidos son de menor tamaño al utilizar el catión TPP, de acuerdo a lo observado para el sistema TEA/TEP, y a su vez tienen un menor tamaño que las zeolitas sintetizadas con los ADE tipo tetraetil.

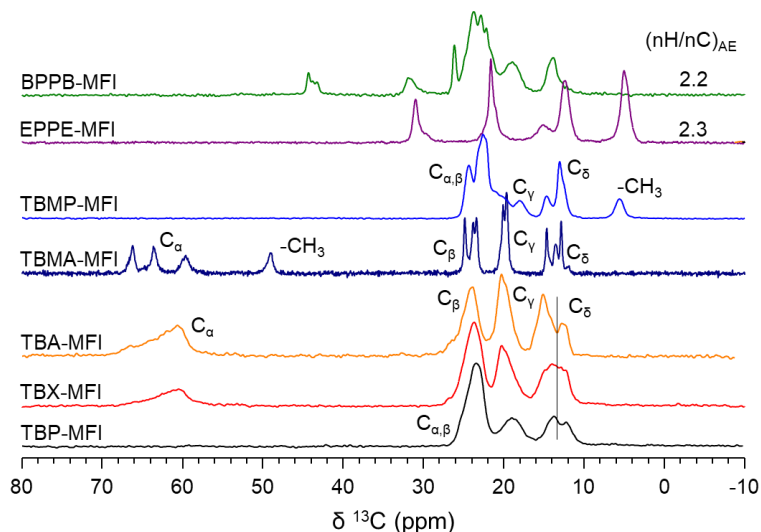
### 5.1.3 Tetrabutilamonio y fosfonio, cationes di-cuaternarios y tributilmetilamonio y fosfonio como agentes directores de estructura para la síntesis de zeolita silicalita-1

Para la síntesis de las zeolitas estudiadas en este apartado se han utilizado tres familias de ADEs: TBA/TBP, agentes dicuaternarios como EPPE o BPPB, y por último TBMA/TBMP. El objetivo principal del estudio es aumentar el tamaño de los ADEs para estudiar las propiedades estructurales de los materiales. También se ha incluido la utilización de ADEs asimétricos como TBMA/TBMP ya que recientemente se ha publicado que la síntesis de la zeolita MFI con este tipo de ADE que fija el enlace Si-F apareciendo el doblete de  $\text{SiO}_4\text{-F}$  en el espectro de RMN de Si a temperatura ambiente.<sup>50</sup>

Los difractogramas de las zeolitas utilizando estos cationes confirman la formación de la fase MFI, **Figura 5. 4**. La composición química incluida en la **Tabla 5. 1** muestra una menor incorporación, alrededor de un 25%, de los cationes más voluminosos como TBP, TBA y BPPB en la zeolita con un rango de relaciones molares de F/ADE entre 0.36 – 0.60, es decir, son materiales con una elevada proporción de defectos zeolíticos.

### 5.1.3.1 Caracterización de los ADEs por RMN

En la **Figura 5. 31** están representados los espectros de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  CP de RMN de las zeolitas **TBP-MFI**, **TBA-MFI**, **TBX-MFI**<sub>33</sub>, las zeolitas sintetizadas con **TBMA** y **TBMP** y con los agentes di-cuaternarios (**EPPE** y **BPPB-MFI**). La nomenclatura utilizada para reconocer las diferentes señales observadas es  $\text{C}_\alpha$  para el carbono más cercano al heteroátomo y  $\text{C}_\delta$  para el más alejado.



**Figura 5. 31.** Espectros de  $^{13}\text{C}$  de RMN de las zeolitas sintetizadas.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de la zeolita **TBA-MFI** se observan cuatro grupos de señales, una señal asimétrica a  $\delta^{13}\text{C} = 65.0$  ppm atribuida al  $\text{C}_\alpha$  que indica un bajo orden local del entorno de dicho átomo. A  $\delta^{13}\text{C} = 26.0$  ppm aparece una única señal asociada a los  $\text{C}_\beta$  y a  $\delta^{13}\text{C} = 20.0$  ppm una señal ligeramente asimétrica atribuida a los  $\text{C}_\gamma$ . Por último, a  $\delta^{13}\text{C} =$

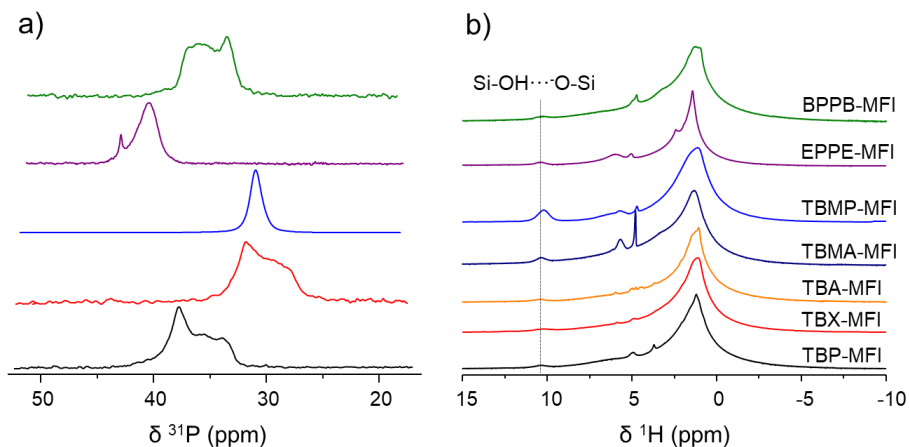
12.0 y 16.0 ppm aparecen dos señales debidas a los  $C_{\delta}$ , el desdoblamiento observado se atribuye a la orientación de los grupos  $-CH_3$  a los canales sinusoidales y rectos de la zeolita MFI. El espectro de RMN de  $^{13}C$  de la zeolita **TBP-MFI** muestra tres grupos de señales que aparecen a  $\delta^{13}C = 13.0$ ,  $\delta^{13}C = 19.5$  y  $\delta^{13}C = 24.0$  ppm que se atribuyen a los  $C_{\delta}$ ,  $C_{\gamma}$ , y la última correspondiente al solapamiento de  $C_{\alpha}$  y  $C_{\beta}$ . De nuevo, la señal de los  $C_{\delta}$  aparece desdoblada sugiriendo la orientación de las cadenas alquílicas a los diferentes canales. En el espectro de la zeolita **TBX-MFI<sub>33</sub>** aparecen las señales de ambos ADEs indicando la incorporación de TBA y TBP en la zeolita.

El espectro de RMN de  $^{13}C$  de la zeolita **TBMA-MFI** está compuesto por cinco grupos de señales bien diferenciadas. Alrededor de  $\delta^{13}C = 14.0$  ppm aparece un grupo de tres señales que se atribuyen a los grupos  $-CH_3$  de las cadenas butílicas, mientras que el grupo  $N-CH_3$  aparece a  $\delta^{13}C = 49.0$  ppm. Por otro lado los grupos de señales que aparecen alrededor  $\delta^{13}C = 20.0$  y  $\delta^{13}C = 25.0$  ppm son debidas a los  $C_{\gamma}$  y  $C_{\beta}$  respectivamente y a  $\delta^{13}C = 65.0$  ppm los  $C_{\alpha}$ . Químicamente existen cinco carbonos diferentes en la molécula, sin embargo, en el espectro se pueden observar doce señales agrupadas de 3 en 3, debido al efecto de confinamiento que sufre el ADE en el interior de la zeolita y la localización de las cuatro cadenas alquílicas en canales diferentes. Estudios previamente publicados indican que las cadenas alquílicas más cortas tienden a orientarse a los canales rectos de las MFI,<sup>47</sup> por lo que el grupo metilo aislado debería estar orientado en el canal recto y las cadenas butílicas dos hacia el canal sinusoidal y una hacia el canal recto. En el espectro de  $^{13}C$  de la zeolita **TBMP-MFI** también se pueden observar más señales de las esperadas, aunque es posible la identificación con claridad del grupo metilo directamente enlazado al átomo de fósforo ( $P-CH_3$ ) que aparece a  $\delta^{13}C = 5.2$  ppm. Los grupos metilo de las cadenas butílicas muestran una señal desdoblada con relación 2:1 a  $\delta^{13}C = 14.0$  ppm, posiblemente debido a la orientación de dos cadenas al canal sinusoidal y una al recto. También se observa un conjunto de señales solapadas que se atribuyen a los  $C_{\alpha}$ ,  $C_{\beta}$  y  $C_{\gamma}$  de la molécula entre  $\delta^{13}C = 17.0$  y 24.0 ppm.

Los espectros de las muestras sintetizadas con los ADEs dicuaternarios, son todavía más complicados y se observan más señales de las esperadas, sobretodo en la zeolita **BPPB-MFI**, debidas al efecto de confinamiento que sufre el ADE cuando se incorpora en el material zeolítico. La integridad de los ADEs dicatiónicos en las zeolitas **EPPE-MFI** y

**BPPB-MFI** se confirma por las relaciones molares H/C obtenidas por análisis químico mostradas en la **Figura 5. 31**, siendo de 2.3 y 2.2 coincidiendo con el valor teórico esperado según el ADE.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de las zeolitas se muestran en la **Figura 5. 32a**. Las muestras **TBP-MFI** y **TBX-MFI**<sub>33</sub> presentan señales con el máximo a  $\delta^{31}\text{P} = 36.0$  y  $\delta^{31}\text{P} = 30.0$  respectivamente. Las señales son asimétricas y contienen varias componentes, lo que indica que existen diferentes entornos para los átomos de  $^{31}\text{P}$  probablemente asociados a diferencias conformacionales del ADE. La presencia de TBA puede producir un cambio en el entorno químico de los átomos de  $^{31}\text{P}$  de la zeolita **TBX-MFI** y producir el cambio de desplazamiento químico, de acuerdo a lo observado en los sistemas TEP/TEA y TPP/TPA. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la zeolita **BPPB-MFI** consta de varias señales solapadas que indican una elevada heterogeneidad en los entornos de los átomos de fósforo. La zeolita **EPPE-MFI** presenta una señal principal a  $\delta^{31}\text{P} = 39.7$  ppm ancha y asimétrica y una señal adicional muy fina  $\delta^{31}\text{P} = 43.0$  ppm lo que sugiere que existen diferentes entornos de  $^{31}\text{P}$  en las zeolitas MFI. Sin embargo, el entorno de  $^{31}\text{P}$  de la zeolita **TBMP-MFI** es muy homogéneo y muestra una única señal a  $\delta^{31}\text{P} = 30.8$  ppm, lo que indica que existe un único entorno de  $^{31}\text{P}$  en el material.



**Figura 5. 32.** Espectros de RMN de a)  $^{31}\text{P}$  y b)  $^1\text{H}$  de las zeolitas sintetizadas.

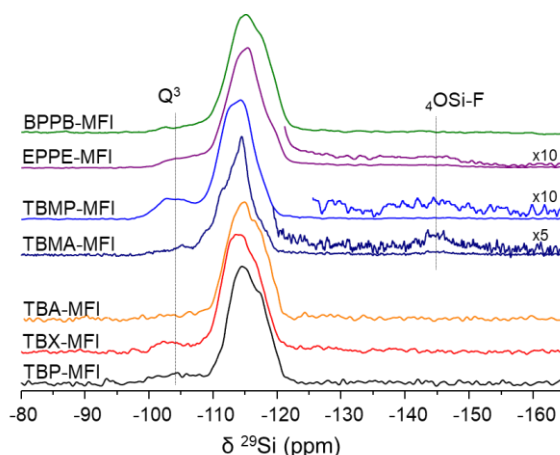
Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se muestran en la **Figura 5. 32b** y son similares a los del resto de zeolitas MFI descritas en este capítulo. Se



observa una banda ancha con poca resolución desde  $\delta^1\text{H} = 2.5$  hasta 4.5 ppm de las señales de los  $^1\text{H}$  del ADE, una serie de señales a  $\delta^1\text{H} = 5.0$  ppm atribuidas a diferentes especies de agua ocluida en el material zeolítico y por último una señal a  $\delta^1\text{H} = 10.5$  ppm debido a defectos zeolíticos. Las señales a  $\delta^1\text{H} = 10.5$  ppm en las muestras sintetizadas con TBA/TBP y los cationes tipo *diquats* es difícil de observar debido dos motivos, la menor incorporación de ADE en la estructura y a la elevada cantidad de protones orgánicos.

### 5.1.3.2 Caracterización de la red zeolítica: RMN de $^{29}\text{Si}$

En la **Figura 5. 33** están representados los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas que se indican en la figura. Todos los espectros consisten en una banda muy ancha centrada a  $\delta^{29}\text{Si} = -116$  ppm atribuida a los entornos  $\text{Q}^4$  y otra a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -104$  ppm atribuida a especies tipo Si-OH. En algunos espectros es posible la identificación de señales a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -130$  ppm correspondiente a los entornos de silicio promedio entre  $\text{Q}^4$  y  $\text{O}_4\text{Si-F}$ . Sin embargo, para la muestra **TBMA-MFI** se observa el doblete a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -145$  ppm correspondiente a la existencia de silicio pentacoordinado. Este resultado sugiere que la sustitución de una cadena butílica por un grupo metilo (TBMA vs TBA) disminuye la movilidad del flúor y conduce a la formación del enlace Si-F a temperatura ambiente.<sup>50</sup>



**Figura 5. 33.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas MFI sintetizadas.

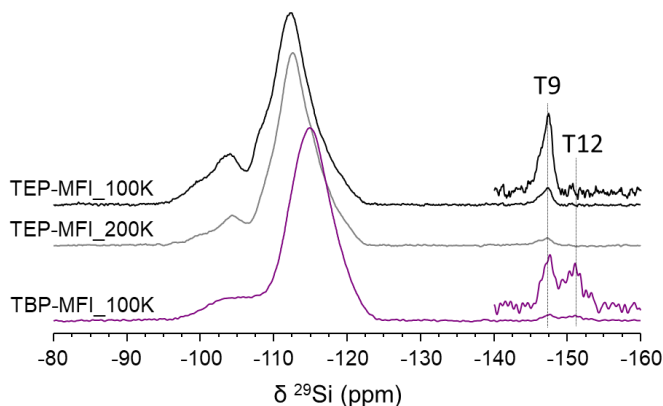
La tendencia general de los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de todas las zeolitas estudiadas en el presente capítulo, es que a medida que se aumenta el tamaño/volumen del ADE, las señales de  $^{29}\text{Si}$  se van haciendo más anchas, es decir, más heterogeneidad en los entornos locales de las posiciones cristalográficas de Si en las zeolitas. Esta tendencia está ligada a dos factores que van unidos que es la menor incorporación de flúor y la existencia de defectos zeolíticos.

#### 5.1.3.2.1 Medidas de RMN de $^{29}\text{Si}$ a baja temperatura de las muestras TEP y TBP-MFI

Cómo ya se ha descrito anteriormente, el movimiento del átomo de flúor entre las dos posiciones cristalográficas Si9 en la subunidad *t-mel* de la MFI hace que no sea posible la detección del enlace Si-F a temperatura ambiente en la escala de tiempo en la que se adquieren los espectros de RMN. Por este motivo se suele observar una banda ancha a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -120.0$  ppm resultante de un entorno intermedio entre los  $\text{Q}^4$  y el silicio pentacoordinado. Cuando el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  se mide a bajas temperaturas ( $\sim 140$  K) el flúor se inmoviliza y se forma el enlace Si-F, observándose el doblete correspondiente a la especie de silicio pentacoordinada a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -146.0$  ppm.<sup>38-39</sup> Cuando se registra el espectro de  $^{19}\text{F}$  de RMN a bajas velocidades de giro se identifica un patrón de bandas de rotación que indica simetría esférica de los átomos de flúor ( $\Omega \approx 55$  ppm,  $\eta \approx 1.0$ ) a temperatura ambiente, pero cuando se disminuye la temperatura hasta  $\sim 140$  K, el patrón de bandas de rotación obtenido es típico de un núcleo con simetría axial ( $\Omega \approx 85$  ppm,  $\eta \approx 0.0$ ), es decir, de la existencia de enlace Si-F.<sup>38-39</sup>

En esta tesis se ha realizado un estudio de RMN de  $^{29}\text{Si}$  a baja temperatura para las zeolitas: 1) **TEP-MFI** que posee mayoritariamente la señal de flúor a  $\delta^{19}\text{F} = -65.0$  ppm; y 2) **TBP-MFI** que presenta las dos señales,  $\delta^{19}\text{F} = -65.0$  y  $-80.0$  ppm, con una intensidad relativa aproximada del 50% cada una. Los resultados de las medidas de RMN de CP  $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$  a baja temperatura (100 – 200K) se muestran en la **Figura 5. 34** con señales reseñables en la región de  $\delta^{29}\text{Si} \approx -150$  ppm. El espectro de la muestra **TEP-MFI** a 200K una señal a  $\delta^{29}\text{Si} = -147.5$  ppm que evidencia la existencia de silicio pentacoordinado (posición cristalográfica 9).<sup>38</sup> El hecho de que la resolución general del espectro no aumente se asocia a la existencia de defectos zeolíticos y desorden local de los átomos de Si. Al disminuir la

temperatura de medida a 100K se observa como la intensidad relativa de la señal a  $\delta^{29}\text{Si} = -147.5$  ppm ( $J_{\text{Si-F}} \approx 180$  Hz) aumenta debido a la disminución de la movilidad de los átomos de flúor.



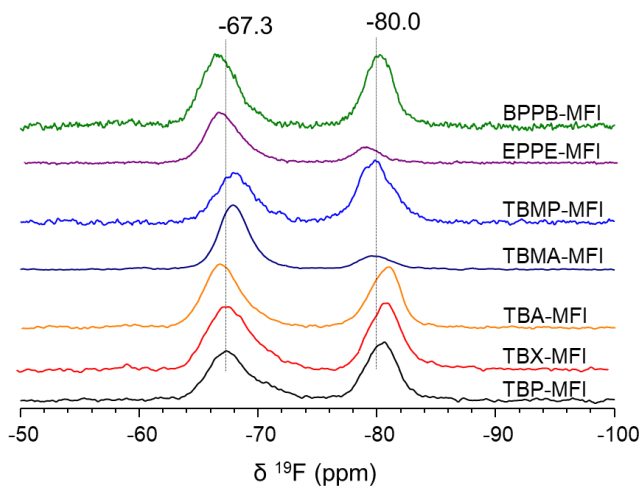
**Figura 5. 34.** Espectros de RMN de polarización cruzada  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  registrados a baja temperatura para las muestras TEP y TBP-MFI.

En el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita **TBP-MFI** se pueden distinguir dos señales a  $\delta^{29}\text{Si} = -147.5$  y  $\delta^{29}\text{Si} = -151.4$  ppm atribuidas a dos especies diferentes de Si pentacoordinado. Este resultado apunta a que existen dos posiciones diferentes del  $^{19}\text{F}$  (asociadas a diferentes  $\text{SiO}_4$ ) en la subunidad *t-mel* de la zeolita silicalita. La localización del  $^{19}\text{F}$  que aparece a  $\delta^{19}\text{F} = -80.0$  ppm sería en la posición T12, como se ha propuesto mediante cálculos teóricos (**apartado 5.1.4**).

#### 5.1.3.3 Distribución de flúor en la zeolita silicalita-1 sintetizada con ADEs voluminosos por RMN de $^{19}\text{F}$

Los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de las zeolitas sintetizadas con TBA/TBP, TBMA/TBMP, EPPE y BPPB se recogen en la **Figura 5. 35**. Todos los espectros muestran dos señales a  $\delta^{19}\text{F} \approx -67.0$  y  $\delta^{19}\text{F} \approx -80.0$  ppm, ya descritas, que varían de intensidad según el ADE empleado. En las muestras sintetizadas con los cationes TBA, TBP, TBX, TBMP y BPPB la intensidad de las dos señales es prácticamente la misma, mientras que para las zeolitas **EPPE-MFI** y **TBMA-MFI**, la intensidad relativa de la señal a  $\delta^{19}\text{F} \approx -80.0$  ppm es significativamente menor lo que indica que el flúor

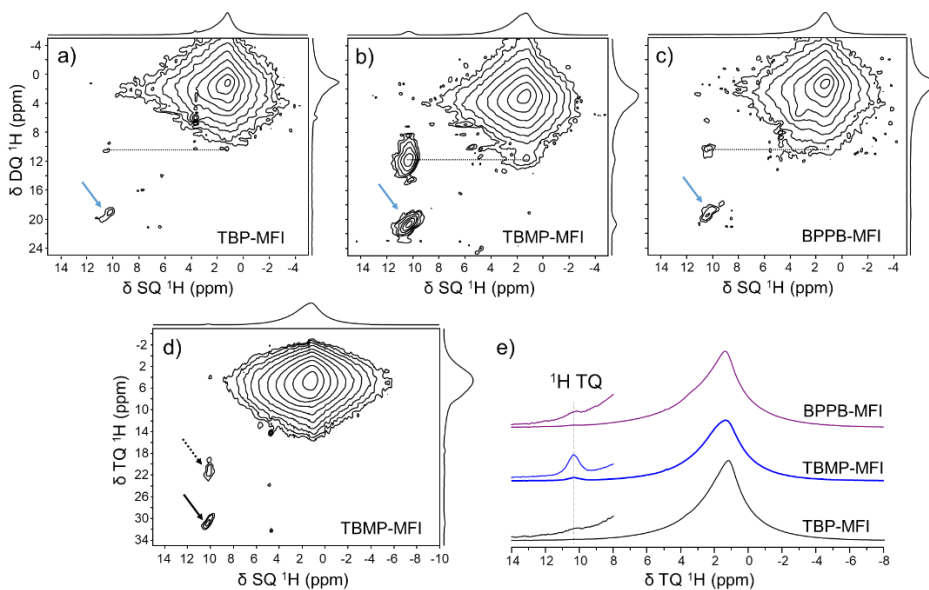
se localiza preferencialmente en el Si9 de la subunidad *t-mel*,  $\delta^{19}\text{F} \approx -67.0$  ppm.



**Figura 5. 35.** Espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de las zeolitas MFI sintetizadas con tetrabutyl, tributylmetil y cationes dicuaternarios.

En la **Figura 5. 36** se muestran los espectros de DQ-SQ de  $^1\text{H}$  de las zeolitas **TBP-MFI**, **EPPE-MFI** y **TBMP-MFI** y de TQ-SQ en 2D para la zeolita **TBMP-MFI** aprovechando la intensidad de señal a  $\delta^1\text{H} = 10.5$  ppm. Además, se muestran los espectros de RMN de TQ-SQ monodimensionales (1D) de las tres zeolitas.

Los espectros DQ-SQ de las zeolitas **TBP-MFI**, **TBMP-MFI** y **BPPB-MFI** son muy similares entre ellos y a los de las zeolitas sintetizadas con TPA/TPP. Se observa una señal principal ancha e intensa de correlación entre protones orgánicos a  $\delta^1\text{H}-^1\text{H} = (1.5, 3.0)$  ppm, y otra más débil a  $\delta^1\text{H}-^1\text{H} = (10.3, 20.6)$  ppm de autocorrelación de Si-OH (flecha azul) que prueba la presencia de al menos dos grupos Si-OH en el clúster de defectos de conectividad de red.<sup>49</sup> Sin embargo, debido a la baja intensidad relativa de la señal de defectos zeolíticos en las muestras **EPPE-MFI** y **TBP-MFI**, es difícil la observación de la señal DQ-SQ con los protones orgánicos (marcada con una línea horizontal en los espectros), aunque sí se observa con claridad para la muestra **TBMP-MFI**.

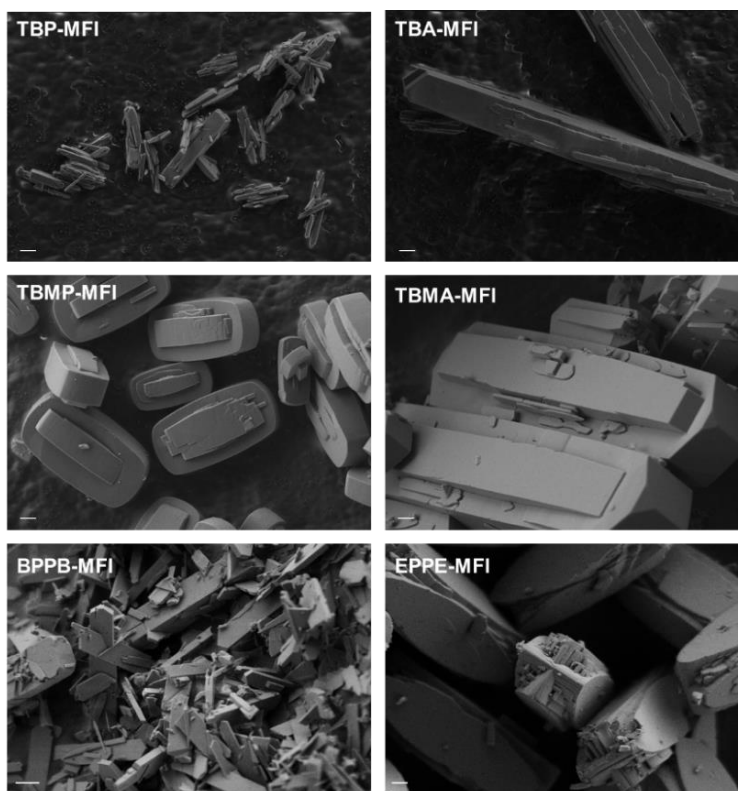


**Figura 5. 36.** Espectros RMN de DQ-SQ de  $^1\text{H}$  de las zeolitas TBP-MFI (a), TBMP-MFI (b) y EPPE-MFI (c). d) Espectro de RMN 2D de TQ-SQ de  $^1\text{H}$  de la zeolita TBMP-MFI y e) espectros de RMN 1D TQ-SQ de  $^1\text{H}$  de las tres zeolitas.

El espectro de  $^1\text{H}$  TQ-SQ en la **Figura 5. 36d** para la muestra **TBMP-MFI** es similar a los mostrados anteriormente (**Figura 5. 28**), con una señal predominante a  $\delta^1\text{H}-^1\text{H} = (1.5, 4.5)$  ppm originada por los protones del cation orgánico y otra de auto-correlación de los  $^1\text{H}$  de defectos zeolíticos (flecha negra sólida) en la diagonal del espectro, que prueba la cercanía de tres grupos Si-OH que están asociados a la especie  $3\text{Si-OH}:1\text{Si-O}^-$ . Adicionalmente se observa una señal a  $\delta^1\text{H}-^1\text{H} = (10.2, 21.9)$  ppm (marcada con una flecha negra discontinua en el espectro) que puede deberse a la interacción de dos  $^1\text{H}$  del clúster de Si-OH con un  $^1\text{H}$  del grupo  $-\text{CH}_3$  ( $2 \times 10.2 + 1.5$ ). Por último, se muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  TQ-SQ en 1D de las tres zeolitas y se observa la señal a  $\delta^1\text{H} = 10.5$  ppm en todas ellas, lo que indica que en la silicalita-1 se forman defectos de conectividad de red tipo  $3\text{Si-OH}:1\text{Si-O}^-$ , independientemente del medio de síntesis ( $\text{OH}^-$  o  $\text{F}^-$ ),<sup>49</sup> del flúor incorporado y del ADE.

5.1.3.4 Morfología y tamaño de los cristales zeolíticos y propiedades térmicas de los ADEs TBP, TBA, TBMP, TBMA, EPPE y BPPB

En la **Figura 5. 37** se muestran las imágenes FESEM de las zeolitas **TBP/TBA-MFI**, **TBMP/TBMA-MFI**, **EPPE-MFI** y **BPPB-MFI**. Las zeolitas sintetizadas con ADEs homólogos presentan cristales con la misma morfología pero de menor tamaño cuando se utilizan ADEs fosforados, de acuerdo con lo observado para las silicalitas-1 sintetizadas con TEX/ TPX (**Figura 5. 20** y **Figura 5. 37**).



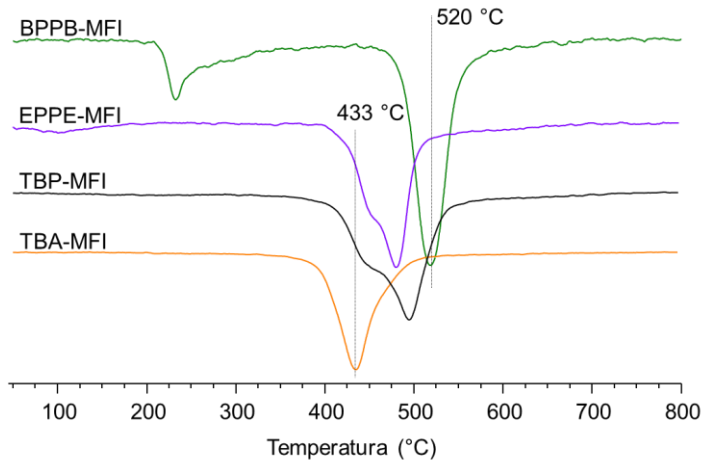
**Figura 5. 37.** Imágenes FESEM de las zeolitas estudiadas en este apartado. La cota para todas las imágenes es de 1  $\mu\text{m}$ .

Aunque todos tienen forma *coffin*, la morfología de los cristales varía ligeramente dependiendo del ADE utilizado en la síntesis. Con TBA/TBP están elongados en una de sus dimensiones; con TBMA/TBMP presentan intercrecimiento similar a los de las muestras que contienen

TPA; con el ADE BPPB aparecen muy aplanados y con el catión EPPE los cristales presentan intercrecimiento en las cuatro caras.

El menor tamaño de cristal de las zeolitas sintetizadas con agentes fosforados podría deberse al mayor número de defectos de conectividad que podría impedir el libre crecimiento de los cristales en las tres dimensiones del espacio, o bien la mayor velocidad de nucleación (estudiada para el sistema con TEP/TEA) que daría lugar a muchos núcleos a partir de los que crecería la zeolita.

La estabilidad de los ADEs en el interior de las zeolitas sintetizadas se confirmó mediante los análisis termogravimétricos que se recogen en la **Figura 5. 38**.



**Figura 5. 38.** Termogramas de las zeolitas MFI sintetizadas con tetrabutilos y agentes dicuaternarios.

Los resultados de la **Figura 5. 38** muestra que el TBA en la zeolita **TBA-MFI** se descompone térmicamente a 430 °C, mientras que la pérdida de peso del TBP (**TBP-MFI**) se produce a dos temperaturas superiores, 450 y 500 °C. El perfil de pérdida de peso de las zeolitas sintetizadas con ADEs dicuaternarios también muestra la pérdida principal de peso a temperaturas en torno a 500 °C, de nuevo por encima de cualquier tetralquilamonio.

5.1.4 Relación entre las especies de  $^{19}\text{F}$  frente a los ADEs utilizados: distribución de defectos zeolíticos en la zeolita MFI.

La **Tabla 5. 4** recoge el contenido en ADE, en  $^{19}\text{F}$ , la relación F/ADE de las zeolitas estudiadas en el presente capítulo y la proporción entre señales de RMN de  $^{19}\text{F}$  ( $\delta^{19}\text{F} \approx -65$  y  $-80$  ppm) de cada una de ellas.

**Tabla 5. 4.** Análisis cuantitativo del  $^{19}\text{F}$  y ADE incorporados en las zeolitas MFI.

Muestra	ADE (mmol/g)	%wt F	F/ADE <sup>1</sup>	F / c.u	% F <sup>^-65</sup>	% F <sup>^-80</sup>
TEA-MFI	0.66	0.94	0.75	3.3	99.0	1.0
TEX-MFI <sub>26</sub>	0.67	0.91	0.72	3.0	98.8	1.2
TEX-MFI <sub>42</sub>	0.66	1.03	0.83	3.3	98.5	1.5
TEP-MFI	0.64	0.81	0.66	2.7	97.1	2.9
TPA-MFI	0.65	0.90	0.74	3.3	93.1	6.9
TPX-MFI <sub>26</sub>	0.65	0.79	0.64	2.6	90.3	9.7
TPX-MFI <sub>45</sub>	0.67	0.75	0.60	2.5	87.6	12.4
TPP-MFI	0.60	0.64	0.56	2.4	81.2	18.8
TBA-MFI	0.57	0.55	0.50	1.8	57.4	42.4
TBX-MFI <sub>33</sub>	0.54	0.55	0.54	1.9	57.2	42.8
TBP-MFI	0.48	0.45	0.49	1.5	53.2	46.8
TBMA-MFI	0.65	0.69	0.56	2.4	81.1	18.9
TBMP-MFI	0.62	0.43	0.36	1.5	45.8	54.2
EPPE-MFI	0.63*	0.60	0.49*	1.9	80.9	19.1
BPPB-MFI	0.45*	0.51	0.59*	1.9	54.8	45.2

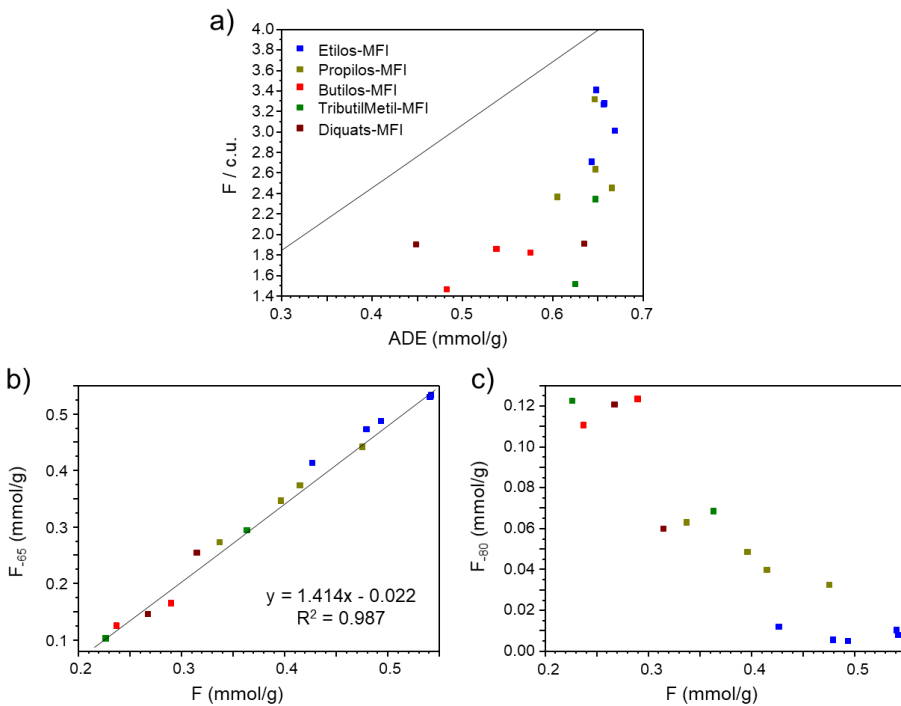
<sup>1</sup>Expresado como relación molar. <sup>^</sup>Intensidades relativas de las señales de RMN de  $^{19}\text{F}$ . \*Expresado como ADEs monocatiónicos.

Como se puede ver en la **Tabla 5. 4**, las zeolitas sintetizadas con TEP/TEA o TPA/TPP contienen  $\sim 4$  moléculas de ADE/c.u. y disminuye a  $\sim 3$  moléculas de ADE/c.u. al utilizar TBA, TBP, BPPB o dentro de una misma familia de ADEs, la incorporación disminuye cuando se utilizan los alquilfosfonios. En este mismo sentido, disminuye el contenido en F y la



relación F/ADE de la zeolita, aumentando la cantidad de defectos zeolíticos y la señal de flúor a  $\delta^{19}\text{F} \approx -80$  ppm.

En la **Figura 5. 39** se muestran diferentes representaciones obtenidas tras los análisis cuantitativos de ADEs y flúor mostrados en la **Tabla 5. 4**. En la **Figura 5. 39a** se representa la cantidad de  $^{19}\text{F}$  por celda unidad frente al contenido de ADE en cada una de las zeolitas y una recta que sirve de guía para una hipotética relación  $F/\text{ADE} = 1$ , incorporación equimolar de flúor y catión orgánico. La tendencia que se observa es que la cantidad de ADE, y especialmente la de flúor, que se incorpora es menor al utilizar cationes orgánicos más voluminosos (tetrabutil y *diquats*), y dado que todos los puntos experimentales se encuentran bajo la línea que sirve de guía, en todas las zeolitas existe una proporción variable de defectos zeolíticos.



**Figura 5. 39.** Representaciones a) F por celda unidad frente a la cantidad de ADE incorporado, cantidad absoluta de  $^{19}\text{F}$  b) de la señal a -65 ppm y c) de la señal a -80 ppm frente al flúor total incorporado.

La **Figura 5. 39b,c** muestran que la cantidad de F debida a la señal a  $\delta^{19}\text{F} = -65.0$  ppm aumenta y la correspondiente a  $\delta^{19}\text{F} = -80.0$  ppm disminuye con la cantidad de flúor en la zeolita. La correlación presentada en la **Figura 5. 39b** indica que existe una correlación lineal entre el flúor de la señal a campo bajo con la cantidad de flúor independientemente del ADE utilizado.

La señal a  $\delta^{19}\text{F} = -65.0$  ppm en la zeolita MFI (**Figura 5. 40a**) se asigna al flúor en la subunidad *t-mel* intercambiándose entre las dos posiciones Si9.<sup>38-39</sup> Sin embargo, la asignación de la señal de RMN de  $^{19}\text{F}$  a  $\delta^{19}\text{F} = -80.0$  ppm no es clara, en bibliografía se ha propuesto que se debe a la utilización de ADEs dicatiónicos o atribuida a defectos zeolíticos.<sup>40-42</sup> La subunidad *t-mel*, donde se localiza el flúor en la MFI, está formada por 10  $\text{TO}_4$  pero sólo de 5 posiciones cristalográficas a las que el flúor puede permanecer enlazado a baja temperatura. Según resultados publicados en bibliografía, el desplazamiento químico del flúor depende de la subunidad dónde se alberga,<sup>39, 43-44, 51-52</sup> destacando que el flúor en la caja *t-nuh* de la zeolita STF a  $\delta^{19}\text{F} = -80.0$  ppm. Parece lógico pensar que los átomos de flúor que dan la señal a  $\delta^{19}\text{F} = -80.0$  ppm estén localizados en la misma subunidad (*t-mel*) de la silicalita-1, pero enlazado a otro átomo de Si en otra posición cristalográfica.

La **Figura 5. 40c** muestra la localización de los átomos de  $^{19}\text{F}$  en la zeolita silicalita-1 y zeolita STF, coordinados a los átomos Si9 y Si3 de las zeolitas MFI y STF respectivamente, publicados en la bibliografía.<sup>38, 43</sup>



**Figura 5. 40.** Subunidades estructurales (optimizadas utilizando VASP) que contienen el  $^{19}\text{F}$  de las zeolitas a-b) MFI y c) STF. Los átomos azules y amarillos representan al  $^{19}\text{F}$  y  $^{29}\text{Si}$  respectivamente, los átomos de oxígeno se han omitido para una mejor visualización

Las subunidades estructurales *t-mel* y *t-nuh*, que contienen el flúor en las zeolitas MFI y STF (**Figura 5. 40**) son muy similares entre ellas y constan de un anillo de cuatro SiO<sub>4</sub> (4R) en la base, 6R en la parte frontal y posterior y 5MR en los laterales de la caja. Dado que las zeolitas MFI y STF presentan señales a de RMN de <sup>19</sup>F a  $\delta^{19}\text{F} \approx -80.0$  ppm, sugeriría que el flúor en la zeolita MFI debería tener un entorno similar al que presenta en la estructura STF. Haciendo uso de cálculos teóricos utilizando metodología VASP (cálculos en estructuras periódicas con minimizaciones de energía) se ha simulado el desplazamiento químico del flúor en las cinco posiciones cristalográficas de la caja *t-mel* de la zeolita silicalita-1. Cuando el flúor se enlaza a un átomo de Si en el anillo de cuatro, en la posición Si9 o Si10, el desplazamiento simulado da un valor próximo a  $\delta^{19}\text{F} = -65.0$  ppm,<sup>38</sup> si se coordina al Si12, equivalente al Si3 en la zeolita STF, el desplazamiento químico simulado da un valor de  $\delta^{19}\text{F} = -80.0$  ppm, y la estructura posee una buena estabilidad. La simulación del flúor en las posiciones Si8 y Si11 da lugar a estructuras menos estables y los desplazamientos químicos no se corresponden con los experimentales. Por tanto, la combinación de cálculos teóricos y RMN apuntan a que la señal  $\delta^{19}\text{F} = -80.0$  ppm corresponde al átomo de flúor enlazado a la posición cristalográfica T12 de la subunidad *t-mel* (MFI) que sería equivalente al Si3 en la subunidad *t-nuh* (STF) en la que se encuentra enlazado el flúor en la zeolita STF.

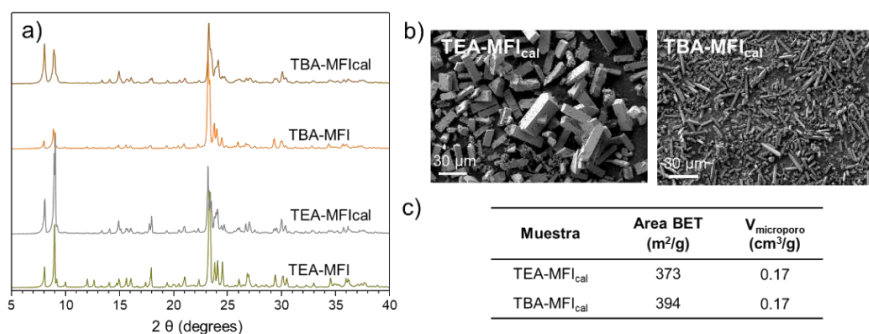
Otro tema de debate es la naturaleza, localización y formación de los defectos tipo Si-O<sup>-</sup> durante la cristalización de las zeolitas. Desde los años 90 cuando se publicó el primer trabajo relacionado con defectos zeolíticos, se determinó la existencia de enlaces puente de hidrógeno entre la especie Si-O<sup>-</sup> con Si-OH, de manera que la especie cargada negativamente no se encontraría aislada, sino próxima a grupos Si-OH que darían la señal a  $\delta^1\text{H} = -10.5$  ppm en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H.<sup>46</sup> En este lapso de tiempo han aparecido varios trabajos que investigan los defectos de red pero no se ha podido localizarlos en posiciones cristalográficas concretas poniendo de manifiesto la dificultad que tiene el estudio y comprensión del sistema.<sup>46, 48-49, 53-54</sup> Lo que sí que se ha podido determinar es la naturaleza del clúster de Si-OH que está próximo a la especie Si-O<sup>-</sup>. En una zeolita pueden existir diferentes tipos de defectos, destacando: silanoles debidos a la hidrólisis de puentes Si-O-Si y vacantes de silicio, entre otros.<sup>46</sup> El primero se forma tras la hidrólisis de Si-O-Si (Si-OH + HO-Si) que son reversibles y pueden volver a condensar, perdiendo una

molécula de H<sub>2</sub>O y reducir, consecuentemente, las especies Q<sup>3</sup>. Las vacantes de Si, están relacionadas con la pérdida de un átomo de Si cuya geometría (ángulos y enlaces) impide la condensación de los grupos Si-OH. Las zeolitas sintetizadas en medio OH<sup>-</sup> poseen una gran proporción de especies Q<sup>3</sup> (Si-O<sup>-</sup> + Si-OH), que disminuyen al calcinar por la condensación de los grupos silanoles. Sin embargo, no está esclarecido si las especies Q<sup>3</sup> que no desaparecen tras la calcinación son defectos Si-OH (hidrólisis Si-O-Si) o bien están asociados vacantes de Si. Hay que mencionar que se han observado señales a  $\delta^1\text{H} = 12.0$  ppm que podrían estar relacionadas con la localización del grupo siloxi en diferentes posiciones cristalográficas.<sup>49</sup> Por tanto parece evidente que es necesario un estudio sistemático de la localización de los defectos en zeolitas que permita discernir la localización y naturaleza de dichos defectos.

#### 5.1.4.1 Tratamientos post-síntesis de las zeolitas TEA-MFI y TBA-MFI

Con objeto de determinar cómo afectan las características de las zeolitas originales al material calcinado, se han estudiado las zeolitas **TEA-MFI** y **TBA-MFI** la última con una proporción mayor de defectos tipo Si-OH. Los materiales se calcinaron a 550°C para eliminar completamente el ADE del interior de la zeolita.

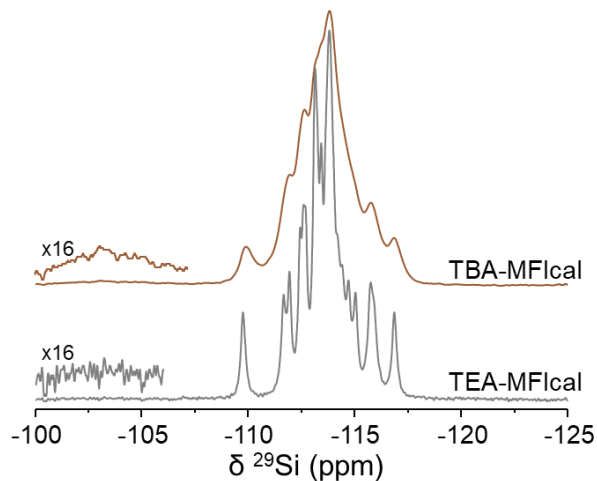
En la **Figura 5. 41** se comparan los difractogramas de Rayos X de ambas muestras calcinadas y las correspondientes originales, las imágenes obtenidas por FESEM y los análisis de las propiedades texturales de las zeolitas **TEA-MFical** y **TBA-MFical**.



**Figura 5. 41.** a) Difractogramas de Rayos X de las muestras TEA y TBA-MFI y sus respectivas calcinadas; b) Imágenes FESEM y c) propiedades texturales de las zeolitas calcinadas.

Los difractogramas de las muestras originales y calcinadas (**Figura 5. 41b**) son muy similares, típicos de la zeolita tipo MFI, y simplemente se observan diferencias de intensidad relativa en los picos a bajos ángulos debido a la eliminación del ADE del interior del material. Las imágenes de FESEM de las zeolitas calcinadas indican que la calcinación no afecta a la morfología ni al tamaño de los cristales. El volumen de microporo es exactamente el mismo para las dos zeolitas y sólo se observa una ligera diferencia en el área externa de los materiales ( $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ) debido al menor tamaño de cristal de la zeolita **TBA-MFical**.

En la **Figura 5. 42** se muestran los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas **TBA-MFical** y **TEA-MFical**, observándose una mejor resolución en el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita sintetizada con el TEA.

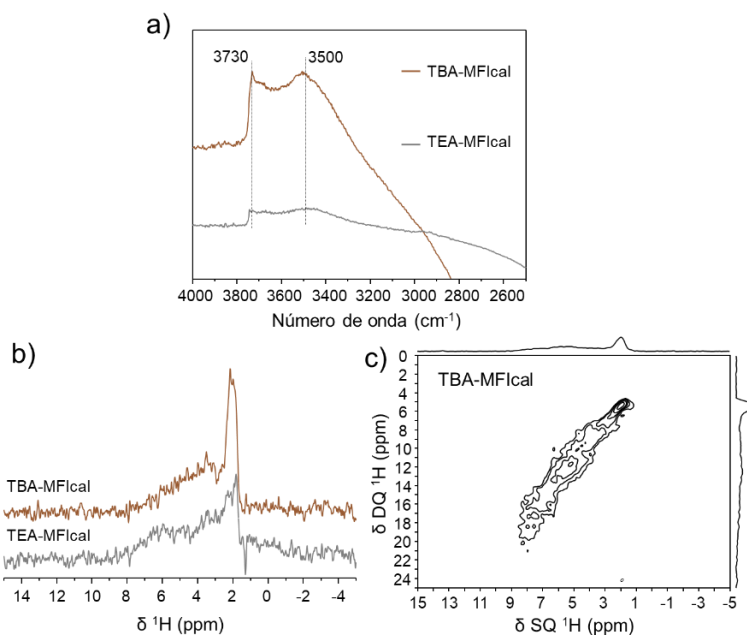


**Figura 5. 42.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas TEA-MFI y TBA-MFI calcinadas a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En la zeolita **TEA-MFical** se pueden distinguir 16 señales correspondientes a diferentes posiciones cristalográficas de las 24 posiciones que presenta la MFI calcinada, además no se observa señal a  $\delta^{29}\text{Si} \approx -104 \text{ ppm}$  correspondiente a defectos zeolíticos. La zeolita **TBA-MFical** muestra un espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  notablemente más ancho donde se identifican alrededor de 9 señales de  $^{29}\text{Si}$  y es posible la detección de una pequeña proporción de defectos zeolíticos cuando se amplía dicha zona. La diferencia en los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las dos zeolitas se

debe a que el material original **TBA-MFI**, presentaba una mayor proporción de defectos zeolíticos que afectan al orden local de los  $\text{TO}_4$  y a la resolución del espectro. Por tanto, parte de los defectos zeolíticos que permanecen en el material calcinado.

La **Figura 5. 43** muestra, por un lado, los espectros de infrarrojo y los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de las zeolitas **TBA-MFical** y **TEA-MFical** evacuadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y vacío ( $1\cdot 10^{-7}\text{ hPa}$ ) durante toda la noche y el espectro de RMN de DQ-SQ de  $^1\text{H}$  de la zeolita **TBA-MFical**. Adicionalmente, se registró el espectro de RMN de TQ-SQ de  $^1\text{H}$  de la zeolita **TBA-MFical** pero no se detectó señal alguna, lo que sugiere que no existen clústeres de 3 átomos de  $^1\text{H}$  próximos en los materiales calcinados.



**Figura 5. 43.** a) Espectros de infrarrojo (zona de vibración de especies Si-OH) y espectros de RMN de  $^1\text{H}$  b) 1D y c) DQ-SQ de las zeolita TBA-MFical.

Los espectros de infrarrojo de la **Figura 5. 43a** muestran dos señales principales a  $3730\text{ cm}^{-1}$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a Si-OH aislados en el interior de los canales zeolíticos y especies Si-OH formando puentes de hidrógeno con otros Si-OH, respectivamente.<sup>55</sup> La comparación de los espectros de IR, adquiridos en las mismas condiciones

experimentales y normalizados a la masa de muestra, indican que la zeolita **TBA-MFical** posee más defectos que la zeolita **TEA-MFical**.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de las zeolitas deshidratadas en la **Figura 5. 43b** y **c** son muy similares y constan básicamente de dos señales que aparecen a  $\delta^1\text{H} = 2.2$  ppm atribuida a especies de Si-OH aisladas y una señal ancha que se extiende entre a  $\delta^1\text{H} = 3.9 - 7.0$  ppm asignada a especies de Si-OH próximas estableciendo puentes de hidrógeno. De acuerdo con los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$ , la cantidad de Si-OH restante en la zeolita **TEA-MFical** es menor. La **Figura 5. 43c** muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  DQ-SQ basado en señales de auto-correlación que aparecen exclusivamente en la diagonal: 1)  $\delta^1\text{H}-^1\text{H} = (2.2, 4.4)$  ppm debida a Si-OH “aislados” y 2)  $\delta^1\text{H}-^1\text{H} = (4.9, 9.8)$  ppm atribuida a Si-OH interaccionando con otros Si-OH por puentes de H. La observación de  $^1\text{H}$  en los materiales calcinados denota la existencia de grupos Si-OH que no han podido condensar tras la calcinación de los materiales, por tanto, los grupos  $\text{Q}^3$  deben tener la conformación adecuada para poder condensar.

## 5.2 Distribución de aluminio en la zeolita MFI: Influencia del agente director de estructura.

### 5.2.1 Propiedades estructurales y composición química de las zeolitas MFI

Se han sintetizado zeolitas con Al utilizando las familias de ADEs TEA/TEP, TPA/TPP y TBMA/TBMP (con TBA/TBP se obtiene la zeolita ZSM-11). Las zeolitas se denominan **ADE-MFI(s)**, donde **ADE** es el código de tres letras que indica el catión orgánico y **s** la relación Si/Al presente en el material. Las muestras obtenidas por la técnica *dual-template* con mezclas de ADEs se nombrarán, como las pura sílice, **xADE-MFI(s)** donde **x** hace referencia a la relación molar  $P/(P + N)$ . Se han preparado zeolitas con relación Si/Al  $\approx 30$  y Si/Al  $\approx 100$  utilizando TEP/TEA y TPA/TPP y de relaciones Si/Al  $\approx 25$  y Si/Al  $\approx 50$  con TBMA/TBMP. Además, se han obtenido zeolitas con otras relaciones como **TPP-MFI(70)**.

La **Figura 5. 44** muestra los difractogramas de las zeolitas sintetizadas con TEA/TEP, TPA/TPP y TBMA/TBMP y distinto contenido en aluminio, que son típicos de la zeolita MFI, no observándose en ninguna de ellas la presencia de una banda ancha entre  $20 - 30^\circ$  de material

amorfo. Los picos de difracción de los diagramas de las zeolitas sintetizadas con los cationes más voluminosos son ligeramente más anchos lo que puede deberse a un menor tamaño de cristal.

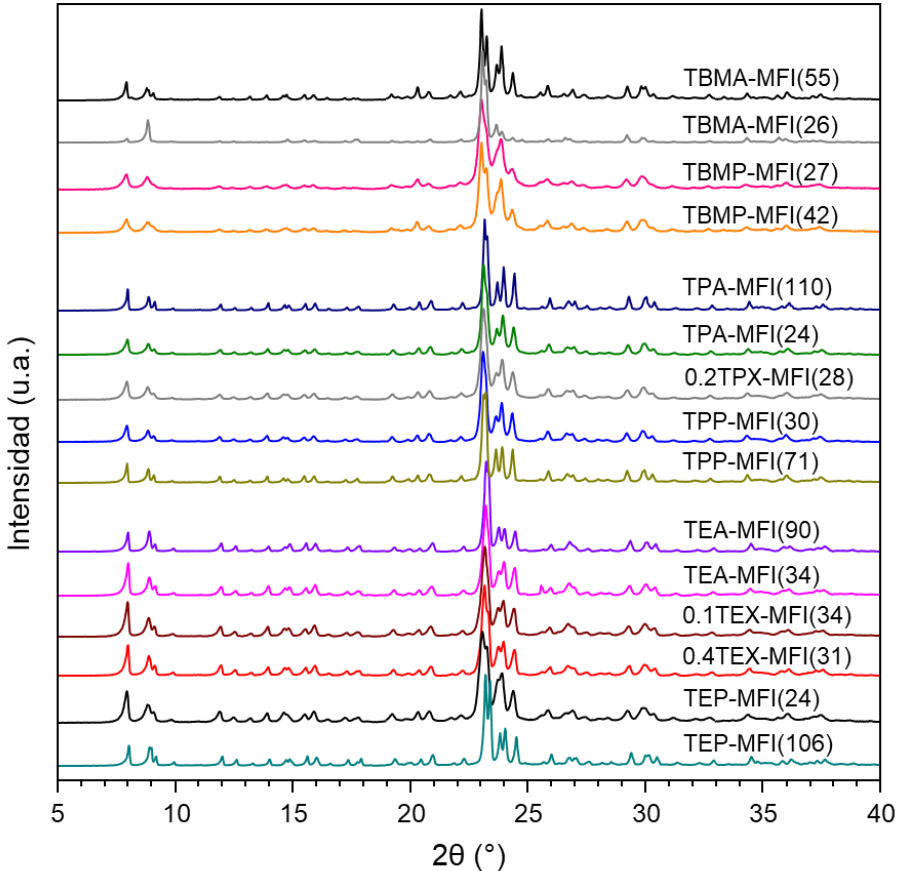


Figura 5. 44. Patrones de difracción de los aluminosilicatos tipo MFI sintetizados.

En la **Tabla 5. 5** se presenta la composición química de las zeolitas sintetizadas con las diferentes las familias de agentes directores de estructura TEP/TEA, TPP/TPA y TBMP/TBMA.



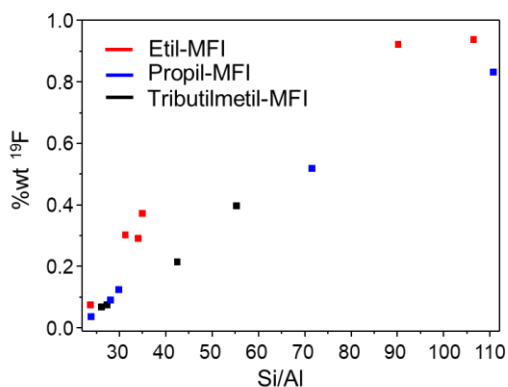
**Tabla 5. 5.** Composición química de las zeolitas ZSM-5 con diferentes ADEs.

Muestra	Si / Al <sup>1</sup>	ADE / c.u	ADE <sub>P</sub> / (ADE <sub>P</sub> +ADE <sub>N</sub> ) <sup>1</sup>	Al / c.u	F / c.u <sup>2</sup>	(F+Al) / ADE <sup>1</sup>
TEA-MFI(90)	90.1	4.8	0.00	1.1	3.3	0.90
TEA-MFI(35)	34.9	4.9	0.00	2.7	1.3	0.82
0.1TEX-MFI(34)	34.0	4.6	0.10	2.8	1.0	0.82
0.4TEX-MFI(31)	31.2	4.3	0.40	3.1	1.1	0.97
TEP-MFI(24)	23.7	4.2	1.00	4.0	0.3	1.04
TEP-MFI(100)	106.4	4.0	1.00	0.9	3.2	1.04
TPA-MFI(110)	110.7	4.3	0.00	0.9	2.9	0.87
TPA-MFI(24)	23.8	4.7	0.00	4.0	0.1	0.90
0.2TPX-MFI(28)	28.0	4.5	0.24	3.4	0.3	0.83
TPP-MFI(30)	29.8	4.2	1.00	3.2	0.5	0.82
TPP-MFI(71)	67.2	3.8	1.00	1.4	1.8	0.89
TBMA-MFI(55)	55.2	4.6	0.00	1.7	1.4	0.69
TBMA-MFI(26)	26.1	4.4	0.00	3.7	0.3	0.87
TBMP-MFI(27)	27.2	4.2	1.00	3.5	0.3	0.81
TBMP-MFI(42)	42.4	4.5	1.00	2.3	0.8	0.69

<sup>1</sup> Relaciones molares. <sup>2</sup> Determinado por RMN de <sup>19</sup>F.

En la **Tabla 5. 5** se presenta la composición química de las zeolitas. Los análisis químicos de las muestras indican que las zeolitas incorporan entre 4-5 moléculas de ADE/c.u. Todas las zeolitas aluminosilicato fueron sintetizadas en medio F<sup>-</sup>, por lo que además del Al, también la incorporación de flúor introduce cargas negativas en la zeolita que compensan los cationes orgánicos ADEs para garantizar la electroneutralidad de los materiales (idealmente, (F+Al)/ADE=1). Por lo tanto, al disminuir el contenido de aluminio en la red (al aumentar la relación molar Si/Al), la cantidad de F que se incorpora a la zeolita aumenta, como se observa en la **Figura 5. 45**. Las cantidades de F y Al que se incorporan en la zeolita son muy diferentes a las relaciones que se usan en el gel de síntesis F/Al > 10, lo que sugiere que la incorporación de Al es favorable a la de flúor. Excepto para las zeolitas **TBMA-MFI(55)** y **TBMP-MFI(42)** que presentan una relación (F+Al)/ADE ≈ 0.69, la relación

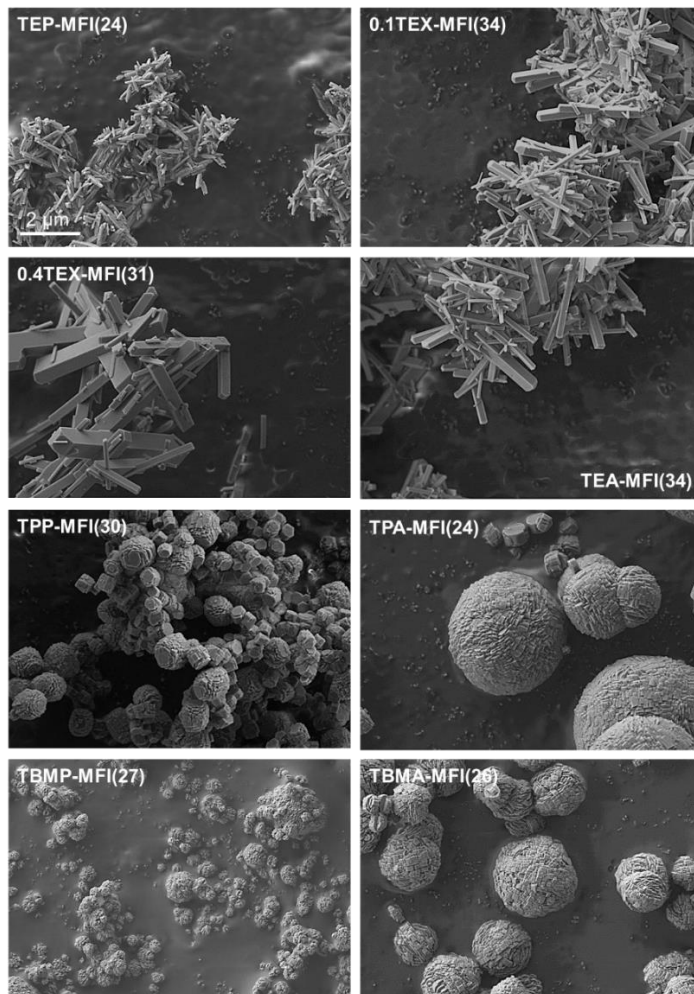
(F+Al)/ADE en el resto de materiales es superior a 0.80, incluso llegando a cerca de 1 en algunas de ellas, lo que indica que estos materiales contienen una baja proporción de defectos zeolíticos. Estos resultados indican que como ocurre con las zeolitas pura sílice, los ADEs más voluminosos favorecen la formación de más defectos.



**Figura 5. 45.** Cantidad de flúor frente a la relación molar Si/Al en las zeolitas estudiadas.

En la **Figura 5. 46** se muestran las imágenes de las zeolitas sintetizadas con diferentes ADEs con relación Si/Al  $\approx$  30. Las zeolitas sintetizadas con el sistema TEA/TEP presentan, al igual que las pura sílice, una morfología de cristal tipo *coffin*, con variaciones de tamaño al modificar los ADEs. Los cristales de la zeolita **TEP-MFI(24)** no superan la micra de tamaño en la dimensión en la que el cristal es más alargado, mientras que la mayoría de los cristales de la zeolita **TEA-MFI(35)** son más grandes y presentan una distribución más heterogénea de tamaños, así como las preparadas con mezclas de ADEs. La morfología de los cristales cambia cuando se utiliza el sistema TPA/TPP como ADE, de manera que las zeolitas **TPA-MFI(24)** y **TPP-MFI(30)** muestran unos cristales esféricos de diámetro aproximado de 3  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$  respectivamente, notablemente maclados, que parecen resultar del intercrecimiento de unidades más pequeñas tipo prismas hexagonales, más pequeños en las muestras sintetizadas con TPP. Las zeolitas sintetizadas con los cationes asimétricos tipo TBMA/TBMP muestran también cristales esféricos muy maclados con un diámetro aproximado de 1  $\mu\text{m}$  para la zeolita **TBMA-MFI(26)** mientras que los cristales más grandes en la zeolita **TBMP-MFI(27)** poseen un

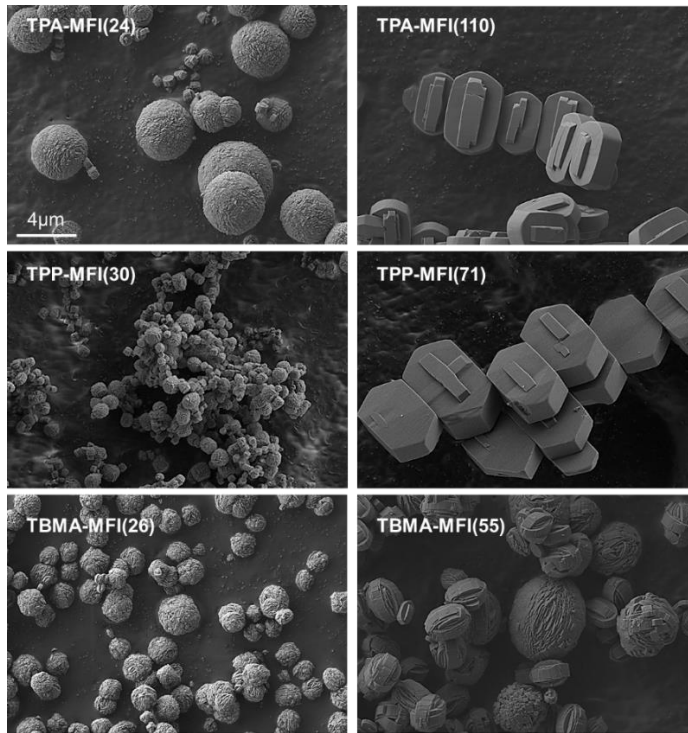
diámetro aproximado de 500 nm. Estos resultados siguen en la línea de lo observado para las muestras MFI pura sílice, un menor tamaño de cristal al utilizar ADEs fosforados.



**Figura 5. 46.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras sintetizadas con una relación Si/Al  $\approx$  30. La cota es equivalente en las muestras.

En la **Figura 5. 47** se muestran la imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido de zeolitas MFI sintetizadas con el mismo ADE (TPA, TPP y TBMA) pero variando la relación Si/Al. Las zeolitas que contienen menos aluminio presentan una morfología y tamaño similar a los materiales pura sílice, mientras que las que contienen mayor

cantidad de aluminio poseen una morfología esférica de diferentes tamaños según el ADE empleado.



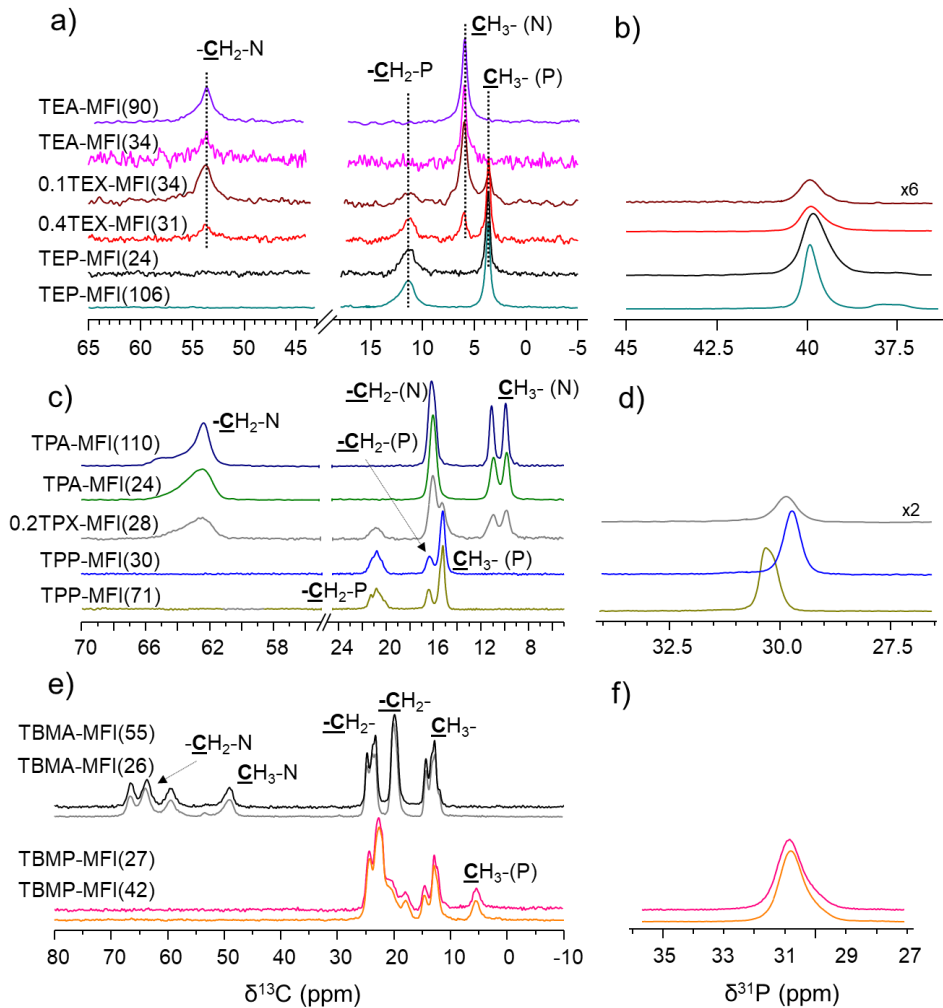
**Figura 5. 47.** Imágenes FESEM de zeolitas MFI sintetizadas con el mismo ADE pero variando la relación Si/Al.

Por tanto, en general, las zeolitas tipo MFI (pura sílice o aluminosilicato) cambian la morfología del cristal cuando se utilizan los ADEs más voluminosos (TPA/TPP y TBMA/TBMP) y la introducción de Al o ADEs fosforados favorecen un menor tamaño de cristal. En este sentido, es posible afirmar que tanto el ADE como la composición química del material juega un papel importante en la morfología y tamaño de los cristales zeolíticos.

5.2.2 Influencia del ADE en la posición del Al en las zeolitas ZSM-5

5.2.2.1 Estudio por RMN del ADE en la síntesis de ZSM-5

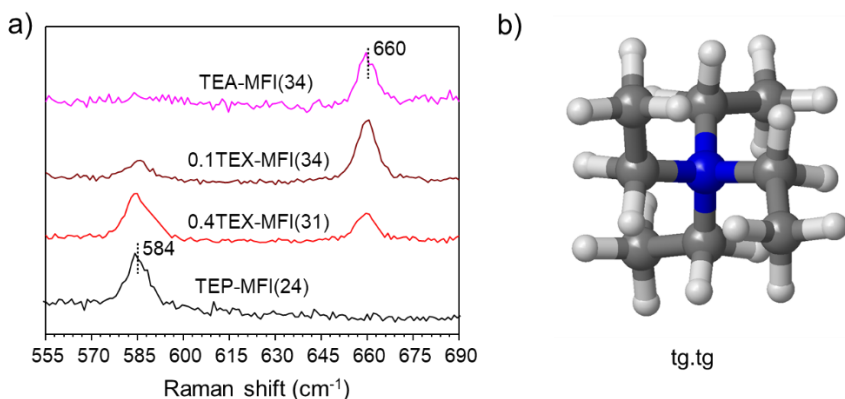
En la **Figura 5. 48** se muestran los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  de todas las zeolitas preparadas y recogidas en la **Tabla 5. 5**. En cada uno de los espectros se identifican las señales con el carbono al que corresponden. Excepto para las muestras **TBMP-MFI(XX)** donde se observa un conjunto de señales solapadas que se han descrito anteriormente (**apartado 5.1.3.1**).



**Figura 5. 48.** Espectros de RMN de a)  $^{13}\text{C}$  y b)  $^{31}\text{P}$  de las zeolitas Al-MFI.

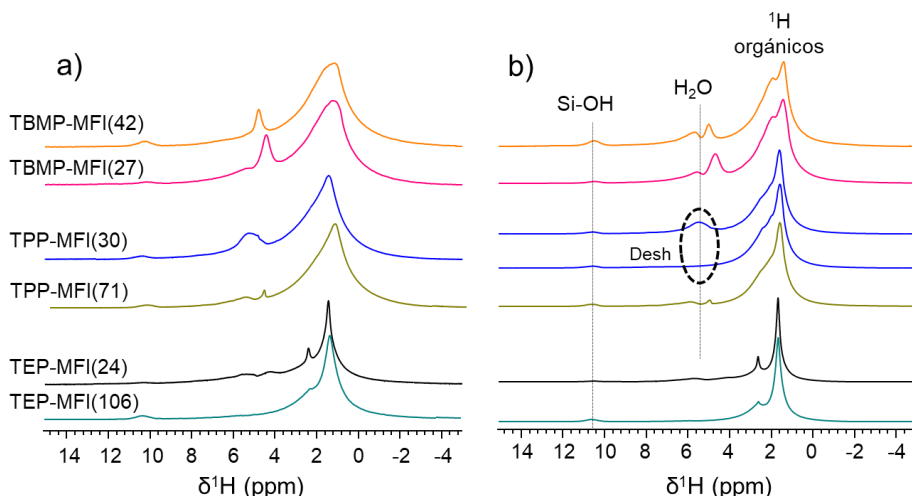
Todos los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  son muy similares a los descritos para las zeolitas pura sílice pero con un ligero ensanchamiento de las señales debido a la presencia de Al en la estructura. Respecto de los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  todos consisten en una señal ligeramente asimétrica correspondiente al átomo de  $^{31}\text{P}$  en coordinación tetraédrica en el ADE utilizado.

La **Figura 5. 49a** muestra los espectros Raman de las zeolitas sintetizadas con TEA, TEP o mezclas de ambos con relación Si/Al  $\approx$  30. Las zeolitas **TEP-MFI(24)** y **TEA-MFI(34)** muestran una única señal a 584 y 660  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, asociadas a las vibraciones de los enlaces C-P y C-N. Dichas señales aparecen en el mismo lugar que en las zeolitas pura sílice (**Figura 5. 10**) por lo que la conformación que adoptan las moléculas de TEP y TEA en la zeolita ZSM-5 es la trans-gauche.trans-gauche (tg.tg) (**Figura 5. 49b**).<sup>37</sup> Los espectros Raman de las zeolitas sintetizadas con mezclas de ADEs presentan ambas señales.



**Figura 5. 49.** a) Espectros RAMAN de las zeolitas sintetizadas con TEA o TEP y b) conformación del TEA/TEP dentro de la zeolita ZSM-5 medidos a 785 nm.

Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN se registraron en dos espectrómetros a diferente campo magnético, 400 MHz (ITQ, Valencia) y 850 MHz (CEMTHI Orleans, Francia), y se muestran en **Figura 5. 50**.



**Figura 5. 50.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de las zeolitas sintetizadas con los ADEs TEP, TPP y TBMP variando la relación Si/Al. Medidos en espectrómetros de RMN de a) 400 MHz y b) 850 MHz. (Desh: tratamiento térmico a 120°C en el rotor)

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de las zeolitas sintetizadas con cationes tetraalquilfosfonio, TEP (**TEP-MFI(XX)**), TPP (**TPP-MFI(XX)**) y TBMP (**TBMP-MFI(XX)**) y con diferente relación Si/Al, se comparan en la **Figura 5. 50**. Todos los espectros dan señales en tres regiones: 1) de  $\delta^1\text{H} = 0 - 4$  ppm, de los hidrógenos orgánicos del ADE, 2) entre  $\delta^1\text{H} = 4 - 7$  ppm asociada a especies de agua ocluida o fisisorbida en la zeolita y 3) la señal a  $\delta^1\text{H} = 10.5$  ppm que se atribuye a los defectos tipo Si-OH que tienen una intensidad muy baja. El aumento del campo magnético mejora la resolución del espectro de RMN y las señales de los  $^1\text{H}$  orgánicos se estrechan y permitiendo distinguir más grupos que en los espectros registrados a 400 MHz (**Figura 5. 50a**).

#### 5.2.2.2 Estudio por RMN de la distribución de $^{19}\text{F}$ y $^{27}\text{Al}$ en la zeolita ZSM-5

En la **Figura 5. 51** están representados los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de todas las zeolitas recogidas en la **Tabla 5. 5**. Todos los espectros muestran dos señales de flúor a  $\delta^{19}\text{F} = -65.0$  y a  $\delta^{19}\text{F} = -80.0$  con diferente intensidad relativa, atribuidas a entornos de flúor en la caja *t-mel* cerca de las posiciones cristalográficas Si9 y Si12 respectivamente. Los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  muestran dos perfiles: 1) para relaciones Si/Al > 60 predomina la señal a  $\delta^{19}\text{F} = -65.0$  ppm y 2) para relaciones Si/Al  $\approx 30$  la relación de

intensidades relativas de ambas señales es aproximadamente el 50%, independientemente del ADE utilizado. Del mismo modo que se observó en las zeolitas pura sílice sintetizadas con TEP o TEA la señal de flúor a  $\delta^{19}\text{F} = -65.0$  ppm se desplaza a menores frecuencias al incrementar la cantidad de TEP.

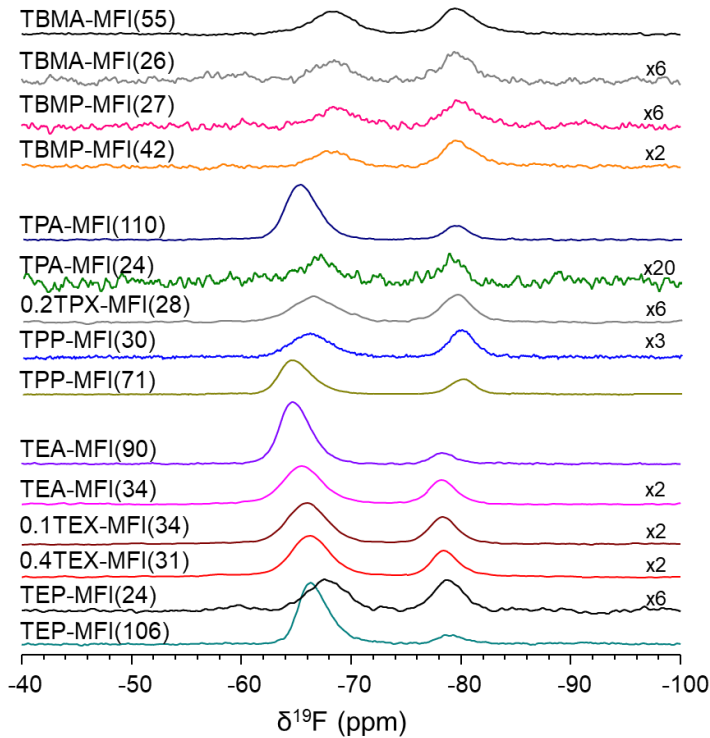


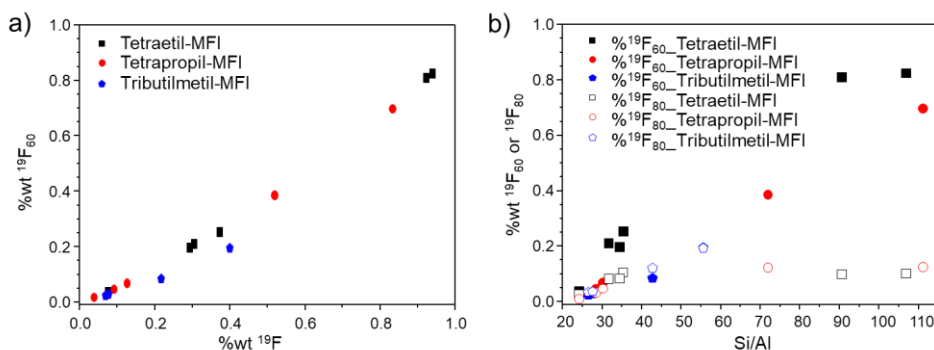
Figura 5. 51. Espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de todas las zeolitas Al-MFI.

Estos resultados indican que en la zeolita ZSM-5 la distribución de flúor en las dos posiciones de Si (Si9 y Si12) depende de la relación Si/Al, favoreciéndose la posición Si9 ( $\delta^{19}\text{F} = -65.0$  ppm) a bajos contenidos en Al y no parece haber una dependencia con el ADE utilizado.

La **Figura 5. 52** recoge dos representaciones basadas en los análisis de los espectros de  $^{19}\text{F}$  RMN. La **Figura 5. 52a** representa el %wt  $^{19}\text{F}$  correspondiente a la señal que aparece a  $\delta^{19}\text{F} = -65.0$  ppm frente al contenido de flúor total en la zeolita. Como en las silicalitas se observa una dependencia lineal entre ambas variables, lo que indica que la cantidad absoluta de  $^{19}\text{F}$  en dicha posición ( $\delta^{19}\text{F} = -65.0$  ppm, Si9) depende



exclusivamente de la cantidad de flúor, independientemente del ADE utilizado y la composición química del material.



**Figura 5. 52.** Representaciones de a) %wt  $^{19}\text{F}$  en la señal de  $\delta^{19}\text{F} = -65.0$  ppm frente al %wt  $^{19}\text{F}$  total incorporado y b) %wt  $^{19}\text{F}$  de las señales a  $\delta^{19}\text{F} = -65.0$  y  $\delta^{19}\text{F} = -80.0$  ppm respecto de la relación Si/Al de la zeolita.

En la **Figura 5. 52b** representa el %wt  $^{19}\text{F}$  de las señales a  $\delta^{19}\text{F} = -65.0$  y  $\delta^{19}\text{F} = -80.0$  ppm frente a la relación Si/Al. Al aumentar la relación Si/Al de la zeolita aumenta la cantidad de flúor a  $\delta^{19}\text{F} = -65.0$  ppm (marcadores sólidos) mientras que el flúor a  $\delta^{19}\text{F} = -80.0$  ppm aumenta hasta Si/Al  $\approx 60$  y a partir de este valor se mantiene constante. En este sentido, en las zeolitas ZSM-5 parece que se va a observar la señal a  $\delta^{19}\text{F} = -80.0$  ppm, y su intensidad va a depender de la composición química.

En la **Figura 5. 53** están representados los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de todas las zeolitas ZSM-5 sintetizadas con distintas relaciones Si/Al y con diferentes ADEs (**Tabla 5. 5**), medidos en el espectrómetro de 400 MHz. Los espectros de algunas muestras también se registraron en el espectrómetro de 850 MHz (**Figura 5. 53b**), lo que disminuye las interacciones cuadrupolares, dando lugar a señales más estrechas y simétricas que permite diferenciar las diferentes componentes del espectro. La forma de los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  depende de la naturaleza del ADEs. Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas sintetizadas con ADEs simétricos (TEP, TEA, TPP, TPA o sus mezclas) medidos en el equipo de 400 MHz muestran dos señales principales a  $\delta^{27}\text{Al} \approx 54.0$  ppm y a  $\delta^{27}\text{Al} \approx 51.5$  ppm de  $\text{AlO}_4$  de red, mientras que los espectros registrados en el equipo de 850 MHz permiten identificar tres señales a  $\delta^{27}\text{Al} = 51.8$ ,  $\delta^{27}\text{Al} = 54.0$  y  $\delta^{27}\text{Al} = 56.0$  ppm. La intensidad relativa de estas

señales varía con el ADE y la relación Si/Al para las zeolitas sintetizadas con TEP o TEA, y únicamente con la relación Si/Al para las zeolitas sintetizadas con TPA/TPP. Sin embargo, los espectros de las zeolitas con ADEs asimétricos TBMA o TBMP presentan una señal principal a  $\delta^{27}\text{Al} = 51.5$  ppm y una de menor intensidad a  $\delta^{27}\text{Al} = 54.0$  ppm cuando se miden en el equipo de 400 MHz y tres señales a  $\delta^{27}\text{Al} = 52.5$ ,  $\delta^{27}\text{Al} = 53.5$  y  $\delta^{27}\text{Al} = 56.20$  ppm al registrar los espectros en un equipo de 850 MHz siendo las de campo alto las más intensas. Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas sintetizadas con TBMA o TBMP son muy similares entre ellos y no varían ni con la naturaleza del ADE ni con la relación Si/Al en el rango Si/Al = 25 – 55. En ningún caso se observaron especies extrarred ( $\delta^{27}\text{Al} = 0.0$  ppm).

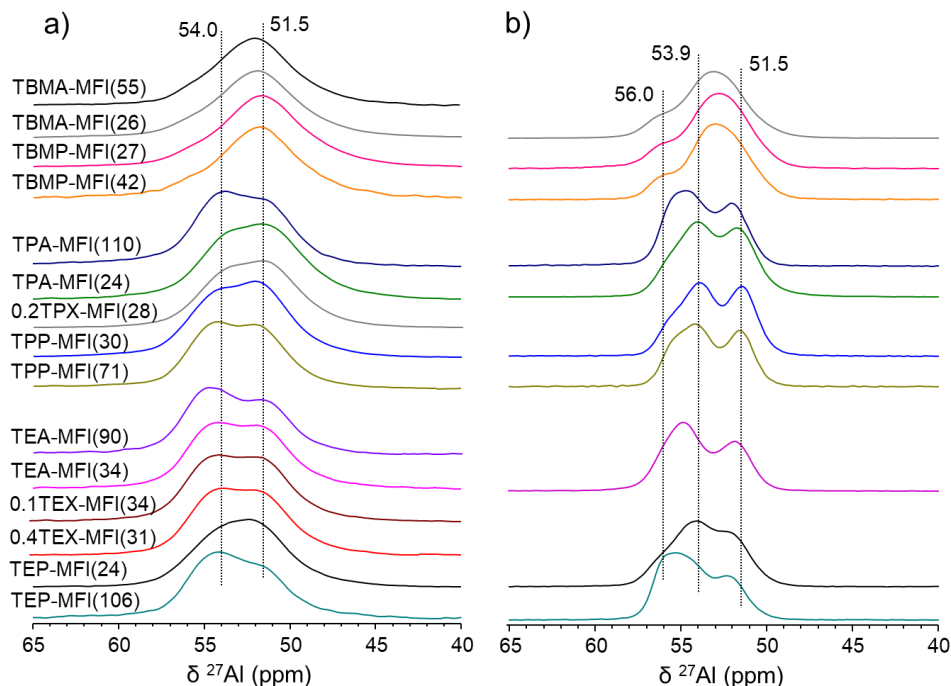


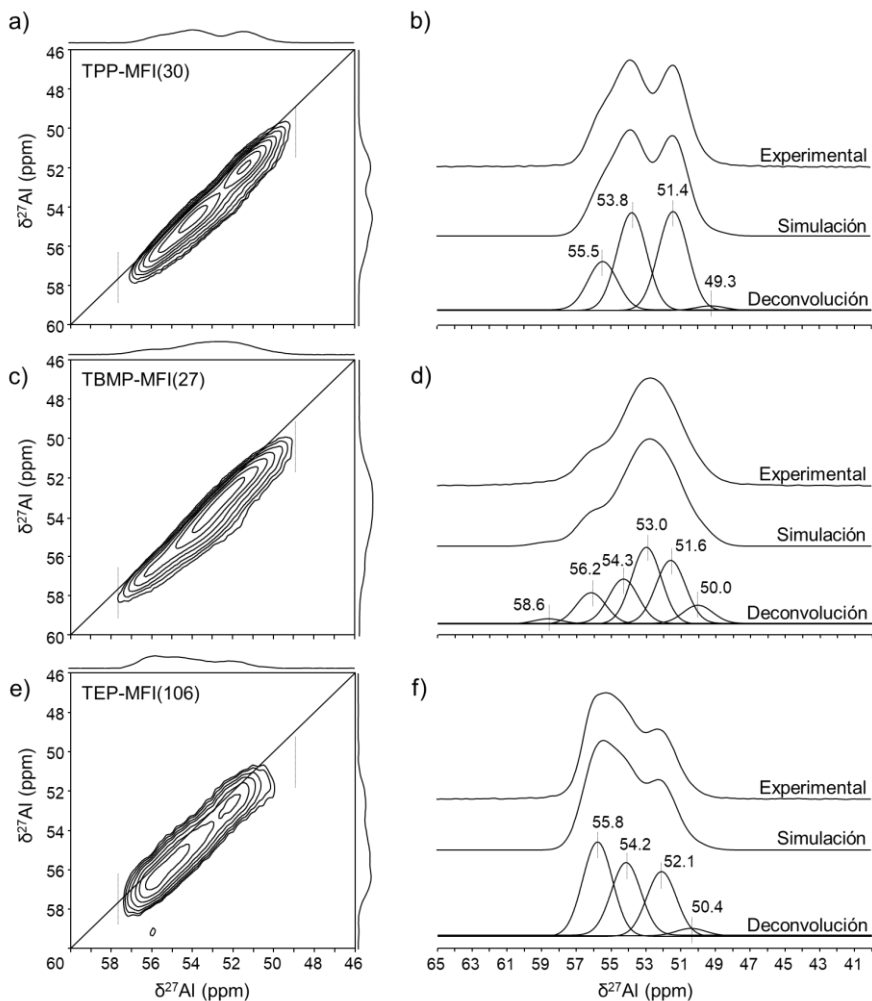
Figura 5.53. Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas MFI sintetizadas en espectrómetros de a) 400 MHz y b) 850 MHz.

Con el objetivo de diferenciar entre las diferentes componentes existentes en los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$ , se registraron los espectros de RMN 2D *Multiple Quantum Magic Angle Spinning* (MQ-MAS) de  $^{27}\text{Al}$  en el espectrómetro de 850 MHz que se muestran en la Figura 5.54. Para ello, se eligieron tres muestras: **TPP-MFI(30)**, **TBMP-MFI(27)** y **TEP-MFI(106)**

como ejemplos representativos de los diferentes perfiles de espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  del conjunto de muestras estudiadas y mostradas en la **Figura 5. 53**.

Los espectros de RMN MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  (**Figura 5. 54**) muestran una señal elongada entre  $\delta^{27}\text{Al} = 57.0$  y  $\delta^{27}\text{Al} = 49.0$  ppm. Las señales que aparecen en la diagonal de un espectro MQ-MAS, cuya constante de acoplamiento cuadrupolar es relativamente baja, indica que el  $\delta^{27}\text{Al} = \delta_{\text{iso}}^{27}\text{Al}$ , por lo que las componentes observadas en los espectros corresponden a diferentes especies de Al y no son producidas por interacciones cuadrupolares. Este resultado permite simular los espectros de Al utilizando señales Gaussianas sin introducir el parámetro cuadrupolar a la señal. Por este motivo, todas las simulaciones se han llevado a cabo utilizando el número mínimo de componentes con una anchura fija de 2 ppm para cada una de ellas.

La **Figura 5. 54** muestra también la simulación de los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  1D de las zeolitas **TPP-MFI(30)**, **TEP-MFI(106)** y **TBMP-MFI(27)** donde se han utilizado 4 componentes para las dos primeras y seis para la última acorde a lo publicado recientemente para la localización de Al completa en la zeolita ZSM-5.<sup>56</sup> Los desplazamientos químicos de cada una de las componentes utilizadas en la simulación, se recogen en la **Figura 5. 54**, se corresponderían con átomos de Al situados en diferentes posiciones cristalográficas.



**Figura 5. 54.** Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS y deconvolución del espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  en 1D de las zeolitas: a-b) TPP-MFI(30), c-d) TBMP-MFI(27) y e-f) TEP-MFI(106) registrados a 850 MHz.

Los ADEs utilizados para la síntesis de zeolitas Al-MFI se pueden dividir en dos grandes familias, ADEs simétricos como TEA, TEP, TPA y TPP con las cuatro cadenas alquílicas iguales o ADEs asimétricos como el TBMA y TBMP, en este caso con una cadena alquílica mucho más corta. Las zeolitas sintetizadas de relación  $\text{Si}/\text{Al} \approx 30$  con ADEs simétricos dan espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  similares, que contienen tres señales principales con ligeras diferencias de proporción relativa entre las mismas. Sin embargo, al utilizar cationes orgánicos asimétricos se observa un espectro

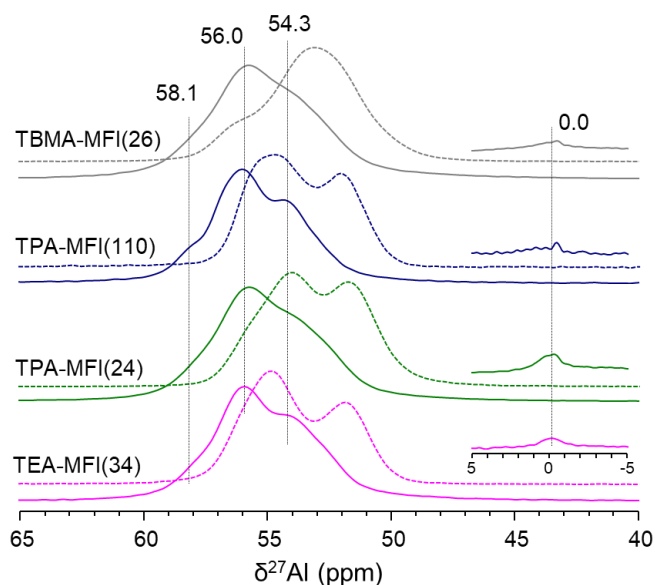
de RMN de  $^{27}\text{Al}$  totalmente diferente. A la vista de los resultados, parece que la asimetría del ADE podría conducir a una localización preferencial del Al en posiciones cristalográficas diferentes que al utilizar los ADEs simétricos. Sin embargo, como se ha discutido en el apartado de las zeolitas pura sílice, la utilización de ADEs con diferente tamaño modificaría los ángulos T-O-T produciendo variaciones en el desplazamiento químico observado experimentalmente. La dependencia del desplazamiento químico de RMN de  $^{27}\text{Al}$  o  $^{29}\text{Si}$  con el ángulo T-O-T de una posición cristalográfica ha sido ampliamente estudiada.<sup>57-62</sup> Por tanto, las variaciones de intensidad relativa o incluso la posición de las señales podrían deberse a la ocupación de diferentes sitios cristalográficos o bien, a modificaciones del ángulo T-O-T al variar la naturaleza del ADE o composición química del material.

Existen diversos trabajos que discuten la localización preferente de los átomos de aluminio en determinadas posiciones cristalográficas al variar la naturaleza del ADE, especialmente para las zeolitas ferrierita (FER) y mordenita (MOR).<sup>17, 23, 63-64</sup> Esta diferencia en la distribución de Al se justifican tras la observación de diferente comportamiento catalítico en el test de craqueo catalítico competitivo entre n-hexano y su isómero 3-metilpentano, conocido como *constrain index* (CI).<sup>4, 9-12, 65</sup> Recientemente se ha publicado la localización de los átomos de Al en la zeolita ZSM-5 sintetizada con TPA haciendo uso de experimentos de RMN tipo HMQC de  $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$  y cálculos teóricos.<sup>56</sup> Los resultados indican que cuando se utilizan exclusivamente ADEs orgánicos en la síntesis, los aluminios se localizan preferencialmente en posiciones cristalográficas situadas en la intersección de los canales minimizando la distancia entre cargas. Por tanto, es de esperar que las diferencias observadas en los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras sintetizadas con ADES esféricos (TEA/TEP o TPA/TPP) o asimétricos (TBMA/TBMP) en la **Figura 5. 53**, el aluminio esté localizado en posiciones cristalográficas cercanas a la intersección de ambos canales.

### 5.2.3 Distribución de $^{27}\text{Al}$ en zeolitas calcinadas sintetizadas con ADEs tipo tetraalquilamonio

La flexibilidad que poseen las zeolitas para acomodar las moléculas de ADE de mayor tamaño puede modificar los T-O-T en el

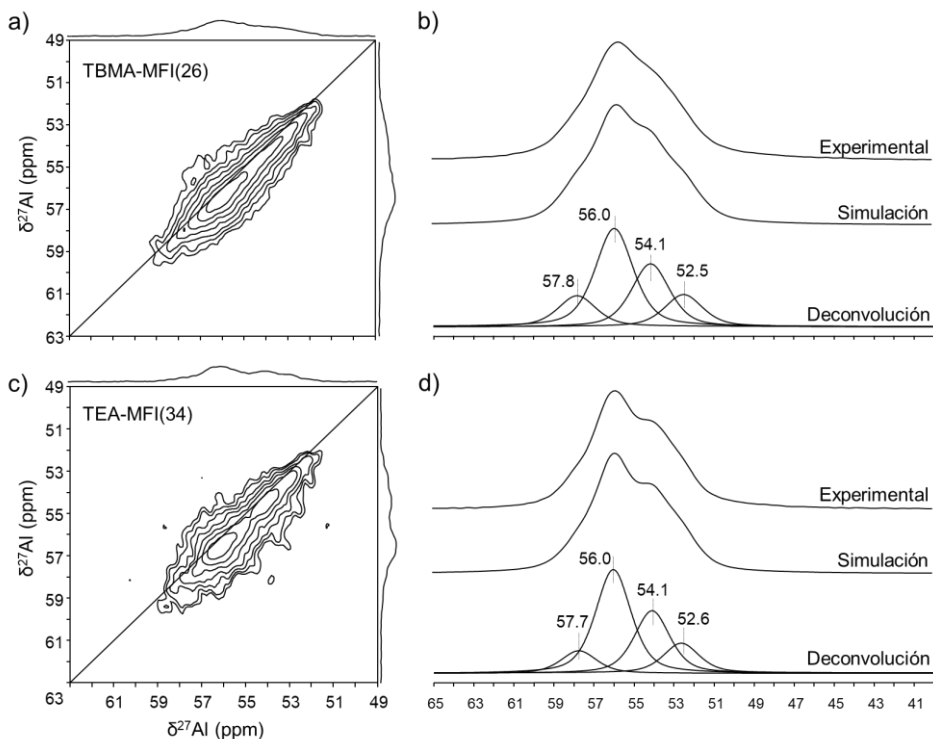
material y hacer que los desplazamientos químicos de  $^{27}\text{Al}$ , como de otros núcleos ( $^{29}\text{Si}$  en las silicalitas), se vean afectados.<sup>57</sup> Con objeto de discernir si las diferencias en los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  persisten al eliminar los ADEs, se calcinaron a  $550^\circ\text{C}$  en aire las zeolitas de relación  $\text{Si}/\text{Al} \approx 30$  conteniendo **TEA-MFI(34)**, **TPA-MFI(24)** y **TBMA-MFI(26)** y la zeolita **TPA-MFI(110)**, de esta manera están contemplados los tres perfiles más diferentes observados de RMN de  $^{27}\text{Al}$ . En la **Figura 5. 55** se presentan los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas calcinadas y originales (línea discontinua).



**Figura 5. 55.** Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  (850 MHz) de las zeolitas MFI calcinadas (línea continua) y no calcinadas (línea discontinua). En la ampliación se muestra la zona del Al extrarred (x2).

Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas calcinadas son muy similares y muestran al menos tres señales a  $\delta^{27}\text{Al} = 54.3$ ,  $\delta^{27}\text{Al} = 56.0$  y  $\delta^{27}\text{Al} = 58.1$  ppm y están desplazados a campo bajo respecto de la zeolitas *as-made*. No se observan señales de Al pentaédrico o tetraédrico distorsionado pero sí una señal de muy baja intensidad atribuida a Al octaédrico a  $\delta^{27}\text{Al} = 0.0$  ppm, especies EFAL, que se forman durante la calcinación del material.

En la **Figura 5. 56** están representados los espectros MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$ , registrados en el espectrómetro de 850 MHz, para las muestras **TBMA-MFI(26)** y **TEA-MFI(34)** calcinadas, que daban espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  diferentes en su forma original.



**Figura 5. 56.** Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS de las zeolitas TBMA-MFI(26) y TEA-MFI(34) calcinadas, medidos en un espectrómetro de 850 MHz.

Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS (**Figura 5. 56**) constan en una señal elongada en la diagonal del espectro atribuidas a diferentes señales de aluminio en coordinación tetraédrica de red en distintas posiciones cristalográficas, con una constante cuadrupolar baja. Esto permite el análisis cuantitativo de los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  en 1D sin considerar constantes cuadrupolares y utilizando componentes híbridas entre las funciones Gaussianas y Lorentzianas.<sup>56, 66-69</sup> Las simulaciones se han realizado utilizando el mínimo número de componentes posible lo que concuerda con las 4 posiciones en las que se localiza el aluminio en la zeolita ZSM-5.<sup>56</sup>

La deconvolución de los espectros de 1D  $^{27}\text{Al}$  se muestra en la **Figura 5. 56b,d** y el porcentaje atribuido a cada señal se muestra en la **Tabla 5. 6**. La deconvolución de ambas muestras se ha llevado a cabo utilizando 4 componentes de anchuras similares, suponiendo que el entorno  $\text{AlO}_4$  debería ser parecido aun encontrándose en diferentes posiciones cristalográficas. Como se puede observar, en la **Figura 5. 56** y la **Tabla 5. 6**, el desplazamiento químico de las componentes y las intensidades relativas de cada componente son prácticamente las mismas para las dos zeolitas.

**Tabla 5. 6.** Análisis de los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas TBMA-MFI(26) y TEA-MFI(34) en la **Figura 5. 56b/d**.

Muestra	$\delta_i$ (ppm)	FWHM (ppm)	% Componente
TBMA- MFI(26)	52.5	2.25	14.2
	54.1		28.2
	56.0		43.9
	57.8		13.7
TEA- MFI(34)	52.6	2.10	13.6
	54.1		28.6
	56.0		47.5
	57.7		10.3

Cuando se comparan los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas MFI antes y después de calcinar, se observa cómo, aunque los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas originales presentan diferencias significativas, los espectros de las calcinadas presentan solo ligeras diferencias en cuanto a la resolución del espectro. Estos resultados indican que la presencia del ADE en el interior del material distorsiona la red zeolítica y modifica los ángulos T-O-T de las diferentes posiciones cristalográficas haciendo que varíe el desplazamiento químico del Al, sugiriendo que la localización del aluminio es la misma. Por tanto, cuando se pretende analizar la localización de aluminio en una zeolita, no es aconsejable limitarse a estudiar la zeolita *as-made* ya que el ADE en el interior está jugando un papel relevante en la distorsión de los ángulos T-



O-T del sistema, véase **Figura 5. 55**, que puede llevar a conclusiones erróneas sobre la localización de Al. Este resultado indica que, tanto la distribución como la población relativa de Al en cada una de las posiciones no dependería del ADE utilizado ni de la relación Si/Al en la zeolita ZSM-5, a pesar de las grandes diferencias observadas en los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas originales. Por tanto, el conjunto de estos resultados apuntan a que las diferencias observadas en los espectros de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas originales son debidas a variaciones del ángulo T-O-T introducidas por la diferente naturaleza del ADE.

### 5.3. Conclusiones.

Los resultados analizados a lo largo del presente capítulo, permiten concluir que:

1. La metodología *dual-template* permite obtener las zeolitas tipo MFI pura sílice y aluminosilicato utilizando una amplia variedad de cationes orgánicos.
2. El empleo de cationes voluminosos y/o fosforados conduce a la formación de zeolitas con menor contenido en flúor y mayor proporción de defectos zeolíticos.
3. La presencia de defectos zeolíticos en la estructura conlleva la aparición de una nueva señal de RMN de  $^{19}\text{F}$  a  $\delta^{19}\text{F} \approx -80.0$  ppm. El empleo de RMN de  $^{29}\text{Si}$  a baja temperatura y cálculos teóricos ha permitido atribuir la señal a  $\delta^{19}\text{F} \approx -80.0$  ppm al flúor en localización diferente en la caja *t-mel* (Si12).
4. Los experimentos de RMN de  $^1\text{H}$  DQ-SQ y TQ-SQ permiten concluir que los defectos zeolíticos Si-O $^-$  están próximos a los carbonos terminales de las cadenas alquílicas rodeados de 3 grupos Si-OH.
5. Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas sintetizadas con distintos ADEs y diferente relación Si/Al muestran diferencias significativas que desaparecen tras la calcinación, lo que sugiere que las diferencias se deben a variaciones en el ángulo T-O-T introducidas por la diferente naturaleza del ADE.

## 5.4. Bibliografía.

1. Degan, T.; Chitnis, G.; Schipper, P. H., History of Zsm-5 Fluid Catalytic Cracking Additive Development at Mobil. *Microporous and Mesoporous materials* **2000**, *35*, 245-252.
2. Baerlocher, C., et al., Preface. In *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*, Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., Eds. Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007; pp 1-2.
3. Dědeček, J.; Kaucký, D.; Wichterlová, B.; Gonsiorová, O., Co<sup>2+</sup> Ions as Probes of Al Distribution in the Framework of Zeolites. Zsm-5 Study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*, 5406-5413.
4. Gábová, V.; Dědeček, J.; Čejka, J., Control of Al Distribution in Zsm-5 by Conditions of Zeolite Synthesis. *Chemical Communications* **2003**, 1196-1197.
5. Sklenak, S.; Dědeček, J.; Li, C.; Wichterlová, B.; Gábová, V.; Sierka, M.; Sauer, J., Aluminium Siting in Silicon-Rich Zeolite Frameworks: A Combined High-Resolution 27Al Nmr Spectroscopy and Quantum Mechanics / Molecular Mechanics Study of Zsm-5. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 7286-7289.
6. Sazama, P.; Dědeček, J.; Gábová, V.; Wichterlová, B.; Spoto, G.; Bordiga, S., Effect of Aluminium Distribution in the Framework of Zsm-5 on Hydrocarbon Transformation. Cracking of 1-Butene. *Journal of Catalysis* **2008**, *254*, 180-189.
7. Sklenak, S.; Dědeček, J.; Li, C.; Wichterlová, B.; Gábová, V.; Sierka, M.; Sauer, J., Aluminium Siting in the Zsm-5 Framework by Combination of High Resolution 27Al Nmr and Dft/Mm Calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 1237-1247.
8. Dědeček, J.; Sklenak, S.; Li, C.; Gao, F.; Brus, J.; Zhu, Q.; Tatsumi, T., Effect of Al/Si Substitutions and Silanol Nests on the Local Geometry of Si and Al Framework Sites in Silicone-Rich Zeolites: A Combined High Resolution 27Al and 29Si Nmr and Density Functional Theory/Molecular Mechanics Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 14454-14466.
9. Dědeček, J.; Sklenak, S.; Li, C.; Wichterlová, B.; Gábová, V.; Brus, J.; Sierka, M.; Sauer, J., Effect of Al-Si-Al and Al-Si-Si-Al Pairs in the Zsm-5 Zeolite Framework on the 27Al Nmr Spectra. A Combined High-Resolution 27Al Nmr and Dft/Mm Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 1447-1458.
10. Dedecek, J.; Balgová, V.; Pashkova, V.; Klein, P.; Wichterlová, B., Synthesis of Zsm-5 Zeolites with Defined Distribution of Al Atoms in the Framework and Multinuclear Mas Nmr Analysis of the Control of Al Distribution. *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 3231-3239.
11. Dědeček, J.; Sobalík, Z.; Wichterlová, B., Siting and Distribution of Framework Aluminium Atoms in Silicon-Rich Zeolites and Impact on Catalysis. *Catalysis Reviews* **2012**, *54*, 135-223.
12. Pashkova, V.; Sklenak, S.; Klein, P.; Urbanova, M.; Dědeček, J., Location of Framework Al Atoms in the Channels of Zsm-5: Effect of the (Hydrothermal) Synthesis. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 3937-3941.
13. Bernauer, M.; Tabor, E.; Pashkova, V.; Kaucký, D.; Sobalík, Z.; Wichterlová, B.; Dedecek, J., Proton Proximity – New Key Parameter Controlling Adsorption, Desorption and Activity in Propene Oligomerization over H-Zsm-5 Zeolites. *Journal of Catalysis* **2016**, *344*, 157-172.
14. Li, C.; Vidal-Moya, A.; Miguel, P. J.; Dedecek, J.; Boronat, M.; Corma, A., Selective Introduction of Acid Sites in Different Confined Positions in Zsm-5 and Its Catalytic Implications. *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 7688-7697.
15. Dědeček, J.; Tabor, E.; Sklenak, S., Tuning the Aluminum Distribution in Zeolites to Increase Their Performance in Acid-Catalyzed Reactions. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 556-576.

16. Gołabek, K.; Tabor, E.; Pashkova, V.; Dedecek, J.; Tarach, K.; Góra-Marek, K., The Proximity of Aluminium Atoms Influences the Reaction Pathway of Ethanol Transformation over Zeolite Zsm-5. *Communications Chemistry* **2020**, *3*, 25.
17. Pinar, A. B.; Gómez-Hortigüela, L.; McCusker, L. B.; Pérez-Pariente, J., Controlling the Aluminum Distribution in the Zeolite Ferrierite Via the Organic Structure Directing Agent. *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 3654-3661.
18. Nishitoba, T.; Yoshida, N.; Kondo, J. N.; Yokoi, T., Control of Al Distribution in the Cha-Type Aluminosilicate Zeolites and Its Impact on the Hydrothermal Stability and Catalytic Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, *57*, 3914-3922.
19. Zhang, L.; Zhang, H.; Chen, Z.; Ning, Q.; Liu, S.; Ren, J.; Wen, X.; Li, Y.-W., Insight into the Impact of Al Distribution on the Catalytic Performance of 1-Octene Aromatization over Zsm-5 Zeolite. *Catalysis Science & Technology* **2019**, *9*, 7034-7044.
20. Zhang, J., et al., Importance of Controllable Al Sites in Cha Framework by Crystallization Pathways for Nh<sub>3</sub>-Scr Reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *277*, 119193.
21. Wang, Y.; He, X.; Yang, F.; Su, Z.; Zhu, X., Control of Framework Aluminum Distribution in Mfi Channels on the Catalytic Performance in Alkylation of Benzene with Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2020**, *59*, 13420-13427.
22. Yokoi, T.; Yoshioka, M.; Imai, H.; Tatsumi, T., Diversification of Rth-Type Zeolite and Its Catalytic Application. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 9884-9887.
23. Liu, M.; Yokoi, T.; Yoshioka, M.; Imai, H.; Kondo, J. N.; Tatsumi, T., Differences in Al Distribution and Acidic Properties between Rth-Type Zeolites Synthesized with Osdas and without Osdas. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 4155-4164.
24. Yokoi, T.; Mochizuki, H.; Namba, S.; Kondo, J. N.; Tatsumi, T., Control of the Al Distribution in the Framework of Zsm-5 Zeolite and Its Evaluation by Solid-State Nmr Technique and Catalytic Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 15303-15315.
25. Biligetü, T.; Wang, Y.; Nishitoba, T.; Otomo, R.; Park, S.; Mochizuki, H.; Kondo, J. N.; Tatsumi, T.; Yokoi, T., Al Distribution and Catalytic Performance of Zsm-5 Zeolites Synthesized with Various Alcohols. *Journal of Catalysis* **2017**, *353*, 1-10.
26. Yokoi, T.; Mochizuki, H.; Biligetü, T.; Wang, Y.; Tatsumi, T., Unique Al Distribution in the Mfi Framework and Its Impact on Catalytic Properties. *Chemistry Letters* **2017**, *46*, 798-800.
27. Park, S.; Biligetü, T.; Wang, Y.; Nishitoba, T.; Kondo, J. N.; Yokoi, T., Acidic and Catalytic Properties of Zsm-5 Zeolites with Different Al Distributions. *Catalysis Today* **2018**, *303*, 64-70.
28. Hong, X., et al., Direct Synthesis of Aluminosilicate Iwr Zeolite from a Strong Interaction between Zeolite Framework and Organic Template. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 18318-18324.
29. Liang, T.; Chen, J.; Qin, Z.; Li, J.; Wang, P.; Wang, S.; Wang, G.; Dong, M.; Fan, W.; Wang, J., Conversion of Methanol to Olefins over H-Zsm-5 Zeolite: Reaction Pathway Is Related to the Framework Aluminum Siting. *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 7311-7325.
30. Hur, Y. G.; Kester, P. M.; Nimlos, C. T.; Cho, Y.; Miller, J. T.; Gounder, R., Influence of Tetrapropylammonium and Ethylenediamine Structure-Directing Agents on the Framework Al Distribution in B-Al-Mfi Zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2019**, *58*, 11849-11860.
31. Liu, H.; Wang, H.; Xing, A.-H.; Cheng, J.-H., Effect of Al Distribution in Mfi Framework Channels on the Catalytic Performance of Ethane and Ethylene Aromatization. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 15637-15647.

32. Janda, A.; Bell, A. T., Effects of Si/Al Ratio on the Distribution of Framework Al and on the Rates of Alkane Monomolecular Cracking and Dehydrogenation in H-Mfi. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 19193-19207.
33. Wang, S.; Wang, P.; Qin, Z.; Chen, Y.; Dong, M.; Li, J.; Zhang, K.; Liu, P.; Wang, J.; Fan, W., Relation of Catalytic Performance to the Aluminum Siting of Acidic Zeolites in the Conversion of Methanol to Olefins, Viewed Via a Comparison between Zsm-5 and Zsm-11. *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 5485-5505.
34. Liu, X.; Luo, Q., Solid State Nmr Spectroscopy Studies of the Nature of Structure Direction of Osdas in Pure-Silica Zeolites Zsm-5 and Beta. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 13211-13217.
35. Dib, E.; Mineva, T.; Alonso, B., Chapter Three - Recent Advances in 14n Solid-State Nmr. In *Annual Reports on Nmr Spectroscopy*, Webb, G. A., Ed. Academic Press: 2016; Vol. 87, pp 175-235.
36. Dib, E.; Alonso, B.; Mineva, T., Dft-D Study of 14n Nuclear Quadrupolar Interactions in Tetra-N-Alkyl Ammonium Halide Crystals. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 3525-3533.
37. Schmidt, J. E.; Fu, D.; Deem, M. W.; Weckhuysen, B. M., Template-Framework Interactions in Tetraethylammonium-Directed Zeolite Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 16044-16048.
38. Fyfe, C. A.; Brouwer, D. H.; Lewis, A. R.; Chézeau, J.-M., Location of the Fluoride Ion in Tetrapropylammonium Fluoride Silicalite-1 Determined by 1h/19f/29si Triple Resonance Cp, Redor, and Tedor Nmr Experiments. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6882-6891.
39. Koller, H.; Wölker, A.; Villaescusa, L. A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Valencia, S.; Cambor, M. A., Five-Coordinate Silicon in High-Silica Zeolites. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3368-3376.
40. Rojas, A.; Gómez-Hortigüela, L.; Cambor, M. A., Zeolite Structure Direction by Simple Bis(Methylimidazolium) Cations: The Effect of the Spacer Length on Structure Direction and of the Imidazolium Ring Orientation on the 19f Nmr Resonances. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 3845-3856.
41. Lu, P.; Gómez-Hortigüela, L.; Cambor, M. A., Synthesis of Pure Silica Mfi Zeolites Using Imidazolium-Based Long Dications. A Comparative Study of Structure-Directing Effects Derived from a Further Spacer Length Increase. *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 7498-7504.
42. Losch, P.; Pinar, A. B.; Willinger, M. G.; Soukup, K.; Chavan, S.; Vincent, B.; Pale, P.; Louis, B., H-Zsm-5 Zeolite Model Crystals: Structure-Diffusion-Activity Relationship in Methanol-to-Olefins Catalysis. *Journal of Catalysis* **2017**, *345*, 11-23.
43. Fyfe, C. A.; Brouwer, D. H.; Lewis, A. R.; Villaescusa, L. A.; Morris, R. E., Combined Solid State Nmr and X-Ray Diffraction Investigation of the Local Structure of the Five-Coordinate Silicon in Fluoride-Containing as-Synthesized Stf Zeolite. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 7770-7778.
44. Villaescusa, L. A.; Bull, I.; Wheatley, P. S.; Lightfoot, P.; Morris, R. E., The Location of Fluoride and Organic Guests in 'as-Made' Pure Silica Zeolites Fer and Cha. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 1978-1982.
45. Clauss, J.; Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W., Determination of Domain Sizes in Heterogeneous Polymers by Solid-State Nmr. *Acta Polymerica* **1993**, *44*, 1-17.
46. Koller, H.; Lobo, R. F.; Burkett, S. L.; Davis, M. E., Sio-.Cntdot. .Cntdot. .Cntdot.Hosi Hydrogen Bonds in as-Synthesized High-Silica Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 12588-12596.
47. Dib, E.; Gimenez, A.; Mineva, T.; Alonso, B., Preferential Orientations of Structure Directing Agents in Zeolites. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 16680-16683.

48. Dib, E.; Grand, J.; Mintova, S.; Fernandez, C., Structure-Directing Agent Governs the Location of Silanol Defects in Zeolites. *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 7577-7579.
49. Brunklaus, G.; Koller, H.; Zones, S. I., Defect Models of as-Made High-Silica Zeolites: Clusters of Hydrogen-Bonds and Their Interaction with the Organic Structure-Directing Agents Determined from 1h Double and Triple Quantum Nmr Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 14459-14463.
50. Brace, S. L.; Wormald, P.; Darton, R. J., The Effect of Structure Directing Agents on the Ordering of Fluoride Ions in Pure Silica Mfi Zeolites. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 11950-11953.
51. Villaescusa, L. A.; Wheatley, P. S.; Bull, I.; Lightfoot, P.; Morris, R. E., The Location and Ordering of Fluoride Ions in Pure Silica Zeolites with Framework Types Ifr and Sfr; Implications for the Mechanism of Zeolite Synthesis in Fluoride Media. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 8797-8805.
52. Darton, R. J.; Brouwer, D. H.; Fyfe, C. A.; Villaescusa, L. A.; Morris, R. E., Solid-State Nmr Studies of the Fluoride-Containing Zeolite Ssz-44. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 600-603.
53. Shantz, D. F.; Schmedt auf der Günne, J.; Koller, H.; Lobo, R. F., Multiple-Quantum 1h Mas Nmr Studies of Defect Sites in as-Made All-Silica Zsm-12 Zeolite. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 6659-6663.
54. Fodor, D.; Beloqui Redondo, A.; Krumeich, F.; van Bokhoven, J. A., Role of Defects in Pore Formation in Mfi Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 5447-5453.
55. Bordiga, S.; Ugliengo, P.; Damin, A.; Lamberti, C.; Spoto, G.; Zecchina, A.; Spanò, G.; Buzzoni, R.; Dalloro, L.; Rivetti, F., Hydroxyls Nests in Defective Silicalites and Strained Structures Derived Upon Dehydroxylation: Vibrational Properties and Theoretical Modelling. *Topics in Catalysis* **2001**, *15*, 43-52.
56. Dib, E.; Mineva, T.; Veron, E.; Sarou-Kanian, V.; Fayon, F.; Alonso, B., Zsm-5 Zeolite: Complete Al Bond Connectivity and Implications on Structure Formation from Solid-State Nmr and Quantum Chemistry Calculations. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 19-24.
57. Ashbrook, S. E.; McKay, D., Combining Solid-State Nmr Spectroscopy with First-Principles Calculations – a Guide to Nmr Crystallography. *Chemical Communications* **2016**, *52*, 7186-7204.
58. Dawson, D. M.; Moran, R. F.; Ashbrook, S. E., An Nmr Crystallographic Investigation of the Relationships between the Crystal Structure and 29si Isotropic Chemical Shift in Silica Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 15198-15210.
59. Kučera, J.; Nachtigall, P., 27al Nmr Chemical Shifts Do Not Correlate with Average T-O-T Angles: Theoretical Study of Mcm-58 Zeolite. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Čejka, J.; Žilková, N.; Nachtigall, P., Eds. Elsevier: 2005; Vol. 158, pp 917-924.
60. Valerio, G.; Goursot, A.; Vetrivel, R.; Malkina, O.; Malkin, V.; Salahub, D. R., Calculation of 29si and 27al Mas Nmr Chemical Shifts in Zeolite-B Using Density Functional Theory: Correlation with Lattice Structure. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 11426-11431.
61. Di Iorio, J. R.; Gounder, R., Controlling the Isolation and Pairing of Aluminum in Chabazite Zeolites Using Mixtures of Organic and Inorganic Structure-Directing Agents. *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 2236-2247.
62. Holzinger, J.; Nielsen, M.; Beato, P.; Brogaard, R. Y.; Buono, C.; Dybala, M.; Falsig, H.; Skibsted, J.; Svelle, S., Identification of Distinct Framework Aluminum Sites in Zeolite Zsm-23: A Combined Computational and Experimental 27al Nmr Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 7831-7844.

63. Muraoka, K.; Chaikittisilp, W.; Yanaba, Y.; Yoshikawa, T.; Okubo, T., Directing Aluminum Atoms into Energetically Favorable Tetrahedral Sites in a Zeolite Framework by Using Organic Structure-Directing Agents. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 3742-3746.
64. Li, Y.; Yu, M.; Cai, K.; Wang, M.; Lv, J.; Howe, R. F.; Huang, S.; Ma, X., Template-Induced Al Distribution in Mor and Enhanced Activity in Dimethyl Ether Carbonylation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 11374-11381.
65. Zones, S. I.; Harris, T. V., The Constraint Index Test Revisited: Anomalies Based Upon New Zeolite Structure Types. *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *35-36*, 31-46.
66. Ong, L. H.; Dömök, M.; Olindo, R.; van Veen, A. C.; Lercher, J. A., Dealumination of H<sub>2</sub>SM-5 Via Steam-Treatment. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *164*, 9-20.
67. Vjunov, A.; Fulton, J. L.; Huthwelker, T.; Pin, S.; Mei, D.; Schenter, G. K.; Govind, N.; Camaioni, D. M.; Hu, J. Z.; Lercher, J. A., Quantitatively Probing the Al Distribution in Zeolites. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 8296-8306.
68. Hu, J. Z.; Wan, C.; Vjunov, A.; Wang, M.; Zhao, Z.; Hu, M. Y.; Camaioni, D. M.; Lercher, J. A., <sup>27</sup>Al MAS NMR Studies of H<sub>2</sub>SM-5 Zeolite at Low to High Magnetic Fields. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 12849-12854.
69. Dib, E.; Mineva, T.; Gaveau, P.; Véron, E.; Sarou-Kanian, V.; Fayon, F.; Alonso, B., Probing Disorder in Al-ZSM-5 Zeolites by <sup>14</sup>N NMR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 15831-15841.

## **CAPITULO 6.**

### **ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES Al-P EN ZEOLITAS RTH Y MFI CALCINADAS**

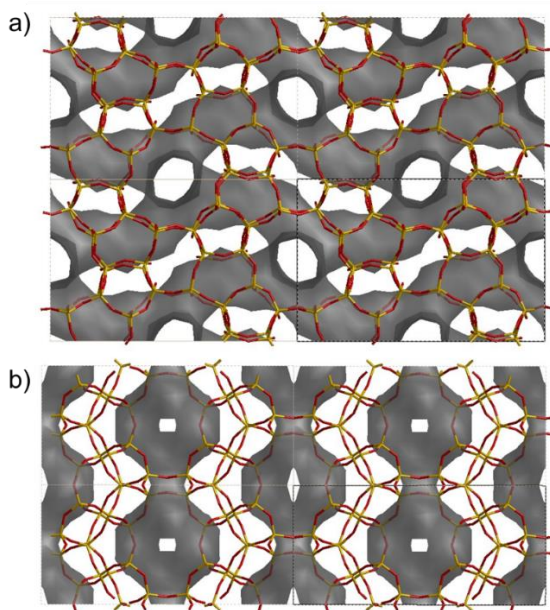




## 6.0 Introducción.

En este capítulo se van a presentar los resultados de la caracterización estructural de una serie de zeolitas tipo aluminosilicato con estructuras tipo RTH y MFI sintetizadas en presencia de ADEs tipo alquilamonio, alquilfosfonio o mezclas de ambos y utilizando la metodología descrita en el **Capítulo 3**. El objetivo del estudio es determinar las interacciones de P con Al en las zeolitas ZSM-5 y RTH calcinadas o tratadas en presencia de vapor de agua sintetizadas en presencia de ADEs tipo alquilfosfonio.

En la **Figura 6. 1** se muestra una representación tridimensional de las estructuras tipo RTH y MFI (descritas en los **Capítulos 4** y **5** respectivamente) resaltando el sistema de canales que poseen cada una de ellas. La estructura tipo MFI presenta dos tipos canales, uno de ellos transcurre a lo largo de dos direcciones del espacio y encuentran interconectados. Por su parte, la zeolita RTH presenta un sistema de canales bidimensional y en la intersección se forman unas cavidades que podría albergar una esfera de 4.1 Å de radio.<sup>1</sup>



**Figura 6. 1.** Representaciones de las zeolitas a) MFI y b) RTH resaltando los canales y cavidades de la estructura.

La mayoría de las aplicaciones industriales en las que se utilizan las zeolitas se basan en sus propiedades como catalizadores debido a la presencia de centros ácidos Brønsted. En la mayoría de procesos se forma agua como subproducto de reacción que junto con las altas temperaturas produce la desaluminización de las zeolitas, lo que conlleva una pérdida de acidez y por tanto la desactivación del catalizador. Lo mismo ocurre en los procesos de regeneración de los catalizadores en unidades FCC que se realizan en presencia de vapor de agua y altas temperaturas.<sup>2-6</sup> Un procedimiento para estabilizar el aluminio de red es la modificación de las zeolitas con P. Cuando la zeolita se calcina o se trata en vapor de agua (condiciones severas), el fósforo se enlaza al aluminio protegiéndolo frente a la desaluminización y estabilizándolo en la red zeolítica.<sup>7-10</sup> El método más habitual para incorporar P en las zeolitas de poro medio o grande es la impregnación. Sin embargo, también es posible incorporar P en el proceso de síntesis de la zeolita al utilizar ADEs tipo fosfonio o fosfaceno lo que es especialmente útil en zeolitas de poro pequeño.<sup>11-17</sup>

Las zeolitas tipo MFI y RTH estudiadas se han sintetizado en el laboratorio acorde al procedimiento de síntesis detallado en el **Capítulo 3** de esta memoria. Los materiales obtenidos se han caracterizado por distintas técnicas como difracción de rayos X, análisis texturales o desorción a temperatura programada de NH<sub>3</sub>, microscopía electrónica de barrido, entre otras y principalmente mediante RMN de sólidos. Los estudios se han desarrollado principalmente en zeolitas de relación Si/Al ≈ 30 y Si/Al ≈ 15 para MFI y RTH respectivamente y sólo en el caso que se utilicen zeolitas de otra relación Si/Al se indicará como un subíndice al final del nombre del material. También se han preparado zeolitas RTH y MFI modificadas con P por el método de impregnación que se reconocerán por el subíndice “imp”.

La zeolita ZSM-5 se ha sintetizado utilizando los cationes TPP y TPA o TEA, y la zeolita con estructura tipo RTH con triisopropilmetilfosfonio (TIPMP) y dietildiisopropilamonio (EPA), utilizando mezclas de cationes en algunos casos para variar la relación P/Al. La nomenclatura de las zeolitas será **P-ZEO** y **N-ZEO** para las zeolitas sintetizadas en presencia del cation orgánico fosforado y nitrogenado respectivamente. Para las muestras sintetizadas con mezclas de ADEs la nomenclatura será **nP-ZEO** donde **n** denota la relación molar P/Al. En el caso de mostrar algún espectro de

RMN de zeolitas MFI sintetizadas con otro ADE, se indicará en el nombre de la muestra.

En este trabajo se han preparado las zeolitas ZSM-5 y RTH utilizando agentes directores de estructura fosforados y se han estudiado las interacciones entre el P y Al tras los tratamientos térmicos por RMN de sólidos.

## 6.1 Interacciones Al-P en zeolitas tipo RTH y MFI sintetizadas con ADEs fosforados y calcinadas.

### 6.1.1 Propiedades estructurales de las zeolitas tipo Al-MFI y Al-RTH originales

La composición química de las zeolitas que se estudian en este apartado se recoge en la **Tabla 6. 1**. Se han preparado zeolitas tipo MFI con una relación Si/Al  $\approx$  30 con diferente contenido de TPP y una zeolita relación Si/Al  $\approx$  60 con TPP. Por otro lado, se han sintetizado seis zeolitas tipo RTH, cinco de ellas con una relación Si/Al  $\approx$  15 y cantidades crecientes de ADE TIPMP y una zeolita de relación Si/Al  $\approx$  30 empleando el catión TIPMP. Además, se han preparado materiales por impregnación con  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  utilizando las zeolitas **N-MFI** y **N-RTH** calcinadas.

**Tabla 6. 1.** Composición química de las zeolitas MFI y RTH.

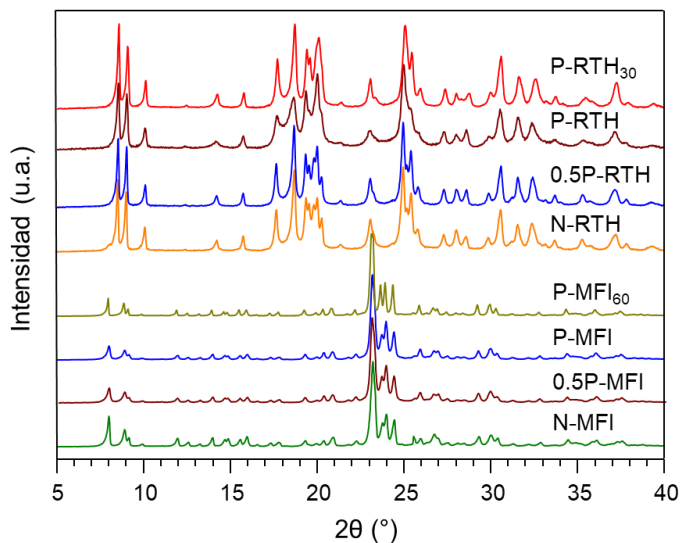
Muestra	Si / Al <sup>1</sup>	ADE <sub>P</sub> / (ADE <sub>P</sub> +ADE <sub>N</sub> ) <sup>1</sup>	P / Al <sup>1</sup>	P / Al <sup>2</sup>
N-MFI	34.9	0.00	0.00	0.00
0.5P-MFI	23.0	0.49	0.50	0.55
0.5P-MFI <sub>imp</sub>	25.0	--	--	0.56
P-MFI	30.1	1.00	1.33	1.31
P-MFI <sub>imp</sub>	25.0	--	--	1.11
P-MFI <sub>60</sub>	67.5	1.00	2.82	1.33
N-RTH	17.0	0.00	0.00	0.00
0.5P-RTH	14.0	0.51	0.50	0.52

0.75P-RTH	13.8	0.79	0.75	0.75
P-RTH	14.8	1.00	1.00	0.99
0.5P-RTH <sub>imp</sub>	14.9	--	--	0.52
P-RTH <sub>30</sub>	27.6	1.00	1.95	1.90

Relaciones molares: <sup>1</sup> Zeolitas *as-made* y <sup>2</sup> zeolitas calcinadas a 700°C.

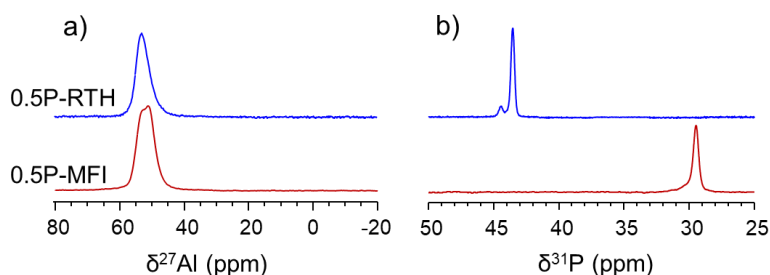
En la **Tabla 6. 1** se incluye el contenido en P, expresado como relación P/Al de las zeolitas calcinadas en aire a 700°C. Como se puede observar, la relación molar P/Al no varía, lo que indica que el P del ADE permanece en el interior del material, mientras que el ADE con N se elimina completamente durante el tratamiento térmico de calcinación. También se ha realizado la calcinación a 550°C y se identificarán con la adición de **\_c** al final del nombre del propio material mientras que las calcinadas a 700°C se identificarán con **\_C**.

La **Figura 6. 2** muestra los difractogramas de las zeolitas RTH y MFI originales y sintetizadas con los ADE de P, N o mezclas de ambos; todos ellos son típicos de las estructuras RTH y ZSM-5, sin evidencias de material amorfo. Estos resultados confirman que se pueden sintetizar las zeolitas RTH y ZSM-5 tipo aluminosilicato mezclando ADEs (*dual-template technique*).



**Figura 6. 2.** Difractogramas de Rayos X de las zeolitas MFI y RTH sintetizadas.

En la **Figura 6. 3** se muestran los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$  de las zeolitas **0.5P-RTH** y **0.5P-MFI** de relación  $\text{Si}/\text{Al} \approx 15$  y  $30$  respectivamente. Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  consisten en una única señal a  $\delta^{27}\text{Al} \approx 54$  ppm debida a Al tetraédrico en la red de la zeolita y los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  dan una señal principal a  $\delta^{31}\text{P} \approx 30$  y  $\delta^{31}\text{P} \approx 42$  ppm atribuidas al  $^{31}\text{P}$  en coordinación tetraédrica en los ADEs TPP y TIPMP en las zeolitas MFI y RTH respectivamente. Tanto los espectros de Al como los de P son muy similares para todas las zeolitas sintetizadas con diferentes relaciones P/Al.

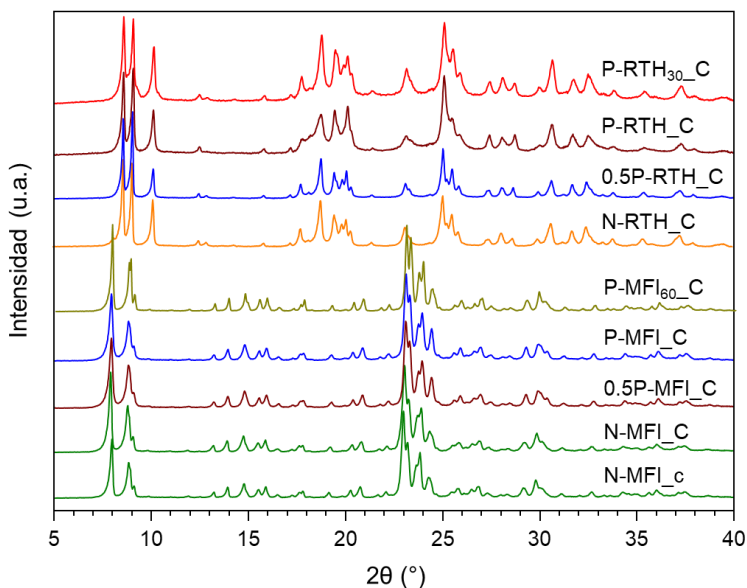


**Figura 6. 3.** Espectros de RMN de a)  $^{27}\text{Al}$  y b)  $^{31}\text{P}$  de las zeolitas 0.5P-RTH y 0.5P-MFI originales.

### 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

#### 6.1.2.1 Especies de P y Al en las zeolitas RTH y MFI calcinadas

En la **Figura 6. 4** se muestran los difractogramas de las zeolitas RTH y MFI calcinadas a  $700^\circ\text{C}$  y de la zeolita **N-MFI\_c**, calcinada a  $550^\circ\text{C}$ , que indican que las zeolitas mantienen su estructura cristalina después de la calcinación ( $550$  y  $700^\circ\text{C}$ ). Los picos de difracción aparecen en las mismas posiciones con ligeras diferencias en cuanto a intensidades relativas de los de las zeolitas MFI (especialmente los que aparecen a bajo ángulo) por el hecho de eliminar parte del ADE del interior del material.

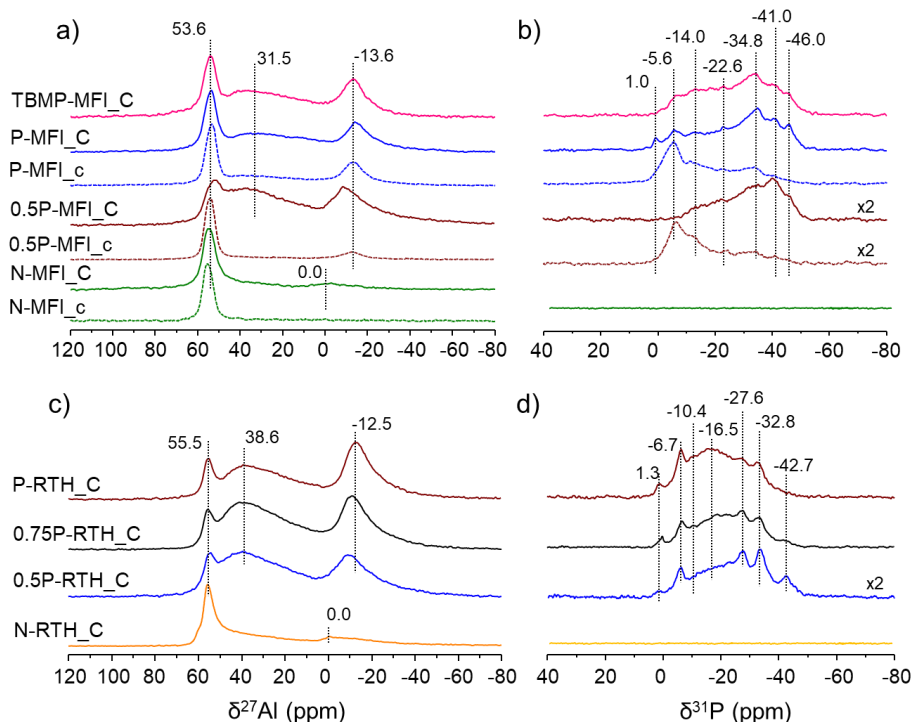


**Figura 6. 4.** Patrones de difracción de las zeolitas RTH y MFI calcinadas.

En la **Figura 6. 5** se muestran los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$  de las zeolitas ZSM-5 y RTH calcinadas con distintos contenidos en P y también el de la muestra **TBMP-MFI\_C**. La comparación con los espectros de la **Figura 6. 3** (zeolitas originales) muestra cambios muy importantes de los entornos de Al y P en los materiales.

Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita **N-MFI**, sintetizada con TEA y calcinada a 550 y 700°C, **Figura 6. 5a**, muestran una señal principal a  $\delta^{27}\text{Al} \approx 54.0$  ppm de  $\text{Al}_4$  en la estructura zeolítica y el espectro de la zeolita **N-MFI\_C** contiene una señal débil a  $\delta^{27}\text{Al} = 0.0$  ppm de especies EFAL ( $\text{Al}_6$ ). En las zeolitas sintetizadas con ADEs de P (P/Al = 0.5 y 1) se identifica la señal del  $\text{Al}_4$  y la señal de  $\text{Al}_6$  ( $\delta^{27}\text{Al} \approx -13.0$  ppm) que aparece desplazada respecto de la muestra que no contiene P. Adicionalmente y con una mayor intensidad relativa al calcar a mayor temperatura aparece una nueva banda a  $\delta^{27}\text{Al} \approx 31.0$  ppm atribuida a especies tetraédrico-distorsionadas ( $\text{Al}_{4d}$ ) o pentaédricas ( $\text{Al}_5$ ) que requiere de los experimentos de RMN tipo MQ-MAS para poder concluir su naturaleza. Independientemente de la relación P/Al se observa la formación de las especies  $\text{Al}_{4d/5}$  o  $\text{Al}_6$  pero la intensidad relativa de estas aumenta con la temperatura de calcinación, siendo el efecto más acusado en la zeolita **0.5P-MFI**. El espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita **TMBP-MFI\_C**,

sintetizada con TBMP (P/Al  $\approx$  1, calcinación a 700°C) es muy similar al de la zeolita **P-MFI\_C**, lo que indica que la naturaleza del ADE no influye en las especies de Al formadas tras la calcinación. La **Figura 6. 5c** recoge los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas RTH sintetizadas con diferentes relaciones P/Al y calcinadas a 700°C, donde se identifican las mismas señales ya descritas para la zeolita MFI. Cabe destacar que las intensidades relativas de las señales a  $\delta^{27}\text{Al} = 38.6$  y  $\delta^{27}\text{Al} = -12.5$  ppm de las zeolitas que contienen P son mayores que en la zeolita MFI. Por tanto, cuando se calcinan zeolitas con diferente topología, en este caso RTH o ZSM-5, que contienen ADEs fosforados, se observan tres señales de Al: tetraédrico, tetraédrico distorsionado y/o pentaédrico y octaédrico.<sup>9,18</sup>



**Figura 6. 5.** Espectros de RMN de a)  $^{27}\text{Al}$  y b)  $^{31}\text{P}$  de las zeolitas MFI calcinadas a dos temperaturas diferentes: 700 °C (línea continua, \_C) y 550 °C (línea discontinua, \_c); c)  $^{27}\text{Al}$  y d)  $^{31}\text{P}$  de las zeolitas RTH calcinadas a 700°C.

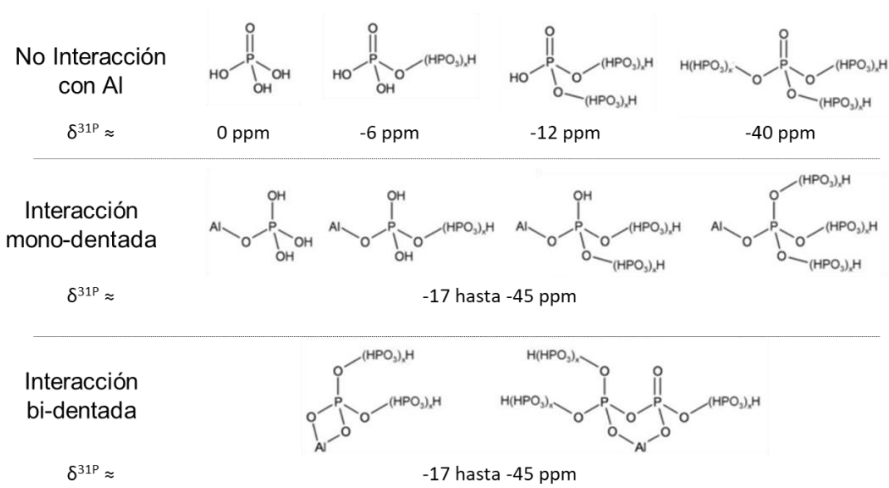
Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de las zeolitas **0.5P-MFI** y **P-MFI** calcinadas son el resultado del solapamiento de al menos seis señales entre  $\delta^{31}\text{P} \approx 2$  ppm y  $\delta^{31}\text{P} \approx -50$  ppm, que se atribuyen a especies

monoméricas o poliméricas derivadas del ácido fosfórico y que pueden estar enlazadas al Al de la zeolita.<sup>10, 18-23</sup> A la vista de los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de las zeolitas ZSM-5, mostrados en la **Figura 6. 5b**, la forma del espectro depende de la temperatura de calcinación y no de la relación P/Al. Los espectros de las zeolitas calcinadas a 550°C, presentan el máximo de intensidad a  $\delta^{31}\text{P} \approx -6$  ppm y se observan señales adicionales a  $\delta^{31}\text{P} = -14.0, -23.0, -35.0, -41.0$  y  $-46.0$  ppm y en las calcinadas a 700°C se observan las mismas señales pero las de mayor intensidad aparecen a  $\delta^{31}\text{P} < -14.0$  y además una señal adicional a  $\delta^{31}\text{P} = 1.0$  ppm. Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de las zeolitas RTH calcinadas a 700°C son similares entre sí y a los de la zeolita MFI, observándose señales de RMN de  $^{31}\text{P}$  (**Figura 6. 5d**) a  $\delta^{31}\text{P} = 1.3, -6.7, -10.4, -16.5, -27.6, -32.8$  y  $-42.7$  ppm.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  son similares a los publicados en bibliografía para zeolitas de poro medio (MFI) calcinadas o tratadas con vapor de agua pero preparadas por impregnación y con mayores contenidos de P (% $\text{P}_2\text{O}_5$  entre 2 – 15%).<sup>8-10</sup> Existen varios estudios que tratan de esclarecer las especies de  $^{31}\text{P}$  que se forman en el interior de las zeolitas, aunque todavía no existe una asignación clara de las mismas.<sup>9-10, 18</sup> De acuerdo con los datos bibliográficos, las señales que aparecen en los RMN de  $^{31}\text{P}$  se asignan a las especies que se muestran en la **Figura 6. 6**.<sup>10</sup>

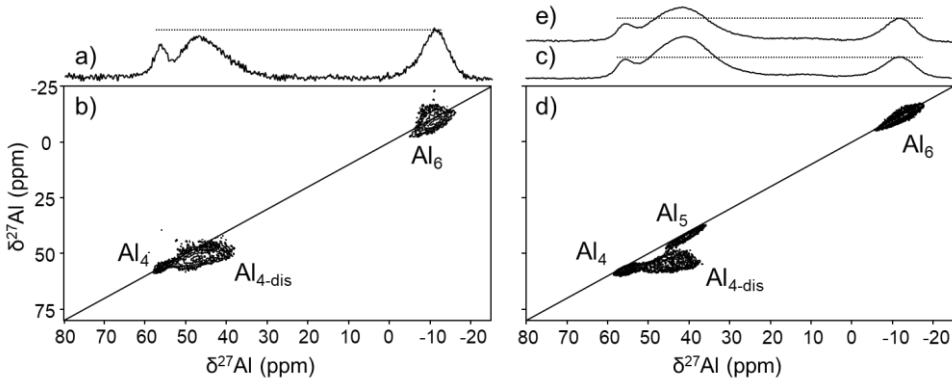
A grandes rasgos y como se ve en la **Figura 6. 6**, el fósforo puede estar en forma de fosfatos (pirofosfatos, fosfatos de cadena corta o incluso ramificados) en los poros e intersecciones de los canales de la zeolita, coordinados o no al Al de red de la zeolita. Las señales de RMN de  $^{31}\text{P}$  se van desplazando a campo alto a medida que aumenta la polimerización de las especies. Cabe destacar que en la zona que va desde  $\delta^{31}\text{P} \approx -17$  hasta  $\delta^{31}\text{P} \approx -45$  ppm coexisten especies enlazadas a Al (grupos fosfatos o fosfatos sustituidos) y entornos de P no enlazado di- o tri-sustituidos, lo que complica la asignación de las especies de  $^{31}\text{P}$ .





**Figura 6. 6.** Especies de fósforo en zeolitas calcinadas propuestas en literatura.<sup>10</sup> (la especie que sustituye a los átomos de P es H(HPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>)

Para determinar las diferentes especies de <sup>27</sup>Al de las zeolitas calcinadas, se registraron los espectros de RMN de <sup>27</sup>Al y MQ-MAS de la muestra **P-RTH\_C**, hidratada y deshidratada (**P-RTH\_C<sub>d</sub>**) en estufa a 120°C durante toda la noche (**Figura 6. 7**) en el espectrómetro de 850 MHz ya que las interacciones cuadrupolares del núcleo de <sup>27</sup>Al se minimizan a campos altos. El espectro de RMN de <sup>27</sup>Al representado en la **Figura 6. 7a** muestra las tres señales descritas anteriormente (**Figura 6. 5c**, zeolita **P-RTH\_C**: Al<sub>4</sub>, Al<sub>4d</sub>/Al<sub>5</sub> y Al<sub>6</sub>) y en la **Figura 6. 7b** se muestra el espectro de <sup>27</sup>Al MQ-MAS donde se identifican tres señales que aparecen a  $\delta_{iso}^{27Al} = 55.5$  ppm (Al<sub>4</sub>) y  $\delta_{iso}^{27Al} = -9.0$  y  $-12.1$  ppm (Al<sub>6</sub>). Las señales que aparecen a  $\delta_{iso}^{27Al} = 50.4$  y  $47.5$  ppm con valores de  $P_Q \approx 5$  MHz se atribuyen a especies de Al en coordinación tetraédrica distorsionada (Al<sub>4d</sub>).<sup>9, 21-23</sup> Las características,  $\delta_{iso}^{27Al}$  y el producto cuadrupolar ( $P_Q$ ), de las señales de los espectros mostrados en la **Figura 6. 7b,d** se han calculado como se ha indicado en el **Capítulo 3** y se resumen en la **Tabla 6. 2**.



**Figura 6. 7.** Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita P-RTH\_C: a)  $^{27}\text{Al}$  1D y b)  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS. Espectros RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita P-RTH\_CD (deshidratada: 10h - 120°C): c)  $^{27}\text{Al}$  1D, d)  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS y e) espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  dos días después de haber deshidratado la zeolita, manteniéndola en el rotor. La línea discontinúa marca el máximo del  $\text{Al}_6$  del espectro.

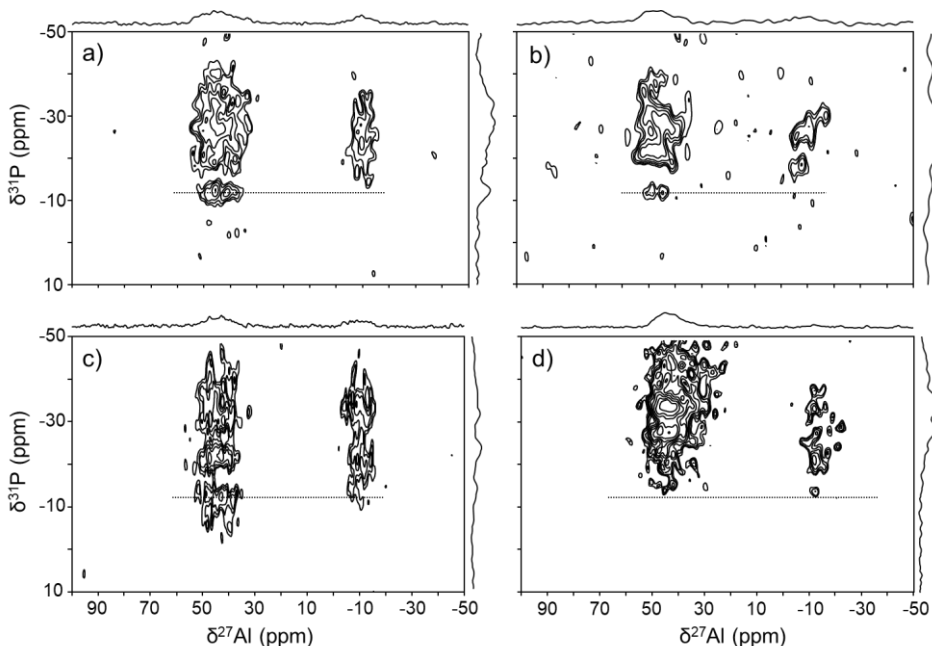
**Tabla 6. 2.** Parámetros de RMN ( $\delta_{\text{iso}}$  y  $P_Q$ ) extraídos de los experimentos MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$ .

Muestra	Especie $^{27}\text{Al}$	$\delta^{27}\text{Al}$ (ppm)			$P_Q$ (MHz)
		$\delta_{F1}$	$\delta_{F2}$	$\delta_{\text{iso}}$	
P-RTH_C	$\text{Al}_4$	55.8	55.3	55.5	1.6
	$\text{Al}_{4d}$	53.4	48.7	50.4	4.9
	$\text{Al}_{4d}$	50.3	45.9	47.5	4.7
	$\text{Al}_6$	-8.6	-9.3	-9.0	1.8
	$\text{Al}_6$	-11.8	-12.2	-12.1	1.4
	--				
P-RTH_CD	$\text{Al}_4$	57.1	56.0	56.4	2.4
	$\text{Al}_{4d}$	54.3	44.9	48.4	7.0
	$\text{Al}_5$	41.6	40.0	40.6	2.9
	$\text{Al}_6$	-11.4	-12.0	-11.8	1.8
	$\text{Al}_6$	-12.8	-13.6	-13.3	2.0

La comparación de los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la **Figura 6. 7a** y **Figura 6. 7c** muestra que la deshidratación de la zeolita (**P-RTH\_C<sub>D</sub>**) produce una disminución significativa de la señal de  $\text{Al}_6$  en favor de una nueva banda que aparece a  $\delta^{27}\text{Al} \approx 41$  ppm, desplazada respecto de la señal correspondiente a  $\text{Al}_{4d}$  en la muestra hidratada. Además, la integración competa de ambos espectros reflejó la existencia de un 5% de Al invisible tras la deshidratación lo que justifica la disminución de intensidad de la señal de  $\text{Al}_4$ . El espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS de la muestra **P-RTH\_C<sub>D</sub>** muestra una nueva señal elongada sobre la diagonal a  $\delta_{\text{iso}}^{27}\text{Al} = 40.6$  ppm y  $P_Q \approx 3$  MHz que se asigna al entorno tipo  $\text{Al}_5$ . El análisis de los espectros de MQ-MAS permite obtener el  $P_Q$  y los desplazamientos isotropos como se muestran en **Tabla 6. 2** observándose que los valores de  $P_Q$  son mayores en la muestra deshidratada. Adicionalmente, se muestra el espectro de la zeolita rehidratada (**Figura 6. 7e**) manteniendo la muestra dentro del rotor, observándose como la intensidad de la señal de  $\text{Al}_6$  aumenta ligeramente mientras que disminuye la señal debida a  $\text{Al}_{4d/5}$ , lo que indica que la zeolita se ha hidratado parcialmente.

Por tanto, el proceso de hidratación/deshidratación aumenta/disminuye reversiblemente las señales de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas **P-RTH**, lo que indica que las especies octaédricas contienen, al menos una molécula de agua en su esfera de coordinación. Los resultados indican que para la observación de especies de  $\text{Al}_5$  en P-zeolitas calcinadas es necesaria la eliminación de agua de la esfera de coordinación de las especies de  $\text{Al}_6$ .

Para determinar las interacciones y la proximidad entre los átomos de Al y P se realizaron experimentos de RMN tipo *Heteronuclear Multiple Quantum Correlation*  $^{31}\text{P}$ - $^{27}\text{Al}$ , se muestran en la **Figura 6. 8**. Si se aplica una secuencia basada en interacciones dipolares (D-HMQC) o a través de acoplamiento escalar (J-HMQC) se puede obtener información acerca de la proximidad espacial de los núcleos o si están directamente enlazados respectivamente.<sup>24-26</sup> Dichos experimentos se realizaron en el espectrómetro de 750 MHz.

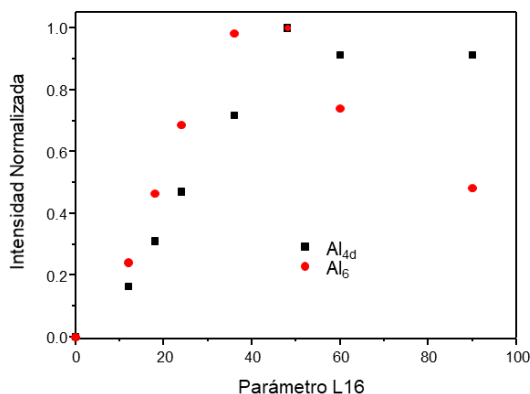


**Figura 6. 8.** Experimentos de RMN HMQC  $^{31}\text{P}$ - $^{27}\text{Al}$ , espectrómetro de 750 MHz, de las zeolitas: D-HMQC a) P-RTH\_C, b) P-MFI\_C y c) 0.75P-RTH\_C; d) J-HMQC de la zeolita 0.75P-RTH\_C.

En la **Figura 6. 8a,b,c** se muestran los espectros D-HMQC (basada en interacciones dipolares) de las zeolitas **P-RTH\_C**, **P-MFI\_C** y **0.75P-RTH\_C** respectivamente. En ellos se observan tres grupos de señales: 1)  $\delta^{27}\text{Al}$ - $^{31}\text{P}$  = (45.0, -25.0) ppm y 2)  $\delta^{27}\text{Al}$ - $^{31}\text{P}$  = (-12.0, -25.0) ppm que correlacionan el  $\text{Al}_{4d}$  y  $\text{Al}_6$ , respectivamente, con las especies de  $^{31}\text{P}$  que aparecen en el rango de  $\delta^{31}\text{P}$  = -18.0 y  $\delta^{31}\text{P}$  = -45.0 ppm; y 3) una señal a  $\delta^{27}\text{Al}$ - $^{31}\text{P}$  = (45.0, -12.0) ppm que prueba que las especies de  $^{31}\text{P}$  que aparecen a  $\delta^{31}\text{P}$  = -12.0 ppm están próximas espacialmente a las especies de  $\text{Al}_{4d}$ . En resumen y a la vista de estos resultados se puede concluir que, las especies de  $^{31}\text{P}$  que aparecen entre  $\delta^{31}\text{P}$  = -18.0 y  $\delta^{31}\text{P}$  = -45.0 ppm están próximas espacialmente a  $\text{Al}_{4d}$  y  $\text{Al}_6$ , y las que aparecen a  $\delta^{31}\text{P}$   $\approx$  -12 ppm se localizan próximas exclusivamente al  $\text{Al}_{4d}$ . Las especies que poseen un  $\delta^{31}\text{P}$  > -12 ppm no se encuentran próximas a aluminio y el  $\text{Al}_4$  no posee especies de fósforo próximas.

Con objeto de obtener más información sobre la proximidad de los átomos Al-P, se han registrados espectros de RMN tipo D-HMQC variando el *recoupling time* (*loop counter*, parámetro L16). En la **Figura 6. 9** se

representa la variación de la intensidad normalizada de las señales de  $Al_{4d}$  y  $Al_6$  de la muestra **0.75P-RTH\_C** frente al parámetro L16 (directamente proporcional al *recoupling time*). La intensidad máxima en la curva de  $Al_6$  se obtiene a menores valores de L16 ( $\tau_{rec} = 1.8$  ms, L16 = 36) mientras que para la especie  $Al_{4d}$  se necesitan tiempos de reacoplamiento ( $\tau_{rec} = 2.4$  ms, L16 = 48) más largos. Este resultado indica que los átomos de P están más próximos a las especies de  $Al_6$ .<sup>10</sup>

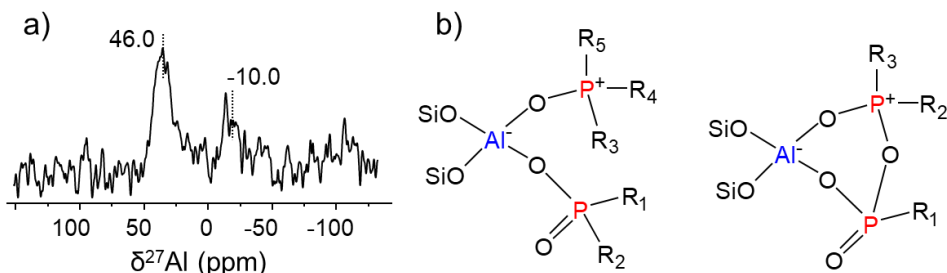


**Figura 6. 9.** Variación de la intensidad de las señales de  $Al_{4d}$  y  $Al_6$  frente al *recoupling time* (*loop counter*, L16) de la zeolita **0.75P-RTH\_C**.

Con objeto de determinar si existen especies de P enlazadas a Al se registró el espectro de RMN *J*-HMQC (basado en interacciones escalares,  $\tau_{rec} = 8$  ms, L16 = 160) para la zeolita **0.75P-RTH\_C**. El espectro muestra dos grupos de señales, una muy intensa a  $\delta^{27}Al\text{-}^{31}P = (45.0, -30.0)$  ppm y otra más débil a  $\delta^{27}Al\text{-}^{31}P = (-12.0, -30.0)$  ppm, la diferencia de intensidades relativas se debe a que la secuencia se optimizó para la señal a  $\delta^{27}Al\text{-}^{31}P = (45.0, -30.0)$  ppm. La observación de estas señales prueba que las especies de P que están enlazadas a  $Al_4$  y  $Al_6$  son las que aparecen entre  $\delta^{31}P = -18$  y  $-45$  ppm, mientras que las especies de fósforo que aparecen a  $\delta^{31}P = -12$  ppm están próximas pero no enlazadas a  $Al_{4d}$ .

En la **Figura 6. 10** se muestra el espectro de RMN  $^{31}P\text{-}^{27}Al$  *Heteronuclear Triple Quantum Correlation* (HTQC,  $\tau_{rec} = 10$  ms, L16 = 200) a través de enlace registrado en el espectrómetro de 750 MHz para la zeolita **0.75P-RTH\_C**. La observación de señales con esta secuencia requiere que existan tres átomos de Al y P enlazados a través de átomos de oxígeno. Según la regla de Lowenstein no existen enlaces Al-O-Al por lo

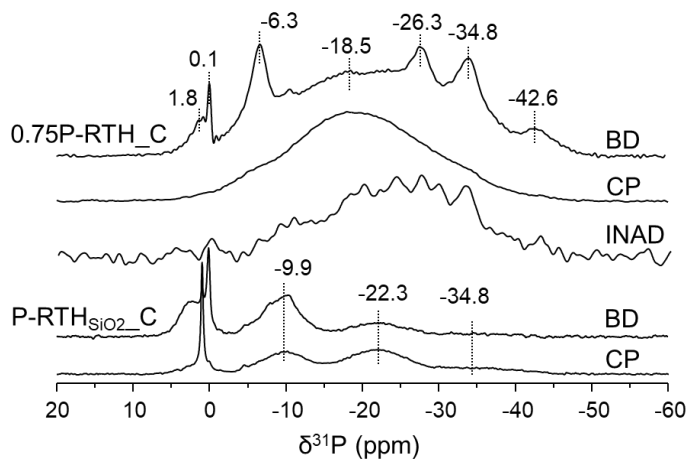
que la señales serán debidas a especies tipo 2P-Al, es decir, dos átomos de P enlazados con el Al.



**Figura 6. 10.** a) Experimento de RMN <sup>31</sup>P-<sup>27</sup>Al J-HTQC de la zeolita 0.75P-RTH\_C. b) Tipos de coordinaciones del P a un átomo de Al que pueden resultar en la señal de *Triple Quantum*. R<sub>1,2,3,4,5</sub> pueden ser especies tipo -OH u -O(HPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>H, es decir, fosfatos poliméricos.

En el espectro de la **Figura 6. 10a** se observan dos señales de <sup>27</sup>Al a δ<sup>27</sup>Al = 46.0 y δ<sup>27</sup>Al = -10.0 ppm de Al<sub>4d</sub> y Al<sub>6</sub> respectivamente, lo que indica que estas especies de aluminio están coordinadas a dos átomos de <sup>31</sup>P. La relación señal ruido del espectro es realmente baja (tiempo de adquisición: 38 horas - 273.000 *scans*), lo que indica que estas especies de Al di-coordinadas a P son minoritarias. Las posibles especies que pueden dar señales en el espectro de J-HTQC están representadas en la **Figura 6. 10b** (el Al se ha representado tetraédrico pero también podría ser octaédrico).

En la **Figura 6. 11** se muestran los espectros de RMN de <sup>31</sup>P registrados con desacoplamiento de <sup>1</sup>H (hpdec/BD) y en condiciones CP de las zeolitas **0.75P-RTH\_C** y **P-RTH<sub>SiO2\_C</sub>**, así como el espectro *INADEQUATE* (*INAD*) de la zeolita **0.75P-RTH\_C**. El espectro tipo *INADEQUATE* aporta información acerca de átomos de <sup>31</sup>P que están enlazados a otros átomos de P, es decir, especies P-O-P.<sup>27</sup>



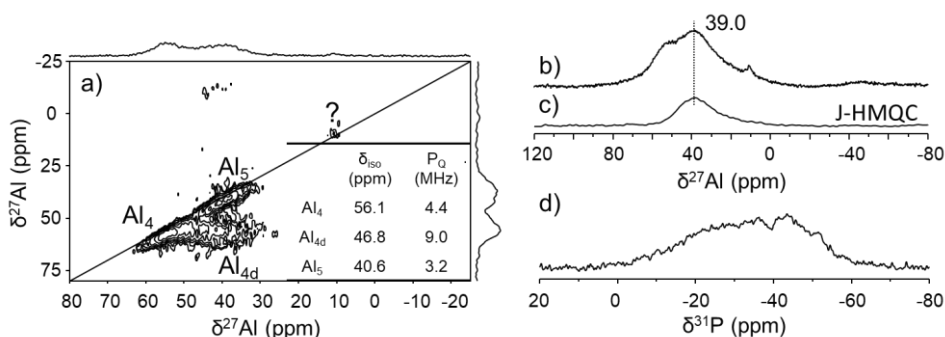
**Figura 6. 11.** Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  en diferentes condiciones de medida para las zeolitas 0.75P-RTH\_C (BD, CP e INAD) y P-RTH $_{\text{SiO}_2}$ \_C (BD y CP).

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  en condiciones BD para la zeolita **P-RTH $_{\text{SiO}_2}$ \_C** muestra diferentes señales a  $\delta^{31}\text{P} = 3.0$ ,  $\delta^{31}\text{P} = 0.3$ ,  $\delta^{31}\text{P} = 0.1$ ,  $\delta^{31}\text{P} = -8.0$ ,  $\delta^{31}\text{P} = -22.0$  y  $\delta^{31}\text{P} = -35.0$  ppm atribuidas a especies de fósforo con diferentes grados de polimerización en las cavidades de la zeolita. Las señales a  $\delta^{31}\text{P} = 0.3$  y  $\delta^{31}\text{P} = 0.1$  ppm se atribuyen a fosfatos monoméricos ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ); y las tres señales a  $\delta^{31}\text{P} = -8.0$ ,  $\delta^{31}\text{P} = -22.0$  y  $\delta^{31}\text{P} = -35.0$  ppm debidas a átomos de P que están mono-, di- o tri-sustituídos (ver ‘no interacción con Al’ en la **Figura 6. 6**).<sup>10</sup> Cabe destacar que el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la zeolita **P-RTH $_{\text{SiO}_2}$ \_C** está dominado por señales a campo bajo de especies monoméricas y diméricas de fósforo. El espectro de CP muestra que principalmente la señales a  $\delta^{31}\text{P} \approx -10$ ,  $\delta^{31}\text{P} \approx -22$  ppm son las que contienen  $^1\text{H}$  próximos. Hay que destacar que las señales de fosfatos monoméricos a  $\delta^{31}\text{P} > -10$  ppm no aumentan su intensidad en el espectro de CP, lo que sugiere que son especies altamente móviles. Sin embargo, sí que hay grupos  $\text{H}_3\text{PO}_4$  que son menos móviles y su señal ( $\delta^{31}\text{P} = 0.3$  ppm) se ve magnificada en el espectro de polarización cruzada.

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  (BD/hpdec) de la zeolita **0.75P-RTH\_C** consta de 6 – 7 señales que corresponden a los diferentes entornos de  $^{31}\text{P}$  previamente descritos en la **Figura 6. 5** y con la asignación de las señales según bibliografía que se describen en la **Figura 6. 6**. El espectro de polarización cruzada de la zeolita **0.75P-RTH\_C** muestra una banda ancha centrada a  $\delta^{31}\text{P} \approx -20$  ppm indicando que sólo los entornos de P que

aparecen en dicha región poseen átomos de H próximos. Por último, el espectro de RMN tipo *INADEQUATE* de  $^{31}\text{P}$  de la zeolita **0.75P-RTH\_C** muestra una banda ancha en el rango de  $\delta^{31}\text{P} = -5.0$  a  $\delta^{31}\text{P} = -45.0$  ppm asociada a especies tipo P-O-P.

Los espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS,  $^{31}\text{P}$ , y  $^{31}\text{P}$ - $^{27}\text{Al}$  J-HMQC de la zeolita **0.75P-RTH\_C** deshidratada a  $400^\circ\text{C}$  durante 12 horas y vacío ( $1 \cdot 10^{-6}$  hPa) se muestran en la **Figura 6. 12**. Los experimentos de RMN que involucran el átomo de  $^{31}\text{P}$  se realizaron en un espectrómetro de 750 MHz mientras que los experimentos de  $^{27}\text{Al}$  se realizaron en el 850 MHz. La muestra se nombrará como **0.75P-RTH\_C<sub>D</sub>**.



**Figura 6. 12.** Espectros de RMN de la zeolita de la zeolita **0.75P-RTH\_C<sub>D</sub>** (deshidratada): a)  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS (con los parámetros  $\delta_{\text{iso}}$  y  $P_Q$ ), b)  $^{27}\text{Al}$ , c)  $^{31}\text{P}$  -  $^{27}\text{Al}$  J-HMQC y c)  $^{31}\text{P}$ .

El espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita **0.75P-RTH\_C<sub>D</sub>** mostrado en la **Figura 6. 12b** es completamente diferente al del material calcinado hidratado (**Figura 6. 5**), observándose señales a  $\delta^{27}\text{Al} = 53.0$ ,  $\delta^{27}\text{Al} = 39.0$  ppm que se atribuyen a  $\text{Al}_4$  tetraédrico y  $\text{Al}_{4d}/\text{Al}_5$  respectivamente y una señal débil adicional a  $\delta^{27}\text{Al} = 10.9$  ppm que no se ha descrito en bibliografía y sólo se observa en presencia de P. Cabe destacar la ausencia de la señal de  $\text{Al}_6$  que estaba presente en el espectro de la zeolita hidratada (ver espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita **0.75P-RTH\_C** en la **Figura 6. 5**). El experimento MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  en la **Figura 6. 12a** confirma que la señal a  $\delta^{27}\text{Al} = 39.0$  ppm contiene las señales de  $\text{Al}_{4d}$  y  $\text{Al}_5$ . El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ - $^{27}\text{Al}$  J-HMQC en 1D, **Figura 6. 12c**, muestra una única señal a  $\delta^{27}\text{Al} = 39.5$  ppm que indica que las especies de  $\text{Al}_{4d}$  y  $\text{Al}_5$  están enlazadas a  $^{31}\text{P}$ . El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la muestra

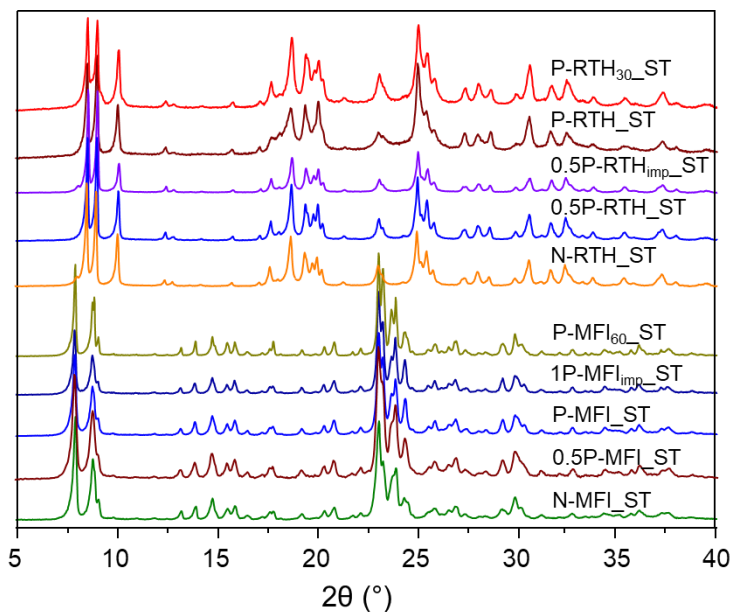


deshidratada presenta señales más anchas y un espectro menos resuelto con señales entre  $\delta^{31}\text{P} = 0.0$  a  $-50.0$  ppm.

En resumen, una zeolita con P y calcinada presenta tres especies de Al:  $\text{Al}_4$ ,  $\text{Al}_{4d}$  y  $\text{Al}_6$ , las dos últimas enlazadas a especies de P. Cuando se deshidrata la zeolita aparece la señal de  $\text{Al}_5$ , en detrimento de la especie de  $\text{Al}_6$ , que también está enlazada a especies de P. Las especies de  $\text{Al}_{4d}$  y  $\text{Al}_6$  están enlazadas a átomos de P y también lo están las especies de  $\text{Al}_5$  (que se forman a partir de  $\text{Al}_6$ ). El experimento HTQC indica que las especies  $\text{Al}_{4d}$  y  $\text{Al}_6$  pueden estar coordinadas a dos átomos de  $^{31}\text{P}$  enlazados a través de los oxígenos. Adicionalmente, el espectro INADEQUATE de  $^{31}\text{P}$  permite concluir que las señales de las especies poliméricas de P aparecen a desplazamientos químicos de  $^{31}\text{P}$  más negativos ( $\delta^{31}\text{P} < -10$  ppm).

#### 6.1.2.2 Especies de P y Al en las zeolitas RTH y MFI tratadas con vapor de agua

Con objeto de estudiar la estabilidad hidrotérmica de los materiales, las zeolitas MFI y RTH calcinadas a  $700^\circ\text{C}$  (o  $550^\circ\text{C}$ ) se calcinaron con vapor de agua a  $750^\circ\text{C}$  durante 3 horas. Con fines comparativos, se estudiaron también zeolitas modificadas con P y preparadas por impregnación (recogidas en la **Tabla 6. 3**) sometiéndolas al mismo tratamiento. Las muestras se identificarán añadiendo **\_ST** al final del nombre y las impregnadas se reconocerán por **imp**. En la **Figura 6. 13** se muestran los difractogramas de las zeolitas tratadas hidrotérmicamente que son idénticos a los de las zeolitas calcinadas (ver **Figura 6. 4**), lo que indica que se conserva la estructura zeolítica de todas las muestras.



**Figura 6. 13.** Difractogramas de las diferentes zeolitas MFI y RTH sometidas a tratamiento de vapor de agua a 750 °C tras la calcinación previa a 700 °C.

La **Tabla 6. 3** recoge la composición química de las zeolitas MFI y RTH tratadas con vapor de agua a altas temperaturas.

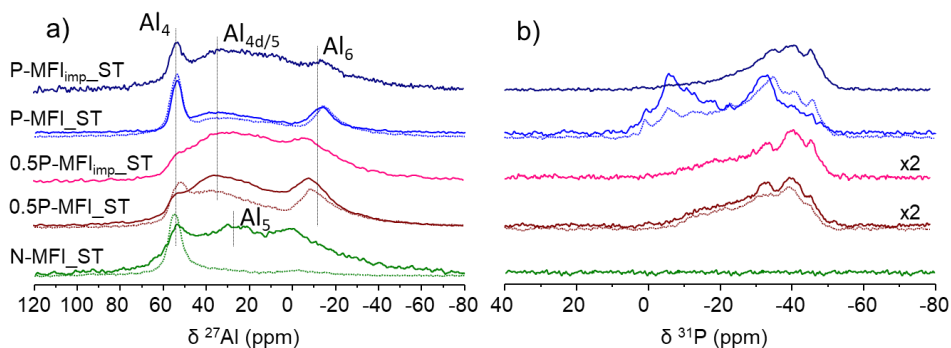
**Tabla 6. 3.** Composición química de las zeolitas RTH y MFI sometidas al tratamiento con vapor de agua a 750 °C.

Muestra	Si / Al <sup>1</sup>	P / Al <sup>1</sup>	Muestra	Si / Al <sup>1</sup>	P / Al <sup>1</sup>
N-MFI_ST	33.3	0.00	N-RTH_ST	17.1	0.00
0.5P-MFI_ST	24.3	0.51	0.5P-RTH_ST	16.0	0.51
0.5P-MFI_imp_ST	25.4	0.51	0.5P-RTH_imp_ST	17.0	0.31
P-MFI_ST	32.4	1.04	P-RTH_ST	14.1	0.96
P-MFI_imp_ST	25.1	0.99	P-RTH <sub>30</sub> _ST	31.0	1.88
P-MFI <sub>60</sub> _ST	63.4	1.12			

<sup>1</sup>Relaciones molares.

La relación Si/Al permanece invariable tras el tratamiento con vapor de agua y la relación P/Al disminuye ligeramente en algunas muestras, un 10% como máximo.

En la **Figura 6. 14** están representados los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  y de  $^{31}\text{P}$  de las zeolitas MFI tratadas con vapor de agua a  $750^\circ\text{C}$  y dos zeolitas preparadas por impregnación con  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (**0.5P-MFI<sub>imp</sub>\_ST** y **P-MFI<sub>imp</sub>\_ST**).



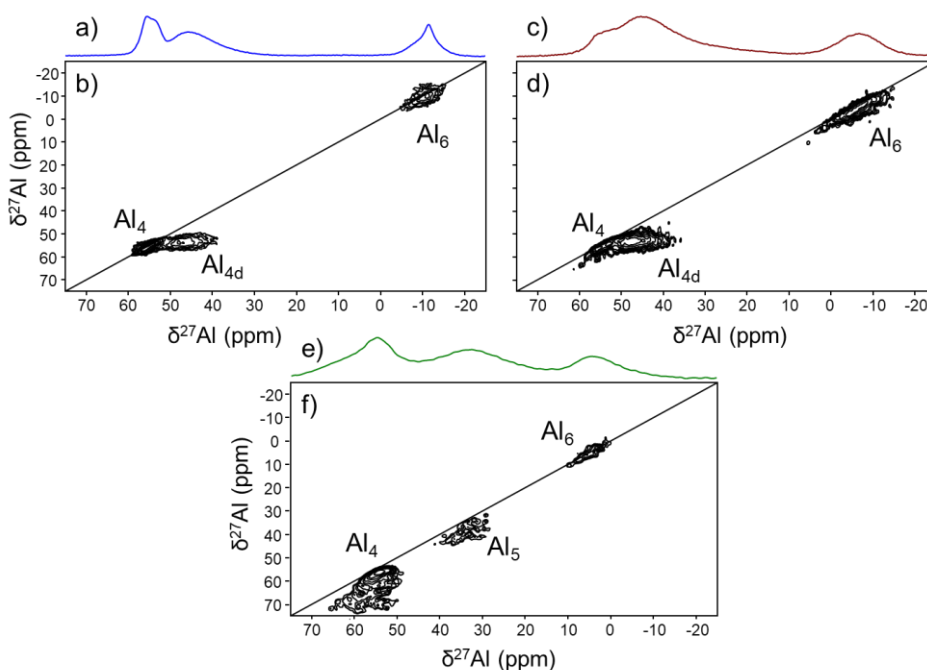
**Figura 6. 14.** Espectros de RMN de a)  $^{27}\text{Al}$  y b)  $^{31}\text{P}$  de las zeolitas tratadas con vapor de agua a  $750^\circ\text{C}$ . Los espectros en línea discontinua representan los espectros de las mismas zeolitas calcinadas a  $700^\circ\text{C}$ .

El espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita **N-MFI<sub>ST</sub>**, cambia significativamente respecto de la muestra calcinada, presentando la señal del  $\text{Al}_4$  ( $\delta^{27}\text{Al} = 54.0$  ppm) y otras dos a  $\delta^{27}\text{Al} = 25.3$  y  $\delta^{27}\text{Al} = 0.0$  ppm correspondientes a  $\text{Al}_5$  y  $\text{Al}_6$  extrarred respectivamente. Este resultado indica que el tratamiento con vapor de agua produce la desaluminización de la zeolita. Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras con fósforo y sometidas al tratamiento con vapor de agua son muy similares, con ligeras variaciones en las intensidades relativas, a los de las zeolitas calcinadas y a los de las preparadas por impregnación y tratadas con vapor de agua. Sólo hay que destacar que la intensidad relativa de  $\text{Al}_4$ , en las muestras con relación  $\text{P}/\text{Al}=1$ , es significativamente menor en la zeolita preparada por impregnación.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ , **Figura 6. 14b**, de las zeolitas con relación  $\text{P}/\text{Al} = 0.5$  y  $1$  calcinadas y tratadas con vapor de agua son similares a los de las zeolitas preparadas por impregnación. Hay que hacer

notar el aumento de la intensidad relativa de las señales en la zona de fosfatos monoméricos y no enlazados a Al ( $\delta^{31}\text{P} > -15$  ppm) tras el *steaming* en la zeolita **P-MFI\_ST**, lo que indicaría que durante el tratamiento de *steaming* parte de las especies polifosforadas se hidrolizan.

La **Figura 6. 15** muestra los espectros de RMN MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  registrados en el espectrómetro de 850 MHz de las zeolitas **P-MFI\_ST**, **0.5P-MFI\_ST** y **N-MFI\_ST** y en la proyección F2 se muestran los espectros de  $^{27}\text{Al}$  de pulso simple en 1D.



**Figura 6. 15.** Espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  a), c), e) y  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS b), d), f) de las zeolitas **P-MFI\_ST**, **0.5P-MFI\_ST** y **N-MFI\_ST** respectivamente.

La **Figura 6. 15** compara los espectros de RMN MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas con relación  $\text{P}/\text{Al} = 0, 0.5$  y  $1$  tras el tratamiento con vapor de agua a  $750^\circ\text{C}$ . Las zeolitas **P-MFI\_ST** y **0.5P-MFI\_ST** presentan un espectro similar con tres señales, descritas previamente en la **Figura 6. 7**, que corresponden a  $\text{Al}_4$ ,  $\text{Al}_{4d}$  y  $\text{Al}_6$ . Por su parte, el espectro MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita **N-MFI\_ST**, **Figura 6. 15f**, muestra tres señales en la diagonal del espectro a  $\delta_{\text{iso}}^{27}\text{Al} = 55.0$ ,  $\delta_{\text{iso}}^{27}\text{Al} = 37.6$  y  $\delta_{\text{iso}}^{27}\text{Al} = 3.1$  y  $6.2$  ppm atribuidas

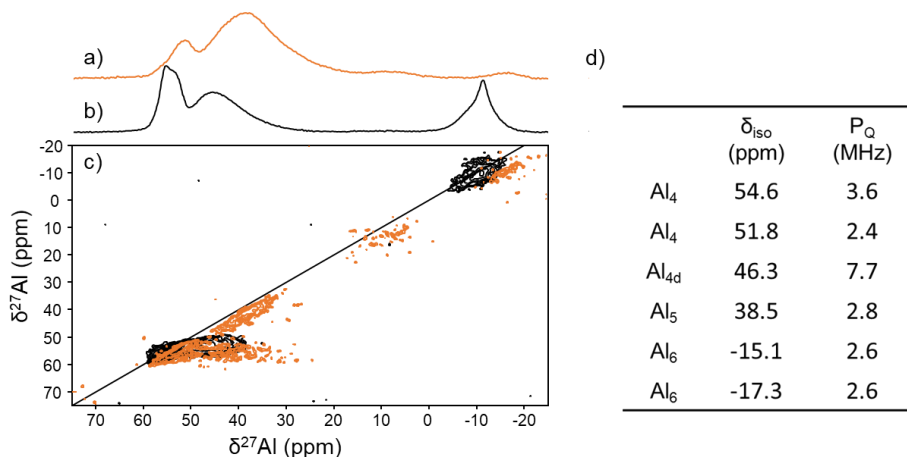
a las especies de Al<sub>4</sub>, Al<sub>5</sub> y Al<sub>6</sub> respectivamente. Además, el entorno Al<sub>4</sub> está notablemente distorsionado por toda la señal ancha que aparece a  $\delta^{27}\text{Al}_{\text{iso}} = 61.3$  ppm. En la **Tabla 6. 4** se muestran los  $\delta_{\text{iso}}^{27}\text{Al}$  y los valores de P<sub>Q</sub> de las especies de Al observadas en los experimentos de RMN de <sup>27</sup>Al MQ-MAS de las zeolita sometidas a *steaming*.

**Tabla 6. 4.** Parámetros  $\delta_{\text{iso}}$  y P<sub>Q</sub> calculados a partir de los experimentos de RMN de <sup>27</sup>Al MQ-MAS de las zeolitas N-MFI\_ST, 0.5P-MFI\_ST y P-MFI\_ST.

Muestra	Especie <sup>27</sup> Al	$\delta^{27}\text{Al}$ (ppm)			P <sub>Q</sub> (MHz)
		$\delta_{\text{F1}}$	$\delta_{\text{F2}}$	$\delta_{\text{iso}}$	
N-MFI_ST	Al <sub>4</sub>	56.4	54.1	55.0	3.4
	Al <sub>4d</sub>	66.8	58.1	61.3	6.7
	Al <sub>5</sub>	41.6	35.3	37.6	5.7
	Al <sub>6</sub>	3.4	3.0	3.1	1.4
	Al <sub>6</sub>	6.5	6.0	6.2	1.6
0.5P-MFI_ST	--	--	--	--	--
	Al <sub>4</sub>	56.4	55.5	55.8	2.2
	Al <sub>4</sub>	54.2	53.2	53.6	2.3
	Al <sub>4d</sub>	52.6	47.7	49.5	5.0
	Al <sub>6</sub>	-1.5	-3.5	-2.8	3.2
	Al <sub>6</sub>	-5.9	-7.6	-7.0	3.0
	--	--	--	--	--
P-MFI_ST	Al <sub>4</sub>	56.9	56.4	56.6	1.6
	Al <sub>4</sub>	54.7	54.2	54.4	1.6
	Al <sub>4d</sub>	54.4	47.2	49.9	6.1
	Al <sub>6</sub>	-7.3	-8.8	-8.2	2.8
	Al <sub>6</sub>	-10.4	-10.8	-10.7	1.4

Para comprobar la influencia del agua en las especies de Al y P en las zeolitas tratadas con vapor de agua, se deshidrató a 150 °C durante 8 horas en estufa la zeolita **P-MFI\_ST** y los espectros de RMN de <sup>27</sup>Al y <sup>27</sup>Al MQ-MAS registrados en el espectrómetro de 850 MHz se muestran en la

**Figura 6. 16**, en negro la zeolita hidratada y en rojo la deshidratada. También se muestran los parámetros característicos,  $\delta_{iso}$  y  $P_Q$ , calculados para la zeolita deshidratada.

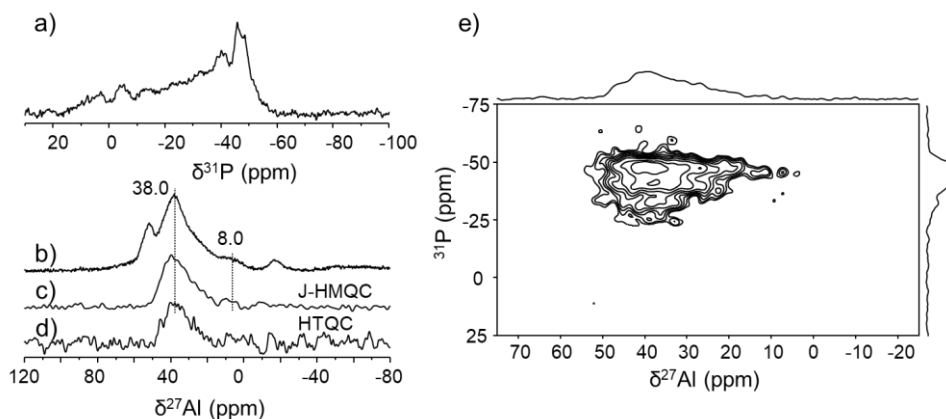


**Figura 6. 16.** Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita P-MFI\_ST a) evacuada (150 °C - 8h) y b) hidratada. c) Espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS de la zeolita evacuada (rojo) e hidratada (negro). d) Parámetros  $\delta_{iso}$  y  $P_Q$  de la zeolita parcialmente deshidratada.

Como se puede observar en los espectros **Figura 6. 16a** y **b**, al deshidratar la zeolita **P-MFI\_ST** desaparece prácticamente la señal de Al<sub>6</sub>, disminuye la intensidad del Al<sub>4</sub> debido al aumento de la constante cuadrupolar (ver parámetros  $P_Q$ ) al eliminar el agua y aparece la banda a  $\delta^{27}\text{Al} \approx 38$  ppm, también se puede observar la señal a  $\delta^{27}\text{Al} \approx 10$  ppm mencionada anteriormente, que debe estar relacionada con la presencia de P en la zeolita. El espectro de  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS de la zeolita **P-MFI\_ST** hidratada (negro) se muestra **Figura 6. 15b**, al superponer el espectro MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita parcialmente deshidratada (en rojo) se observa que la diferencia fundamental es la aparición de las señales correspondientes a Al<sub>5</sub> ( $\delta_{iso}^{27}\text{Al} = 38.5$  ppm) y la señal débil a  $\delta^{27}\text{Al}(F2) \approx 8.0$  ppm.

En la **Figura 6. 17a** se muestra el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la zeolita **P-MFI\_ST** evacuada en condiciones suaves (150 °C - 8h). La comparación con el espectro de la zeolita hidratada (ver **Figura 6. 14**) muestra que las señales más intensas del espectro aparecen a  $\delta^{31}\text{P} < -20.0$  ppm.

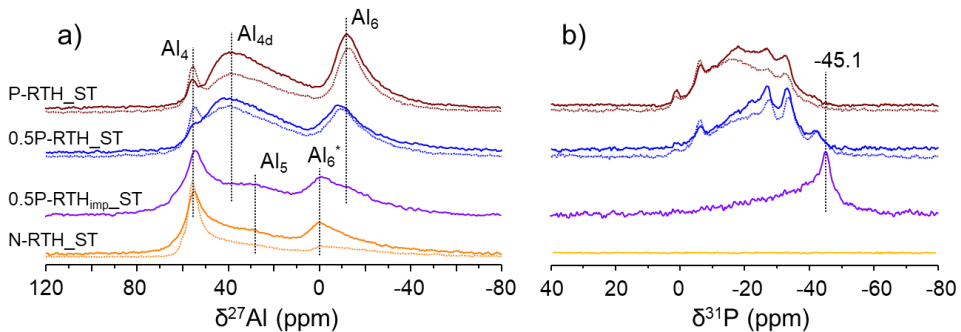
En la **Figura 6. 17b, c y d** están representados los espectros de RMN en 1D de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{P} - ^{27}\text{Al}$  J-HMQC y el experimento de  $^{31}\text{P} - ^{27}\text{Al}$  HTQC para la zeolita **P-MFI\_ST** parcialmente deshidratada (**P-MFI\_ST<sub>D</sub>**). El espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita **P-MFI\_ST<sub>D</sub>** muestra las señales asignadas previamente en la **Figura 6. 16** a  $\text{Al}_4$ ,  $\text{Al}_{4d}$ ,  $\text{Al}_5$  y la señal a  $\delta^{27}\text{Al} \approx 8.0$  ppm, mientras que en el espectro  $^{31}\text{P} - ^{27}\text{Al}$  J-HMQC aparece la señal de  $\text{Al}_{4d}$  y  $\text{Al}_5$ , lo que indica que estas especies son las que están enlazadas a P y también parece observarse una señal débil a  $\delta^{27}\text{Al} \approx 8.0$  ppm. El espectro HTQC muestra la señal a  $\delta^{27}\text{Al} \approx 39$  ppm correspondiente a  $\text{Al}_{4d}$  y/o  $\text{Al}_5$  lo que indica la existencia de especies de Al que tienen dos átomos de P en su segunda esfera de coordinación. Para discernir las especies de  $^{31}\text{P}$  relacionadas con el aluminio se presenta el espectro J-HMQC  $^{31}\text{P} - ^{27}\text{Al}$  2D de la zeolita **P-MFI\_ST<sub>D</sub>** en la **Figura 6. 17e**, en el que se observa una señal muy intensa que correlaciona las especies  $\text{Al}_{4d}$  y  $\text{Al}_5$  con todas las especies de  $^{31}\text{P}$  que aparecen a  $\delta^{31}\text{P} < -20.0$  ppm, de acuerdo a lo que se describió previamente para la zeolita RTH. Cabe resaltar que aparece una señal de correlación muy débil de las especies de P a  $\delta^{31}\text{P} \approx 50.0$  ppm con la señal de Al a  $\delta^{27}\text{Al} \approx 10.0$  ppm.



**Figura 6. 17.** Diferentes experimentos de RMN (750MHz – CEMTHI, Orleans) sobre la muestra **P-MFI\_ST<sub>D</sub>** (evacuada a 150 °C - 8h en estufa). a)  $^{31}\text{P}$ , b)  $^{27}\text{Al}$ , c)  $^{31}\text{P} - ^{27}\text{Al}$  J-HMQC, d)  $^{31}\text{P} - ^{27}\text{Al}$  J-HTQC y e)  $^{31}\text{P} - ^{27}\text{Al}$  J-HMQC en 2D.

En la **Figura 6. 18** se muestran los espectros de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$  de las zeolitas RTH y de la zeolita **0.5P-RTH<sub>imp\_ST</sub>**, preparada por impregnación, y tratadas con vapor de agua. Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  (**Figura 6. 18a**) muestran las señales atribuidas a  $\text{Al}_4$ ,  $\text{Al}_{4d}$  y  $\text{Al}_6$  para las zeolitas que

contienen P y las señales de Al<sub>4</sub>, Al<sub>5</sub> y Al<sub>6</sub> para la zeolita **N-RTH\_ST**. El tratamiento con vapor de agua no modifica las especies en las zeolitas **P-RTH\_ST** y **0.5P-RTH\_ST** y sólo se observa una ligera disminución del entorno Al<sub>4</sub> y como los entornos de Al<sub>4d</sub> y Al<sub>6</sub> aumentan su intensidad relativa. Por otro lado, la zeolita **N-RTH\_ST** presenta una elevada proporción de aluminio extrarred (Al<sub>6</sub><sup>\*</sup>) formado tras el tratamiento con vapor de agua a altas temperaturas. Sin embargo, la zeolita **0.5P-RTH<sub>imp</sub>\_ST** muestra dos señales a  $\delta^{27}\text{Al} = 54.1$  ppm atribuida a Al<sub>4</sub> y otra señal a  $\delta^{27}\text{Al} = 30.0$  ppm debido a la formación de Al<sub>5</sub> extrarred por la similitud del desplazamiento químico con la que aparece en la muestra **N-RTH\_ST**, además de dos señales minoritarias a  $\delta^{27}\text{Al} = 39.5$  y  $\delta^{27}\text{Al} = -13.4$  ppm asociadas a Al<sub>4d</sub> y Al<sub>6</sub> relacionadas con P. La comparativa del espectro de RMN de <sup>27</sup>Al de la zeolita **0.5P-RTH<sub>imp</sub>\_ST** con el de la zeolita **0.5P-RTH\_ST**, zeolitas con la misma composición, sugiere que el NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> que se utiliza para la impregnación tiene dificultades para difundir por los poros 8R de la zeolita RTH y sólo el Al accesible en la superficie de los cristales zeolíticos se puede coordinar a P, haciendo que el Al del interior de las cavidades abandone la red tras el tratamiento con vapor de agua ( $\delta^{27}\text{Al} \approx 30$  ppm y 0 ppm).



**Figura 6. 18.** Espectros de RMN de a) <sup>27</sup>Al y b) <sup>31</sup>P de las zeolitas RTH sometidas al tratamiento con vapor de agua. Las líneas discontinuas muestran el espectro de las zeolitas calcinadas.

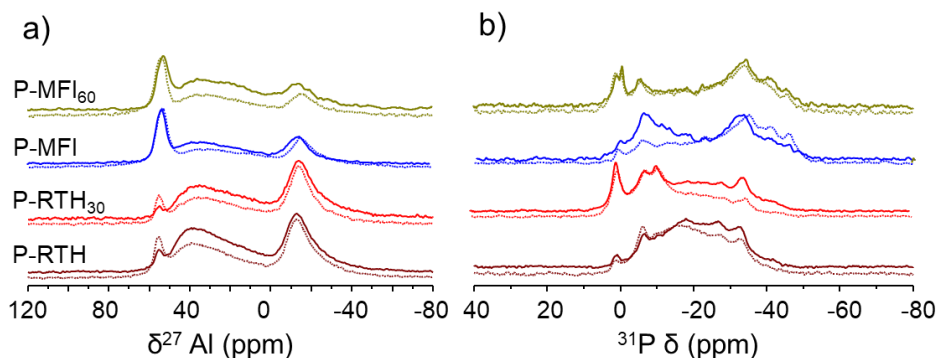
Los espectros de RMN de <sup>31</sup>P mostrados en la **Figura 6. 18b** para las zeolitas **P-RTH\_ST** y **0.5P-RTH\_ST** son similares a los de las zeolitas calcinadas a 700 °C (línea discontinua), con un ligero aumento de la intensidad relativa de las señales que aparecen a  $\delta^{31}\text{P} < -15.0$  ppm, atribuidas a especies de fosforo poliméricas y a especies enlazadas a



aluminio, de acuerdo con el aumento de  $Al_{4d}$  y  $Al_6$ . El espectro de RMN de  $^{31}P$  de la zeolita **0.5P-RTH<sub>imp</sub>-ST** muestra principalmente una señal a  $\delta^{31}P = -45.1$  ppm atribuida a fosfatos ramificados y una señal ancha que aparece entre  $\delta^{31}P = -5.0$  y  $-40.0$  ppm asignadas a especies terminales y centrales de las cadenas polifosfato. La señal de P a  $\delta^{31}P = -45.1$  ppm no se observa en el resto de las zeolitas RTH, lo que sugiere que estas especies tan poliméricas y ramificadas se forman en la superficie de la zeolita y no pueden formarse en el interior de las cavidades zeolíticas.

### 6.1.2.3 Especies de P y Al en las zeolitas RTH y MFI de mayor relación Si/Al

La **Figura 6. 19** compara los espectros de RMN de  $^{27}Al$  y  $^{31}P$  de las zeolitas **P-RTH<sub>30</sub>** y **P-MFI<sub>60</sub>** calcinadas a 700 °C (línea discontinua) y tratadas con vapor de agua a 750 °C (línea sólida), con las zeolitas **P-RTH\_C/ST** y **P-MFI\_C/ST** (Si/Al  $\approx 15$  y 30) con el objetivo de evaluar las diferentes especies de Al y P formadas al variar la relación Si/Al.



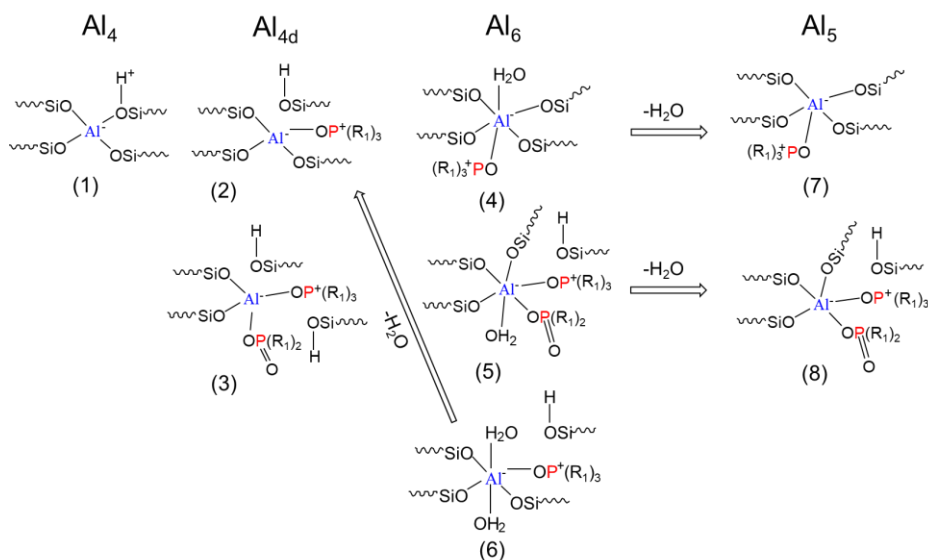
**Figura 6. 19.** Espectros de RMN a)  $^{27}Al$  y b)  $^{31}P$  de las zeolitas P-RTH, P-RTH<sub>30</sub>, P-MFI y P-MFI<sub>60</sub> calcinadas (línea discontinua) y tras el tratamiento de *steaming* (línea sólida).

Los espectros de RMN de  $^{27}Al$  de la **Figura 6. 19a** de los zeotipos RTH y MFI con relaciones Si/Al de 30 y 60 respectivamente, son similares a los obtenidos para las zeolitas con menor relación Si/Al, observándose las señales correspondientes a  $Al_4$ ,  $Al_{4d}$  y  $Al_6$ , favoreciendo las señales de  $Al_{4d}$  y  $Al_6$  tras el tratamiento con vapor de agua. Del mismo modo, los espectros de RMN de  $^{31}P$  (**Figura 6. 19b**) son similares a los de las muestras con menor relación Si/Al pero con una mayor intensidad relativa de las

señales a  $\delta^{31}\text{P} > -15.0$  ppm que son especies monoméricas/diméricas no enlazadas a Al. Menores cantidades de Al en la zeolita favorecen la formación de especies monoméricas o diméricas no enlazadas a Al ya que existe una menor disponibilidad de átomos de Al para coordinar dichas especies.

6.1.2.4 Propuesta de especies de Al en P-zeolitas calcinadas y/o tratadas con vapor de agua

Los resultados obtenidos por RMN para las zeolitas RTH y MFI calcinadas y tratadas con vapor de agua, permite proponer las especies de  $^{27}\text{Al}$  de la **Figura 6. 20** en las zeolitas modificadas con P. Las señales de  $^{31}\text{P}$  observadas están de acuerdo con lo publicado en bibliografía y las especies correspondientes están representadas en la **Figura 6. 6**.<sup>10</sup>



**Figura 6. 20.** Propuesta de especies de  $^{27}\text{Al}$  existentes en las P-Zeolitas.

(R<sub>1</sub>: O(HPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>H ó fosfato polimérico. En el caso de existir dos átomos de P coordinando al Al (3, 5 y 8), podrían formar parte de la misma especie fosforada)

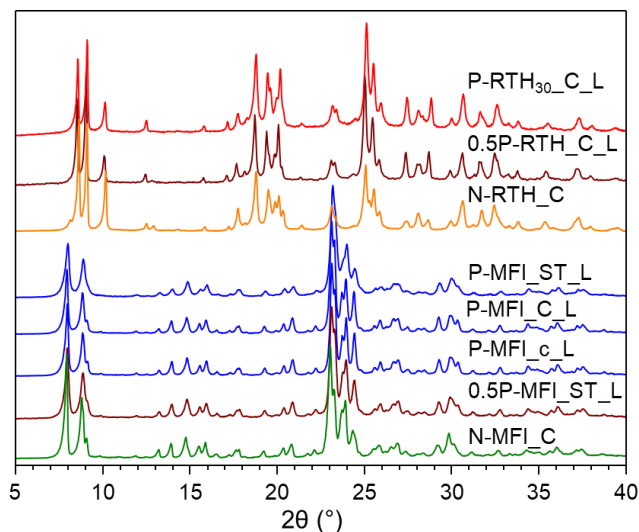
La especie (1) es el aluminio tetraédrico de red de zeolitas. Los experimentos de  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS en las muestras calcinadas han permitido identificar las señales de Al<sub>4d</sub> y Al<sub>6</sub> que están enlazadas a P ( $^{31}\text{P}$ - $^{27}\text{Al}$  J-HMQC, **Figura 6. 8d**) y una pequeña proporción de átomos de Al están di-

coordinados a dos átomos de fósforo ( $^{31}\text{P}$ - $^{27}\text{Al}$  HTQC, **Figura 6. 10**). Además, se ha demostrado que las especies  $\text{Al}_6$  poseen al menos 1 molécula de agua en su esfera de coordinación, por lo que se proponen que las especies (2), (3), (4), (5) y (6) existen en la zeolita calcinada. Por último, las especies (7) y (8) correspondientes a  $\text{Al}_5$  coordinadas a P aparecen tras la deshidratación, pudiendo presentar también átomos de Al di-coordinados con P.

#### 6.1.2.5 Lavados con acetato amónico de las zeolitas RTH y MFI modificadas con fósforo

Estudios en bibliografía muestran que basta con un lavado con agua para eliminar el P en la zeolita ZSM-5 impregnada,<sup>10, 28</sup> mientras que en las zeolitas tratadas térmicamente sólo es posible eliminar una parte de las especies de P que aparecen a  $\delta^{31}\text{P} > -20.0$  ppm, es decir, especies de P no enlazadas a Al.<sup>21, 28-29</sup> Sin embargo, si el lavado se realiza con disoluciones de  $\text{NH}_4\text{F}$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se elimina completamente el P y se recupera la actividad catalítica de la zeolita, lo que indica que estas disoluciones son capaces de eliminar el P del interior de los poros de la ZSM-5.<sup>8</sup>

Para tratar de arrojar luz sobre la influencia del lavado en las especies de P y Al, se han lavado las zeolitas que se recogen en la **Tabla 6. 5** con acetato amónico ( $\text{NH}_4\text{Acet} - 4\text{M}$ ) a  $60^\circ\text{C}$  durante 4 horas y las muestras se identificarán con **\_L** al final del nombre de la zeolita. En la **Figura 6. 21** se muestran los difractogramas de varias zeolitas MFI y RTH lavadas con  $\text{NH}_4\text{Acet}$  y muestran que la estructura zeolítica no se ve afectada en dicho proceso, se incluyen también los difractogramas de las zeolitas **N-MFI\_C** y **N-RTH\_C** con fines comparativos.



**Figura 6. 21.** Patrones de difracción de las zeolitas RTH y MFI sometidas a tratamientos térmicos (calcinación y/o steaming) y lavadas con  $\text{NH}_4\text{Acet}$  4M durante 4h. Se incluyen los difractogramas de las zeolitas N-MFI\_C y N-RTH\_C como referencia.

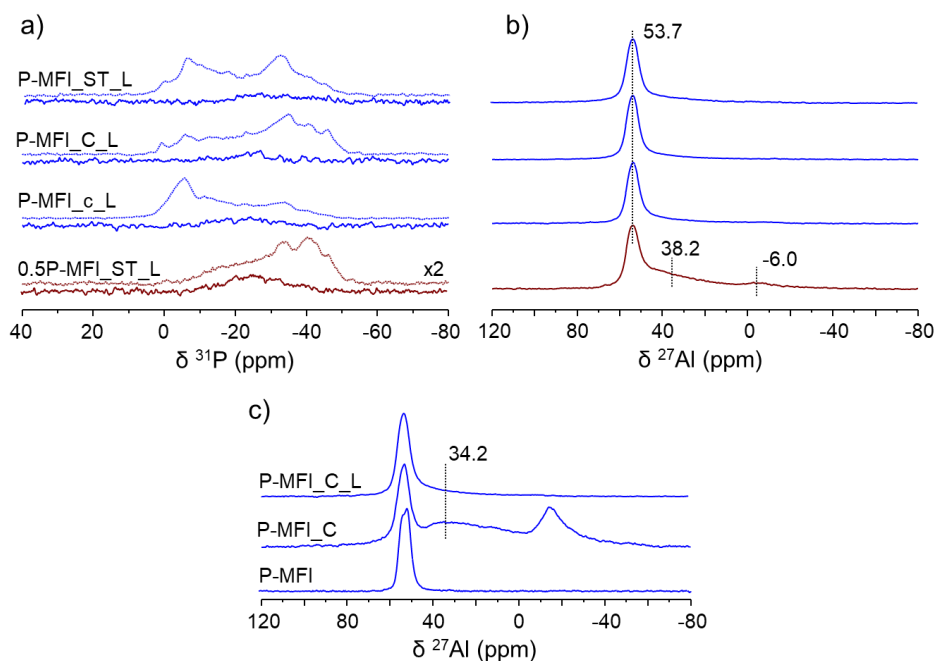
En la **Tabla 6. 5** se muestra la composición química de las zeolitas lavadas con  $\text{NH}_4\text{Acet}$  4M. La relación Si/Al no se modifica con el lavado (**Tabla 6. 3**), sin embargo, la relación P/Al de las zeolitas MFI disminuye drásticamente, lo que indica que se ha eliminado prácticamente la totalidad del fósforo. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de líquidos de las aguas de lavado (no mostrado) muestra una única señal a  $\delta^{31}\text{P} = 0.8$  ppm lo que indica que el P se elimina de la zeolita como  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ . Por su parte, cuando se lava con  $\text{NH}_4\text{Acet}$  la zeolita RTH de tamaño de poro pequeño, la relación P/Al se mantiene inalterada, lo que indica que no es posible la extracción del fósforo por problemas difusionales. Hay que mencionar que el análisis elemental de las muestras RTH y MFI lavadas contienen relaciones N/Al  $\approx 1$  para ambas topologías, lo que indica que el aluminio queda compensado por grupos  $\text{NH}_4^+$  (identificado por una señal en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  que aparece a  $\delta^1\text{H} = 7.5$  ppm, no mostrado).

**Tabla 6. 5.** Composición química de las zeolitas RTH y MFI tratadas con NH<sub>4</sub>Acet.

Muestra	Si / Al <sup>1</sup>	P / Al <sup>1</sup>	Muestra	Si / Al <sup>1</sup>	P / Al <sup>1</sup>
0.5P-MFI_ST_L	24.2	0.15	0.5P-RTH_C_L	15.7	0.50
P-MFI_c_L	27.6	0.07	P-RTH <sub>30</sub> _C_L	29.6	1.90
P-MFI_C_L	32.4	0.08			
P-MFI_ST_L	29.2	0.07			

<sup>1</sup>Relaciones molares.

En la **Figura 6. 22** están representados los espectros de RMN de <sup>27</sup>Al de las zeolitas MFI lavadas y los espectros de RMN de <sup>31</sup>P de las zeolitas MFI antes y después del lavado.

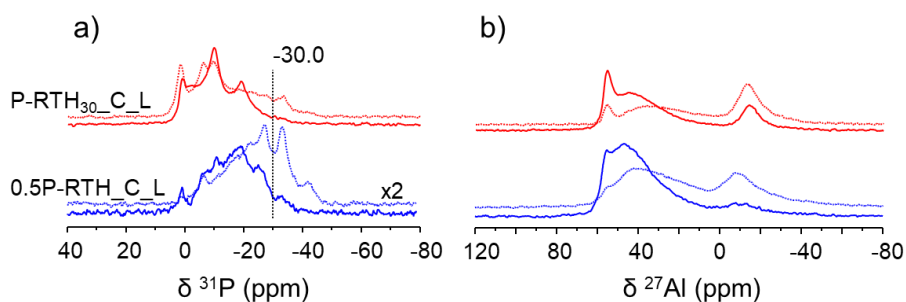


**Figura 6. 22.** a) Espectros de RMN de <sup>31</sup>P de las zeolitas lavadas con NH<sub>4</sub>Acet (la línea discontinua muestra el espectro previo al lavado). b) Espectros de RMN de <sup>27</sup>Al de las zeolitas tratadas con NH<sub>4</sub>Acet. c) Evolución de las especies de Al en la zeolita P-MFI durante los diferentes tratamientos.

Los espectros de RMN de <sup>31</sup>P muestran que no existen especies fosforadas en las zeolitas lavadas de acuerdo a la composición química

mostrada en la **Tabla 6. 5**, y sólo en la zeolita **0.5P-MFI\_ST\_L** se pueden identificar algunas señales de especies fosforadas. Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  muestran mayoritariamente una única señal a  $\delta^{27}\text{Al} \approx 54$  ppm correspondiente al  $\text{Al}_4$  en red de la zeolita. En la zeolita **0.5P-MFI\_ST\_L** se pueden distinguir todavía las señales de  $\text{Al}_{4d}$  y  $\text{Al}_6$  debidas a la pequeña cantidad de P coordinado al Al en el material. La **Figura 6. 22c** muestra los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita **P-MFI** original, calcinada a  $700^\circ\text{C}$  y lavada, observándose que los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la original y la lavada son muy similares, es decir, el lavado con  $\text{NH}_4\text{Acet}$  hidroliza los enlaces Al-O-P y todo el Al recupera el entorno tetraédrico típico de red. Dado que la relación Si/Al se mantiene, se puede concluir que las especies de  $\text{Al}_{4d}$  y  $\text{Al}_6$ , existentes en los materiales tratados térmicamente que contienen P, no son especies extrarred.

Los espectros de RMN de las zeolitas **0.5P-RTH\_C\_L** y **P-RTH<sub>30</sub>\_C\_L** de la **Figura 6. 23** muestran que el lavado produce una disminución de las señales de  $^{31}\text{P}$  a campo alto ( $\delta^{31}\text{P} < -30$  ppm) y un aumento de las intensidades relativas de las especies  $\text{Al}_4$  y  $\text{Al}_{4d}$ , lo que indica que aunque el P no abandona la zeolita, sí que es posible modificar las especies.



**Figura 6. 23.** a) Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  y b) espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas **0.5P-RTH\_C\_L** y **P-RTH<sub>30</sub>\_C\_L** lavadas con  $\text{NH}_4\text{Acet}$ . La línea discontinua muestra los espectros previos a dicho tratamiento.

Por tanto, en zeolitas de poro pequeño, el lavado con  $\text{NH}_4\text{Acet}$  no es capaz de eliminar las especies de P por problemas difusionales. Sin embargo, el  $\text{NH}_4\text{Acet}$  sí que difunde a través de los poros y rompe enlaces P-O-Al y posiblemente P-O-P, modificando las especies de Al y P. Como se ha dicho anteriormente, el Al queda compensado por iones  $\text{NH}_4^+$  tras el lavado; la calcinación posterior para recuperar los centros Brønsted hace

que parte del P se vuelva a coordinar con  $Al_4$  disminuyendo la acidez de la zeolita. Por lo que los lavados con  $NH_4Acet$  no parecen viables para una modificación *post-síntesis* de los materiales zeolíticos de poro pequeño.

#### 6.1.2.6 Propiedades texturales de las zeolitas RTH y MFI con diferentes tratamientos *post-síntesis* y reacción de metanol a olefinas

En la **Tabla 6. 6** se muestran los resultados de los análisis de las propiedades texturales y la acidez de las zeolitas RTH y MFI con diferentes relaciones P/Al y sometidas a diferentes tratamientos.

La zeolita **N-MFI\_C** presenta un área BET =  $418.2 \text{ m}^2/\text{g}$  y un volumen de microporo de  $V_{mic} = 0.168 \text{ cm}^3/\text{g}$  disminuyendo ambos valores con el tratamiento de *steaming*, debido a la pérdida de microporosidad por la severidad del tratamiento y por la formación de las especies extrarred de Al en el interior de los poros del material.<sup>9, 18, 21</sup> Las zeolitas que contienen P poseen valores de BET y volumen de microporo que disminuyen al incrementar la cantidad de P y resultados muy similares se obtienen para las zeolitas preparadas por impregnación cuando se comparan a composición similar. Como demuestran los resultados, tras el lavado de la zeolita MFI con  $NH_4Acet$  es posible recuperar los valores de área y volumen de microporo a los que presenta la zeolita **N-MFI\_C**.

La zeolita **N-RTH\_C** presenta un área BET =  $617.9 \text{ m}^2/\text{g}$  y un volumen de microporo de  $V_{mic} = 0.228 \text{ cm}^3/\text{g}$  disminuyendo ambos valores ligeramente con el tratamiento de *steaming*. El área BET y el volumen de microporo van disminuyendo a medida que se aumenta la cantidad de P en el material al igual que ocurre para la zeolita MFI. Cabe destacar que la zeolita **0.5P-RTH<sub>imp</sub>\_ST** presenta unos valores de área BET y volumen de microporo superiores a los de la muestra **0.5P-RTH\_ST**, con la misma composición, lo que indica que el fósforo permanece en la superficie de los cristales y no difunde hacia el interior de los poros, de acuerdo a lo observado por RMN.

**Tabla 6. 6.** Propiedades texturales y acidez de las diferentes zeolitas preparadas.

Muestra	BET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mic</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Acidez (μmol NH <sub>3</sub> /g)
N-MFI_C	418.2	0.168	326
N-MFI_ST	393.0	0.158	87
0.5P-MFI_C	411.8	0.159	237
0.5P-MFI_ST	391.3	0.161	189
0.5P-MFI <sub>imp</sub> _ST	382.3	0.154	167
1P-MFI_C	386.5	0.156	221
1P-MFI_ST	371.0	0.151	144
1P-MFI <sub>imp</sub> _ST	362.9	0.145	124
1P-MFI_C_L	403.6	0.162	328
--			
N-RTH_C	617.9	0.228	
N-RTH_ST	607.3	0.226	
0.5P-RTH_C	567.8	0.207	
0.5P-RTH_ST	515.4	0.189	--
0.5P-RTH <sub>imp</sub> _ST	573.4	0.214	
P-RTH_C	450.7	0.168	
P-RTH_ST	421.3	0.161	

La acidez de las zeolitas se determinó mediante la integración de los picos en el proceso de adsorción de NH<sub>3</sub>.

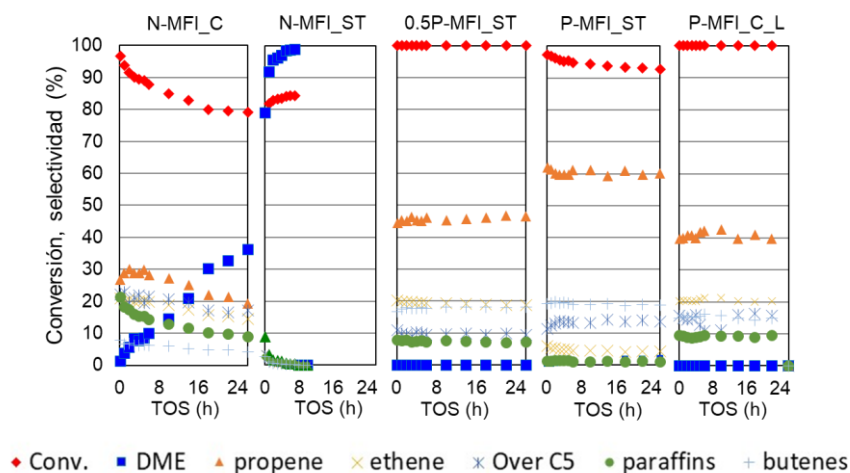
Respecto a los resultados de acidez mostrados en la **Tabla 6. 6**, la zeolita **N-MFI\_C** presenta una acidez de 326 μmol NH<sub>3</sub>/g, la cual disminuye drásticamente a 86 μmol NH<sub>3</sub>/g tras el tratamiento de *steaming*. La acidez de las zeolitas que contienen P disminuye al aumentar la relación P/Al ya que el P coordina las especies Al<sub>4</sub> de la red de la zeolita, y tras el tratamiento con vapor de agua de las P-zeolitas no se observa una disminución tan drástica de la acidez como ocurre para la zeolita **N-MFI\_C**. Las zeolitas preparadas por impregnación, **0.5P-MFI<sub>imp</sub>\_ST** y **P-MFI<sub>imp</sub>\_ST**, muestran valores de acidez similares a las preparadas por síntesis directa, lo que indica que el método de preparación del material no conduce a diferencias significativas de acidez. Por último, la zeolita **P-MFI\_C\_L**



recupera la acidez completa mostrando un valor idéntico al de la zeolita **N-MFI\_C**. La cuantificación de la acidez de las zeolitas RTH mediante NH<sub>3</sub>-TPD no mostró resultados coherentes, probablemente atribuido a problemas de difusión de las moléculas de NH<sub>3</sub> debido a dos motivos: la topología zeolítica (zeolita de tamaño de poro pequeño) y a la existencia de especies P bloqueando poros y cavidades.

Las zeolitas RTH y MFI estudiadas en el presente capítulo, con y sin P, se probaron en la reacción de metanol a olefinas (MTO – 400°C).<sup>30-40</sup> Los test catalíticos se llevaron a cabo utilizando muestras tratadas con vapor de agua.

En la **Figura 6. 24** se muestran los resultados de conversión (rojo) y selectividad a: dimetil éter (DME), propeno, eteno, cadenas mayores a C<sub>5</sub> (saturadas o insaturadas, Over C<sub>5</sub>), butenos y parafinas (engloba hidrocarburos de cadena corta saturados: metano, etano, propano e isobutanos) frente al *Time On Stream* (TOS, h); para las zeolitas: **N-MFI\_C**, **N-MFI\_ST**, **0.5P-MFI\_ST**, **P-MFI\_ST** y **P-MFI\_C\_L**.



**Figura 6. 24.** Reacción de metanol a olefinas sobre diferentes zeolitas tipo MFI.

La zeolita **N-MFI\_C** muestra una conversión elevada a tiempos cortos que disminuye con el TOS mientras que la selectividad a DME aumenta, producto de deshidratación de dos moléculas de metanol. La zeolita **N-MFI\_ST**, cuya acidez es muy baja, muestra una conversión del 80% con la formación exclusiva de DME.<sup>41</sup> Las zeolitas **0.5P-MFI\_ST** y **P-**

**MFI\_ST** muestran una conversión por encima del 90% durante 24 horas de reacción, de manera que son más estables en dichas condiciones y cabe destacar que no se observa la formación de DME en ninguna de ellas. En cuanto a la selectividad de productos, la diferencia más significativa se observa en el ratio propeno/eteno siendo 2.2 y 5 para las zeolitas **0.5P-MFI\_ST** y **P-MFI\_ST** respectivamente, lo que sugiere que el incremento de la relación P/Al favorece la obtención de propeno. La zeolita **P-MFI\_C\_L** que presenta todo el aluminio en red tras el lavado, se recupera la conversión al 100% (respecto de la zeolita **P-MFI\_ST**) durante las 24 horas de experimento y el ratio propeno/eteno es de 2, lo que confirma que el propeno se favorece con la presencia de P.

En resumen, la zeolita ZSM-5 que no contiene P pierde actividad con el TOS, posiblemente debido a la desaluminización de la zeolita debido a la presencia de agua y altas temperaturas. Los resultados muestran que para la obtención de olefinas ligeras es necesaria la presencia de centros ácidos ya que la zeolita **N-MFI\_ST**, que tiene muy poca acidez presenta alta selectividad hacia DME, producto de deshidratación de dos moléculas de metanol. Al modificar las zeolitas con P se puede modular el ratio propeno/eteno variando la cantidad de P en la zeolita.<sup>30-33, 42</sup> La menor selectividad a eteno cuando la relación P/Al es mayor, se podría explicar por problemas difusionales de los productos (presencia de mucho P), pudiendo reaccionar durante transcurso en el que abandona la zeolita formando hidrocarburos más pesados ya que la proporción de butenos y >C<sub>5</sub> es significativamente superior y no se observa la formación de parafinas (hidrocarburos de cadena corta saturados) cuando se incrementa la relación P/Al. Por último, se determinó la cantidad de *coke* en las zeolitas MFI tras la reacción, resultando una correlación lineal entre el contenido en P y el *coke* formado. Los valores observados fueron de 3.0, 2.4 y 2.0% para las zeolitas conteniendo relaciones de P/Al = 0.0, 0.5 y 1.0 respectivamente, lo que indica que la existencia de P en el interior de la zeolita impide la formación de cantidades mayores de *coke*.

En la **Figura 6. 25** se muestran los resultados de MTO para las zeolitas **N-RTH\_C**, **N-RTH\_ST**, **0.5P-RTH\_ST**, **0.5P-RTH<sub>imp</sub>\_ST** durante un TOS igual a 6 horas.

El comportamiento de las zeolitas RTH en la reacción de MTO es muy similar, sin o con P, mostrando una actividad catalítica alta a TOS cortos pero se desactivan rápidamente con el transcurso de la reacción en

comparación con la zeolita MFI. A valores de TOS inferiores a 2 horas se observa un ratio 1:1 de selectividad a propeno/eteno, que son los productos mayoritarios para todos los materiales, mientras que cuando la conversión disminuye se observa el DME se convierte en predominante. La incorporación de fósforo en la zeolita mediante síntesis directa mejora ligeramente el TOS respecto de las zeolitas que han sido sometidas al tratamiento hidrotérmal y no contienen fósforo o se introdujo mediante impregnación (**N-RTH\_ST** y **0.5P-RTH<sub>imp</sub>\_ST**). Esto sugeriría que efectivamente la introducción de P dota al aluminio de red de la zeolita de una estabilidad hidrotérmal superior lo que permite mantener una conversión de metanol más elevada al incrementar el TOS. El análisis elemental de estos catalizadores reveló que la cantidad de *coke* en la zeolita está por encima del 10%, cuadruplicando la cantidad de *coke* observada en las ZSM-5.

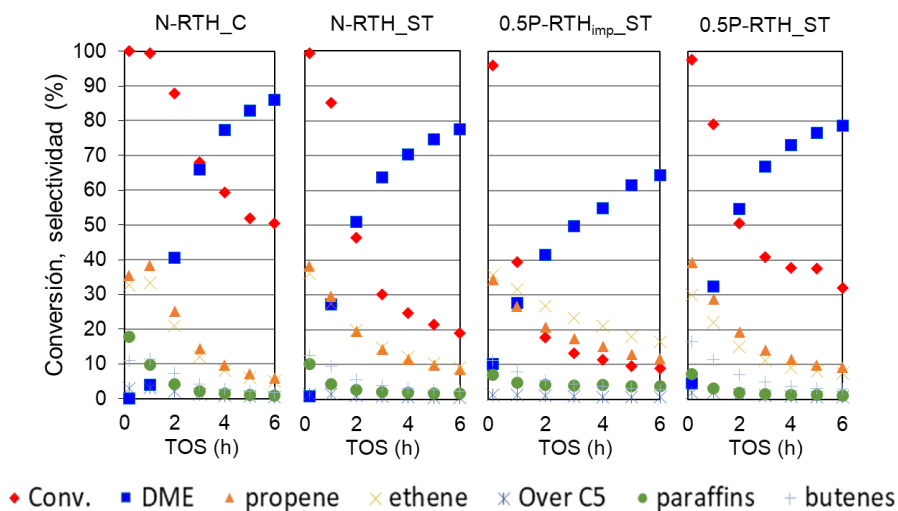


Figura 6. 25. Reacción de metanol a olefinas con diferentes zeolitas tipo RTH.

Los bajos niveles de conversión y la rápida desactivación de los materiales tipo RTH podría deberse a diferentes motivos: 1) la baja disponibilidad y accesibilidad de Al<sub>4</sub>, debida a la coordinación de con los átomos de P; 2) dificultad para que la difusión de las moléculas de MeOH alcancen los centros Brønsted y 3) facilidad para la formación de intermedios de reacción tipo *hydrocarbon pool* en las cavidades de la zeolita y que a su vez podrían afectar a la actividad catalítica.

## 6.2 Conclusiones.

Los resultados mostrados a lo largo del presente capítulo permiten concluir que:

1. La metodología *dual-template* permite sintetizar las zeolitas RTH y MFI y variar la relación P/Al del material. Los tratamientos térmicos no modificaron la estructura cristalina de las zeolitas y se comprobó que todo el P permanece en el interior de las zeolitas.
2. Los tratamientos térmicos modifican notablemente las especies de Al y P en las zeolitas, observándose Al<sub>4</sub>, Al<sub>4d</sub> y Al<sub>6</sub> en los espectros de RMN de <sup>27</sup>Al MQ-MAS. Los espectros de RMN de <sup>31</sup>P presentan un conjunto de señales solapadas en los de <sup>31</sup>P que corresponden a especies de P mono- o poliméricas que pueden estar enlazadas a Al. Cabe destacar que la temperatura de calcinación afecta a las especies de P y Al formadas, aumentando la proporción de Al<sub>4d</sub> y Al<sub>6</sub> y la presencia de especies poliméricas de P enlazadas a Al.
3. Los experimentos de RMN tipo <sup>31</sup>P-<sup>27</sup>Al J/D-HMQC han permitido concluir que las especies de Al<sub>4d</sub> y Al<sub>6</sub> están enlazadas a las especies de fósforo (monoméricas o poliméricas) que aparecen a  $\delta^{31}\text{P} < -20$  ppm y que las especies de P a  $\delta^{31}\text{P} \approx -12$  ppm están próximas a Al<sub>4d</sub>. Los átomos de P están más próximos al Al<sub>6</sub> que al Al<sub>4d</sub>. El experimento de <sup>31</sup>P-<sup>27</sup>Al HTQC mostró que existen especies de Al<sub>4d</sub> y Al<sub>6</sub> di-coordinadas a especies fosforadas.
4. La deshidratación de una P-zeolita ha permitido identificar la señal de Al<sub>5</sub>, concluyendo que las especies de Al<sub>6</sub> contienen al menos una molécula de agua en su esfera de coordinación. Las especies Al<sub>4d</sub> y Al<sub>5</sub> en las muestras deshidratadas son las que están enlazadas a P y una baja proporción lo están a dos átomos de P.
5. Los experimentos de <sup>31</sup>P (hpdec, CP e INAD) de las zeolitas P-RTH<sub>SiO<sub>2</sub>\_C</sub> y 0.75P-RTH\_C han permitido identificar los entornos de P que no están enlazados a Al y que las especies poliméricas de P aparecen a  $\delta^{31}\text{P} < -15$  ppm.

6. El tratamiento de steaming sobre las P-zeolitas calcinadas no produce modificaciones significativas sobre las especies de P o de Al, incluso en las MFI preparadas por impregnación. Sin embargo, no es posible preparar una zeolita P-RTH con una buena estabilidad hidrotermal por impregnación.
7. Se puede eliminar la totalidad del fósforo de la zeolita P-MFI lavando con  $\text{NH}_4\text{Acet}$  y el aluminio recupera la coordinación  $\text{Al}_4$ . Las especies Al-P formadas tras los tratamientos térmicos son totalmente reversibles. Sin embargo, al lavar la zeolita RTH se observa la modificación de las especies de Al y P pero la relación P/Al no varía.
8. Las propiedades texturales (área y volumen de microporo) de las zeolitas así como la acidez disminuyen a medida que se introduce P en el material y se aplican tratamientos más severos.
9. La actividad catalítica de las zeolitas RTH y MFI modificadas con fósforo en la reacción de conversión de metanol a olefinas es bastante diferente. La zeolita ZSM-5 muestra una buena conversión durante al menos 24 horas de reacción mientras que la zeolita RTH se desactiva en tan sólo 6 horas, probablemente debido a la formación de altos niveles de *coke* en las cavidades zeolíticas.
10. En la reacción de conversión de metanol a olefinas, la zeolita ZSM-5 muestra la formación de propeno preferencialmente sobre eteno, de manera que la relación propeno/propano se puede modificar con la relación P/Al. A TOS bajos, la zeolita RTH muestra una relación 1:1 de ambas olefinas.

### 6.3 Bibliografía.

1. Baerlocher, C., et al., Preface. In *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*, Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., Eds. Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007; pp 1-2.
2. Corma, A.; Martínez, A., Zeolites and Zeotypes as Catalysts. *Advanced Materials* **1995**, *7*, 137-144.
3. Corma, A., From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 2373-2420.
4. Corma, A., State of the Art and Future Challenges of Zeolites as Catalysts. *Journal of Catalysis* **2003**, *216*, 298-312.
5. Martínez, C.; Corma, A., Inorganic Molecular Sieves: Preparation, Modification and Industrial Application in Catalytic Processes. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 1558-1580.
6. Vogt, E. T. C.; Weckhuysen, B. M., Fluid Catalytic Cracking: Recent Developments on the Grand Old Lady of Zeolite Catalysis. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 7342-7370.
7. 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. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *314*, 160-171.
8. Blasco, T.; Corma, A.; Martínez-Triguero, J., Hydrothermal Stabilization of Zsm-5 Catalytic-Cracking Additives by Phosphorus Addition. *Journal of Catalysis* **2006**, *237*, 267-277.
9. Cabral de Menezes, S. M.; Lam, Y. L.; Damodaran, K.; Pruski, M., Modification of H-Zsm-5 Zeolites with Phosphorus. 1. Identification of Aluminum Species by 27Al Solid-State Nmr and Characterization of Their Catalytic Properties. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *95*, 286-295.
10. Damodaran, K.; Wiench, J. W.; Cabral de Menezes, S. M.; 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 and Mesoporous Materials* **2006**, *95*, 296-305.
11. Lemishko, T.; Simancas, J.; Hernández-Rodríguez, M.; Jiménez-Ruiz, M.; Sastre, G.; Rey, F., An Ins Study of Entrapped Organic Cations within the Micropores of Zeolite Rth. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 17244-17252.
12. Rey, F.; Simancas, J., Beyond Nitrogen Osdas. In *Insights into the Chemistry of Organic Structure-Directing Agents in the Synthesis of Zeolitic Materials*, Gómez-Hortigüela, L., Ed. Springer International Publishing: Cham, 2018; pp 103-138.
13. Maruo, T.; Yamanaka, N.; Tsunoji, N.; Sadakane, M.; Sano, T., Facile Synthesis of Aei Zeolites by Hydrothermal Conversion of Fau Zeolites in the Presence of Tetraethylphosphonium Cations. *Chemistry Letters* **2014**, *43*, 302-304.
14. Sonoda, T.; Maruo, T.; Yamasaki, Y.; Tsunoji, N.; Takamitsu, Y.; Sadakane, M.; Sano, T., Synthesis of High-Silica Aei Zeolites with Enhanced Thermal Stability by Hydrothermal Conversion of Fau Zeolites, and Their Activity in the Selective Catalytic Reduction of Nox with Nh<sub>3</sub>. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 857-865.
15. Kakiuchi, Y.; Yamasaki, Y.; Tsunoji, N.; Takamitsu, Y.; Sadakane, M.; Sano, T., One-Pot Synthesis of Phosphorus-Modified Aei Zeolites Derived by the Dual-Template Method as a Durable Catalyst with Enhanced Thermal/Hydrothermal Stability for Selective Catalytic Reduction of No<sub>x</sub> by Nh<sub>3</sub>. *Chemistry Letters* **2016**, *45*, 122-124.
16. Mitani, E.; Yamasaki, Y.; Tsunoji, N.; Sadakane, M.; Sano, T., Synthesis of Phosphorus-Modified Afx Zeolite Using a Dual-Template Method with

Tetraethylphosphonium Hydroxide as Phosphorus Modification Agent. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *267*, 192-197.

17. Kakiuchi, Y.; Tanigawa, T.; Tsunoji, N.; Takamitsu, Y.; Sadakane, M.; Sano, T., Phosphorus Modified Small-Pore Zeolites and Their Catalytic Performances in Ethanol Conversion and  $\text{NH}_3$ -Scr Reactions. *Applied Catalysis A: General* **2019**, *575*, 204-213.

18. van der Bij, H. E.; Weckhuysen, B. M., Phosphorus Promotion and Poisoning in Zeolite-Based Materials: Synthesis, Characterisation and Catalysis. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 7406-7428.

19. Liu, X.; Yan, N.; Wang, L.; Ma, C.; Guo, P.; Tian, P.; Cao, G.; Liu, Z., Landscape of Alpo-Based Structures and Compositions in the Database of Zeolite Structures. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *280*, 105-115.

20. Chu, Y.; Gao, X.; Zhang, X.; Xu, G.; Li, G.; Zheng, A., Identifying the Effective Phosphorous Species over Modified P-Zsm-5 Zeolite: A Theoretical Study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 11702-11712.

21. van der Bij, H. E.; Weckhuysen, B. M., Local Silico-Aluminophosphate Interfaces within Phosphated H-Zsm-5 Zeolites. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 9892-9903.

22. van der Bij, H. E.; Aramburo, L. R.; Arstad, B.; Dynes, J. J.; Wang, J.; Weckhuysen, B. M., Phosphatation of Zeolite H-Zsm-5: A Combined Microscopy and Spectroscopy Study. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 283-292.

23. Danisi, R. M.; Schmidt, J. E.; Lucini Paioni, A.; Houben, K.; Poplawsky, J. D.; Baldus, M.; Weckhuysen, B. M.; Vogt, E. T. C., Revealing Long- and Short-Range Structural Modifications within Phosphorus-Treated HZSM-5 Zeolites by Atom Probe Tomography, Nuclear Magnetic Resonance and Powder X-Ray Diffraction. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 27766-27777.

24. Hu, B.; Trébosc, J.; Amoureux, J. P., Comparison of Several Hetero-Nuclear Dipolar Recoupling Nmr Methods to Be Used in Mas Hmqc/Hsqc. *Journal of Magnetic Resonance* **2008**, *192*, 112-122.

25. Tricot, G.; Trébosc, J.; Pourpoint, F.; Gauvin, R.; Delevoye, L., Chapter Four - the D-Hmqc Mas-Nmr Technique: An Efficient Tool for the Editing of through-Space Correlation Spectra between Quadrupolar and Spin-1/2 ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) Nuclei. In *Annual Reports on Nmr Spectroscopy*, Webb, G. A., Ed. Academic Press: 2014; Vol. 81, pp 145-184.

26. Wang, Z.; Jiang, Y.; Lafon, O.; Trébosc, J.; Duk Kim, K.; Stampfl, C.; Baiker, A.; Amoureux, J.-P.; Huang, J., Brønsted Acid Sites Based on Penta-Coordinated Aluminum Species. *Nature Communications* **2016**, *7*, 13820.

27. Lesage, A.; Auger, C.; Caldarelli, S.; Emsley, L., Determination of through-Bond Carbon-Carbon Connectivities in Solid-State Nmr Using the Inadequate Experiment. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 7867-7868.

28. Lischke, G.; Eckelt, R.; Jerschke, H. G.; Parltz, B.; Schreier, E.; Storek, W.; Zibrowius, B.; Öhlmann, G., Spectroscopic and Physicochemical Characterization of P-Modified H-Zsm-5. *Journal of Catalysis* **1991**, *132*, 229-243.

29. Göhlich, M.; Reschetilowski, W.; Paasch, S., Spectroscopic Study of Phosphorus Modified H-Zsm-5. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *142*, 178-183.

30. 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. *Catalysis Communications* **2009**, *10*, 1506-1509.

31. Losch, P.; Pinar, A. B.; Willinger, M. G.; Soukup, K.; Chavan, S.; Vincent, B.; Pale, P.; Louis, B., H-Zsm-5 Zeolite Model Crystals: Structure-Diffusion-Activity Relationship in Methanol-to-Olefins Catalysis. *Journal of Catalysis* **2017**, *345*, 11-23.

32. Song, Y., et al., Zsm-5 Extrudates Modified with Phosphorus as a Super Effective Mtp Catalyst: Impact of the Acidity on Binder. *Fuel Processing Technology* **2017**, *168*, 105-115.
33. Zhang, Q.; Chen, G.; Wang, Y.; Chen, M.; Guo, G.; Shi, J.; Luo, J.; Yu, J., High-Quality Single-Crystalline Mfi-Type Nanozeolites: A Facile Synthetic Strategy and Mtp Catalytic Studies. *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 2750-2758.
34. Ferri, P.; Li, C.; Millán, R.; Martínez-Triguero, J.; Moliner, M.; Boronat, M.; Corma, A., Impact of Zeolite Framework Composition and Flexibility on Methanol-to-Olefins Selectivity: Confinement or Diffusion? *Angewandte Chemie International Edition*, *n/a*.
35. Li, C.; Paris, C.; Martínez-Triguero, J.; Boronat, M.; Moliner, M.; Corma, A., Synthesis of Reaction-Adapted Zeolites as Methanol-to-Olefins Catalysts with Mimics of Reaction Intermediates as Organic Structure-Directing Agents. *Nature Catalysis* **2018**, *1*, 547-554.
36. Ferri, P.; Li, C.; Paris, C.; Vidal-Moya, A.; Moliner, M.; Boronat, M.; Corma, A., Chemical and Structural Parameter Connecting Cavity Architecture, Confined Hydrocarbon Pool Species, and Mto Product Selectivity in Small-Pore Cage-Based Zeolites. *ACS Catalysis* **2019**, *9*, 11542-11551.
37. Kang, J. H.; Alshafei, F. H.; Zones, S. I.; Davis, M. E., Cage-Defining Ring: A Molecular Sieve Structural Indicator for Light Olefin Product Distribution from the Methanol-to-Olefins Reaction. *ACS Catalysis* **2019**, *9*, 6012-6019.
38. Yokoi, T.; Yoshioka, M.; Imai, H.; Tatsumi, T., Diversification of Rth-Type Zeolite and Its Catalytic Application. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 9884-9887.
39. Liu, M.; Yokoi, T.; Yoshioka, M.; Imai, H.; Kondo, J. N.; Tatsumi, T., Differences in Al Distribution and Acidic Properties between Rth-Type Zeolites Synthesized with Osdas and without Osdas. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 4155-4164.
40. Zhang, L.; Wang, S.; Shi, D.; Qin, Z.; Wang, P.; Wang, G.; Li, J.; Dong, M.; Fan, W.; Wang, J., Methanol to Olefins over H-Rub-13 Zeolite: Regulation of Framework Aluminum Siting and Acid Density and Their Relationship to the Catalytic Performance. *Catalysis Science & Technology* **2020**, *10*, 1835-1847.
41. Kaarsholm, M.; Joensen, F.; Nerlov, J.; Cenni, R.; Chaouki, J.; Patience, G. S., Phosphorous Modified Zsm-5: Deactivation and Product Distribution for Mto. *Chemical Engineering Science* **2007**, *62*, 5527-5532.
42. Yarulina, I.; Chowdhury, A. D.; Meirer, F.; Weckhuysen, B. M.; Gascon, J., Recent Trends and Fundamental Insights in the Methanol-to-Hydrocarbons Process. *Nature Catalysis* **2018**, *1*, 398-411.



## CAPITULO 7.

Ag-FAU ZEOLITAS PARA LA  
REACCIÓN DE OXIDACIÓN  
CATALÍTICA SELECTIVA DE  
AMONIACO



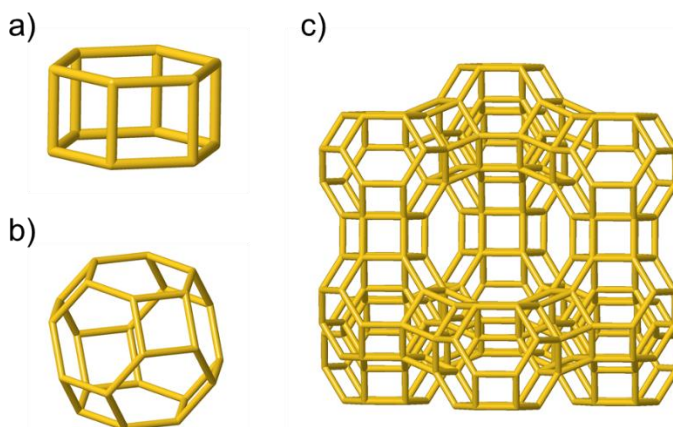
## 7.0 Introducción.

La implantación de la tecnología NH<sub>3</sub>-SCR-NO<sub>x</sub> ha atraído una atención especial hacia el NH<sub>3</sub> como contaminante atmosférico. El exceso de amoníaco que no reacciona con los NO<sub>x</sub> en los motores de combustión durante el proceso SCR, se libera a la atmósfera por los tubos de escape. Por ello, recientemente el número de publicaciones relacionadas con la oxidación catalítica de amoníaco (NH<sub>3</sub>-SCO) está creciendo. Los catalizadores más atractivos y prometedores están basados en Ag-soportada, más concretamente catalizadores tipo Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Ag-Zeolitas.<sup>1-</sup>  
<sup>5</sup> Estudios sobre los catalizadores tipo Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> revelan que el tamaño de nanopartícula de Ag<sup>0</sup> y el modo de activación del catalizador influyen directamente en la actividad catalítica. La presencia de NPs de Ag más pequeñas y activadas en H<sub>2</sub> mejora significativamente la actividad catalítica del catalizador aunque la selectividad a N<sub>2</sub> disminuye ligeramente.<sup>2-3</sup> Uno de los mecanismos propuestos para la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO es el denominado *internal SCR* (i-SCR)<sup>2-4</sup>, según el cual los grupos amonio, adsorbidos en los centros Brønsted, se oxidan a especies tipo nitrato/nitrito y estos a su vez son reducidos a N<sub>2</sub> por otras moléculas de NH<sub>3</sub>. Hasta la fecha existen exclusivamente dos trabajos que utilizan Ag-zeolitas, tipo FAU acida o en forma sódica, para la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO. En estos trabajos se ha demostrado la buena actividad de los catalizadores Ag-zeolitas obteniendo mejores selectividades a N<sub>2</sub> para los que contienen también centros Brønsted. Al igual que en los catalizadores de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el mecanismo propuesto es el de i-SCR ya que se han detectado por FTIR *in situ* especies tipo nitrito/nitrato.<sup>4-5</sup>

A raíz de esto, decidimos estudiar el efecto de diferentes propiedades del catalizador como: carga de metal, co-cation de intercambio, método de activación o la presencia de EFAL en la especiación de la Ag y en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO. Por ello, para realizar el trabajo se ha utilizado la zeolita Y (estructura tipo FAU) comercial y disponible en una gran variedad de composiciones incluyendo distintas relaciones Si/Al. Con estos materiales se han llevado a cabo principalmente dos estudios: 1) la influencia del tratamiento de activación y carga de metal en las especies de Ag formadas, utilizando la zeolita CBV100 (FAU, Si/Al = 2.5 y Na/Al = 1.0) y; 2) la influencia de la composición química de la zeolita en las especies de Ag formadas, utilizando diferentes zeolitas Y comerciales como CBV100, CBV300 y CBV500 que poseen la

misma relación Si/Al nominal (Si/Al=2.5), pero diferente cation de intercambio Na<sup>+</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> respectivamente, y la última que contiene cationes NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y EFAL.

La zeolita Y posee la estructura tipo FAU y es una zeolita 3-dimensional de tamaño de poro grande dado que posee aperturas de poro de 12 miembros y en la intersección de los canales se forman unas cavidades de aproximadamente 11.2 Å de diámetro. La celda unidad de la zeolita Y, que tiene una única posición cristalográfica, posee la siguiente formula [T<sub>192</sub>O<sub>384</sub>]. En la **Figura 7. 1** se muestra una representación de las unidades básicas de la zeolita FAU, que son los dobles anillos de 6 miembros (*d6r*) y las cajas tipo *sod*, así como una visión de la estructura tridimensional de la zeolita. La combinación alternada (cuatro unidades *d6r* por cada *sod*) de ambas unidades a lo largo del espacio es lo que genera la estructura del material.<sup>6</sup>



**Figura 7. 1.** Representaciones de las unidades de construcción básica de la zeolita FAU a) *d6r* y b) *sod*. c) Estructura tridimensional de la zeolita FAU.

Los catalizadores estudiados en este capítulo se han preparado, como se describió en el **Capítulo 3** de la presente tesis, mediante intercambio iónico con una disolución de AgNO<sub>3</sub>. Las zeolitas se han denominado como **AgMY<sub>x</sub>R**, dónde M representa el co-cation de intercambio, x para denotar la presencia de EFAL y R hace referencia a la relación Ag/Al, a no ser que se indique lo contrario. Las principales técnicas de caracterización estructural y texturales utilizadas fueron DRX, RMN de

<sup>27</sup>Al, adsorción de N<sub>2</sub>, UV-Vis, RMN de <sup>109</sup>Ag y microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la dilucidación de la naturaleza de la Ag. Además, se realizaron test catalíticos de NH<sub>3</sub>-SCO y estudios *in situ* de las especies intermedias en la reacción o para seguir la evolución de las especies metálicas de Ag del catalizador utilizando espectroscopia de IR o técnicas de absorción de rayos X (XAS) realizados en el sincrotrón ALBA de Barcelona.

## 7.1 Estudio de Ag-Y zeolitas con metales alcalinos (Na<sup>+</sup> o Cs<sup>+</sup>) como catalizadores para la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO.

En la **Tabla 7. 1** se muestra la composición química de las zeolitas Ag-Y preparadas mediante intercambio iónico en fase líquida a partir de la zeolita CBV100.

**Tabla 7. 1.** Composición química de las zeolitas preparadas.

Muestra	Si / Al	Ag / Al	M <sup>+</sup> / Al	(Ag+M <sup>+</sup> ) / Al
AgNaY30		0.32	0.80	1.10
AgNaY56	2.50	0.56	0.52	1.08
AgNaY95		0.95	0.18	1.13
AgCsY75		0.75	0.32	1.07

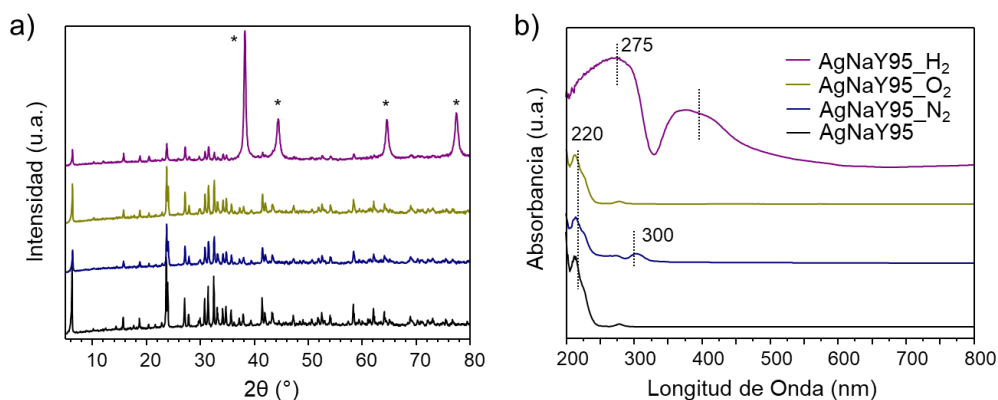
Relaciones molares determinadas por EDX-SEM. M<sup>+</sup>= Na<sup>+</sup> o Cs<sup>+</sup>.

El tratamiento de intercambio catiónico no afecta a la estructura cristalina de la zeolita y los patrones de difracción de las cuatro zeolitas preparadas se corresponden con el típico difractograma de la zeolita FAU. Los espectros de UV-Vis muestran una única banda que aparece sobre 220 nm que se atribuye a Ag<sup>+</sup> en posiciones de intercambio como se muestra para la zeolita **AgNaY95** en la **Figura 7. 2**.

### 7.1.1 Influencia del método de activación de la zeolita AgNaY95 en las propiedades catalíticas para la reacción NH<sub>3</sub>-SCO

Con objeto de esclarecer cómo afecta el tratamiento de activación del catalizador en las especies Ag, se trató la zeolita **AgNaY95** a 400 °C en

tres atmósferas diferentes: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. En la **Figura 7. 2** se muestran los diagramas de difracción de rayos X y los espectros de UV-Vis del catalizador antes y después de los tratamientos.

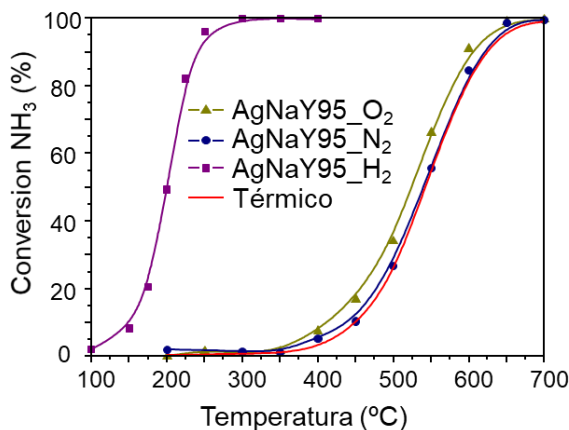


**Figura 7. 2.** a) Difractogramas de Rayos X y b) espectros UV-Vis de las zeolitas que se indican en la figura. (\*Picos de difracción de Ag<sup>0</sup>)

Los difractogramas y los espectros de UV-Vis de la zeolita **AgNaY95** tratada con N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> son prácticamente idénticos al de la muestra intercambiada. Sin embargo, al tratar la zeolita en atmósfera de H<sub>2</sub> aparecen 4 nuevos picos de Ag<sup>0</sup> metal (marcados con \* en la **Figura 7. 2a**) que indican la formación de partículas metálicas. Los espectros de UV-Vis de las zeolitas tratadas en atmósfera de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> presentan unas bandas muy débiles a 275 y 300 nm que se atribuyen a pequeños clústeres de átomos de Ag con densidad de carga positiva ([Ag<sub>n</sub>]<sup>δ+</sup>) o neutros (Ag<sub>n</sub><sup>0</sup>) respectivamente. Cuando se trata la zeolita **AgNaY95** con H<sub>2</sub>, el espectro de UV-Vis cambia drásticamente, observándose la desaparición de la banda a 220 nm y la aparición de dos bandas anchas centradas a 275 nm y 400 nm. La banda a 275 nm contiene las señales de [Ag<sub>n</sub>]<sup>+</sup> y Ag<sub>n</sub><sup>0</sup>, mientras que la señal a 400 nm se atribuye a nanopartículas (NPs) de Ag<sup>0</sup> tipo *bulk*.<sup>2, 4-5, 7-9</sup> El proceso de activación del catalizador en atmósfera de H<sub>2</sub>, produce la reducción de los átomos de Ag<sup>+</sup> a Ag<sup>0</sup>, lo que implica que la carga negativa de la red zeolítica pasa a estar compensada por cationes tipo H<sup>+</sup> generando centros ácidos de Brønsted.

En la **Figura 7. 3** se muestran los resultados obtenidos en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO utilizando el catalizador **AgNaY95** sometido a

diferentes tratamientos, además del test catalítico realizado sin catalizador (térmico).



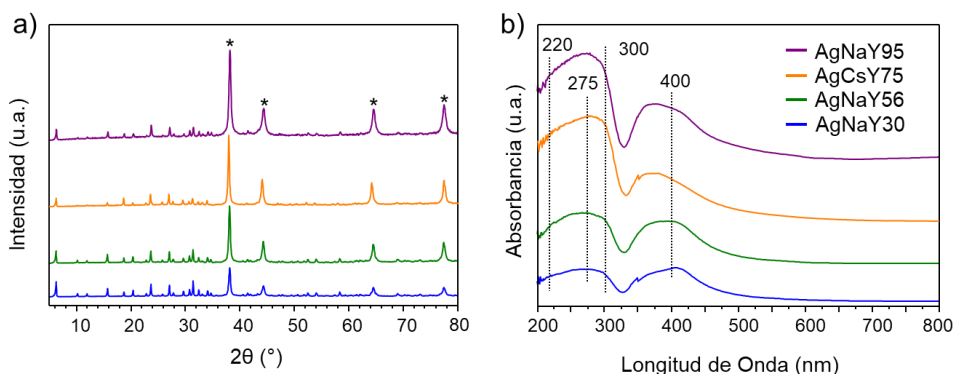
**Figura 7. 3.** Conversión de NH<sub>3</sub> frente a la temperatura en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO para la zeolita AgNaY95 activada en diferentes atmósferas.

La actividad catalítica de la zeolita pre-tratada con N<sub>2</sub> u O<sub>2</sub> es prácticamente superponible con la descomposición térmica sufrida por el NH<sub>3</sub> (línea roja) que da una conversión del 50 % a T<sub>50</sub> = 550 °C. Sin embargo la actividad catalítica aumenta notablemente cuando el catalizador se activa con H<sub>2</sub>, de manera que la temperatura del 50 % de conversión se desplaza a T<sub>50</sub> = 200 °C. El valor de T<sub>50</sub> es indicativo de la actividad catalítica que presentan los catalizadores. Estos resultados sugieren que las especies activas son las nanopartículas de Ag metálica, mientras que la Ag<sup>+</sup> no tendría actividad catalítica.

Por tanto, las zeolitas se activaron en atmósfera de H<sub>2</sub> a 400 °C para realizar los test catalíticos.

### 7.1.2 Influencia de la relación Ag/Al en las propiedades catalíticas de la zeolita AgNaY para la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO

La **Figura 7. 4** muestra los difractogramas de Rayos X (normalizando la intensidad respecto a los picos de zeolita) y los espectros de UV-Vis de las zeolitas **AgNaY** con relaciones molares Ag/Al entre 0.30 – 0.95, es decir, las zeolitas **AgNaY30**, **AgNaY56**, **AgCs75** y **AgNaY95**.

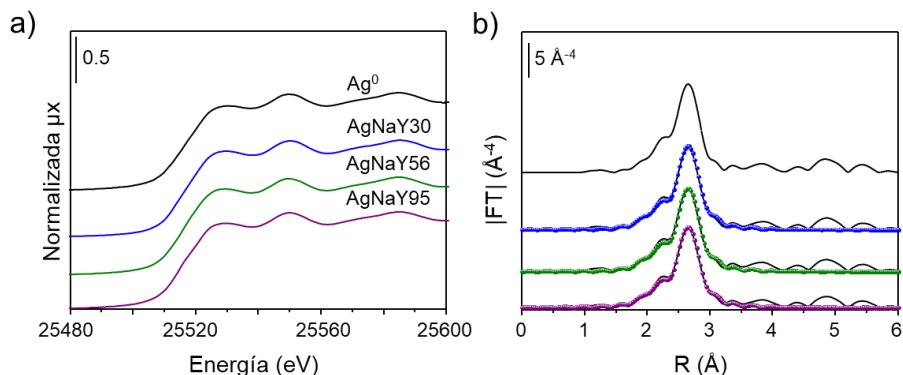


**Figura 7. 4.** a) Patrones de difracción y b) espectros de UV-Vis de las zeolitas que se indican en la figura.

Los difractogramas de las zeolitas **AgNaY** y **AgCsY75** contienen los picos de la zeolita tipo FAU más 4 adicionales correspondientes a Ag<sup>0</sup> metal. Como se observa en la **Figura 7. 4a** la intensidad de los picos de Ag<sup>0</sup> aumentan al incrementar la relación Ag/Al, siendo los de la zeolita **AgNaY95** los más intensos. Los espectros de UV-Vis constan de dos bandas con máximos a 275 nm y 400 nm, muy similares para las cuatro muestras, y que se asignan a especies [Ag<sub>n</sub>]<sup>δ+</sup> y Ag<sub>n</sub><sup>0</sup> (máximo a 275 nm) y NPs de Ag<sup>0</sup> tipo bulk (máximo a 400 nm).<sup>2, 4-5, 7-9</sup> En los espectros se observa el aumento de la intensidad relativa de la banda a 275 nm al aumentar la relación Ag/Al. Por tanto, los resultados de la **Figura 7. 4b** indican que ni la relación Ag/Al o el catión alcalino afecta directamente a la naturaleza de las especies de Ag en el catalizador.

Con objeto de obtener más información sobre las especies de plata, se estudiaron las tres zeolitas tipo **AgNaY** reducidas con H<sub>2</sub> utilizando la espectroscopia de Absorción de Rayos X (XAS) en el sincrotrón ALBA de Barcelona, y los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 7. 5.**





**Figura 7. 5.** a) Espectros XANES normalizados y b) Transformada de Fourier de la zona EXAFS del espectro para las muestras activadas con H<sub>2</sub> a 400 °C.

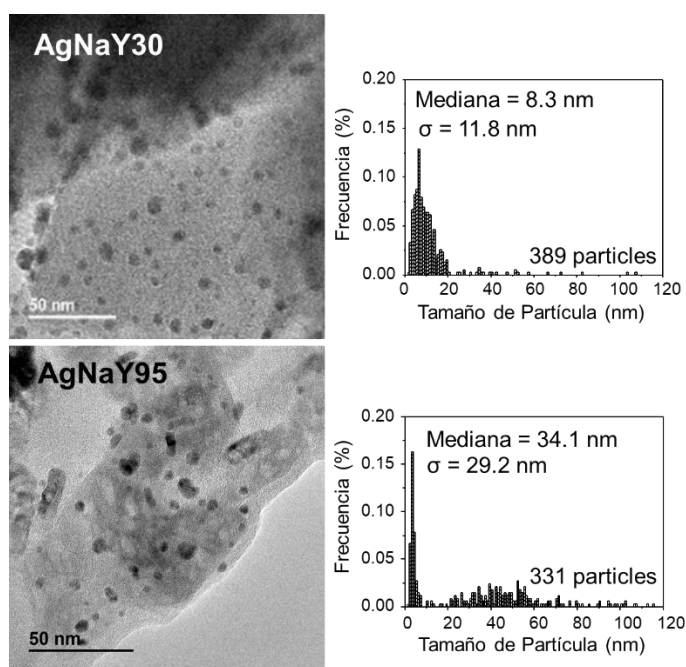
La posición del borde K de absorción de Ag en los espectros XANES a 25514 eV y la Transformada de Fourier (FT) de las oscilaciones EXAFS (**Figura 7. 5**) de las zeolitas **AgNaY30,56,95** reducidas con H<sub>2</sub> son muy similares a los del patrón de Ag<sup>0</sup>, lo que confirma la reducción de la Ag<sup>+</sup> a Ag<sup>0</sup> tras el tratamiento con H<sub>2</sub> a 400 °C. Las FT muestran una señal a 2-3 Å correspondiente a la contribución Ag-Ag, dónde el átomo central está coordinado a otros 12 átomos a una distancia típica de 2.86 Å. Del análisis de las oscilaciones EXAFS del espectro se puede obtener información del índice de coordinación del átomo estudiado como se muestra en la **Tabla 7. 2**.

**Tabla 7. 2.** Parámetros obtenidos del ajuste de los espectros EXAFS de los catalizadores AgNaY tratados con H<sub>2</sub>.

Muestra	N <sub>Ag-Ag</sub>	R <sub>ag-Ag</sub> (Å)	σ <sup>2</sup> (Å <sup>2</sup> )	ΔE <sub>0</sub> (eV)	R <sub>factor</sub>
Patrón Ag <sup>0</sup>	12	2.863 ± 0.006	0.0097 ± 0.0003	2.7 ± 0.3	0.018
AgNaY30	12.0 ± 0.3	2.859 ± 0.002			0.0034
AgNaY56	12.0 ± 0.2	2.861 ± 0.001	0.0103 ± 0.0001	2.7 ± 0.1	0.0024
AgNaY95	11.7 ± 0.3	2.860 ± 0.002			0.0025

Como se observa en la **Tabla 7. 2** el número de coordinación Ag-Ag en las zeolitas **AgNaY** es 12 y una distancia de 2.86 Å (considerando los errores derivados del cálculo) lo que indica que las NPs tienen un tamaño superior a 10 nm,<sup>10-11</sup> valores típicos del empaquetamiento compacto *fcc* de Ag metálica.

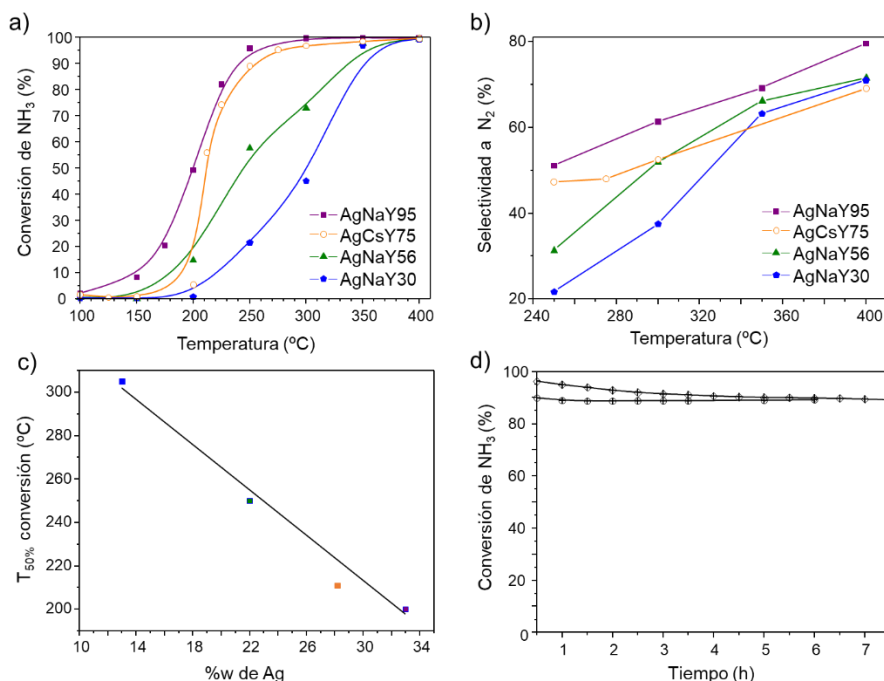
En la **Figura 7. 6** se muestran las imágenes tomadas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de las zeolitas **AgNaY30** y **AgNaY95** que contienen la menor y mayor relación Ag/Al respectivamente.



**Figura 7. 6.** Imágenes y distribución de tamaño de partícula obtenida por TEM de las zeolitas AgNaY30 y AgNaY95.

La mayoría de las partículas de plata en la zeolita **AgNaY30** (**Figura 7. 6a**) tienen un tamaño inferior a 20 nm cuya mediana está centrada en 8.3 nm. Sin embargo, la zeolita **AgNaY95** (**Figura 7. 6b**) con una carga metálica superior, presenta una distribución de tamaño de partícula bimodal. Hay que destacar que existen un gran número de partículas de tamaño inferior a 10 nm y un grupo importante de partículas grandes entre 20 – 60 nm. Esto indica que el contenido en Ag del catalizador tiene

una influencia directa en la distribución del tamaño de partícula de Ag<sup>0</sup> formado durante la reducción.



**Figura 7. 7.** a) Conversión de NH<sub>3</sub> y b) selectividad a N<sub>2</sub> frente a la temperatura de reacción para los cuatro catalizadores indicados en la figura y activados en atmósfera de H<sub>2</sub>. c) Representación de la T<sub>50%</sub> frente al %wt Ag en el catalizador. d) *Time on stream* de la zeolita AgNaY95.

La actividad catalítica de los catalizadores **Ag-Y**, presentados en la **Figura 7. 7a**, depende del contenido en Ag de la zeolita aumentando al aumentar el contenido en Ag. De hecho se observa que existe una relación lineal del T<sub>50%</sub> con el contenido en plata de la zeolita (**Figura 7. 7c**). Puesto que el tamaño de la NPs y por tanto los átomos de Ag superficiales varían, se estimaron los valores de TOF (s<sup>-1</sup>),<sup>2</sup> por átomo de Ag superficial para un 20 % de conversión, resultando unos valores de 4.9 y 4.1 s<sup>-1</sup> para las zeolitas **AgNaY30** y **AgNaY95** respectivamente, lo que indica que la diferente actividad catalítica es debida al contenido en Ag del catalizador **AgNaY95** y no al tamaño de partícula.

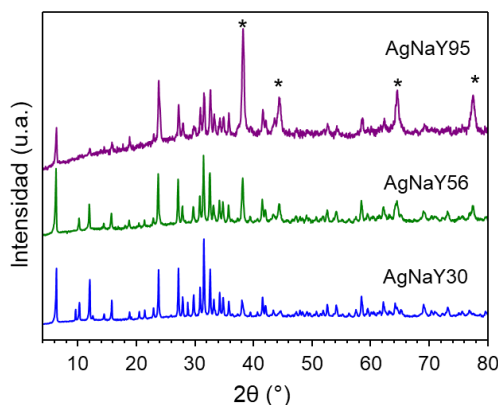
Se estudió la estabilidad del catalizador **AgNaY95** en condiciones de reacción durante horas a 300 °C, obteniendo resultados totalmente

reproducibles de actividad (95%) y selectividad (70% a N<sub>2</sub>), **Figura 7. 7d**. Se hicieron pruebas de reutilización del catalizador, observándose que durante el primer reuso pierde un 5 % de actividad durante las 4 primeras horas y se mantiene constante las cuatro horas siguientes, manteniéndose constante en el segundo reuso al menos 8 horas. Este experimento prueba la alta estabilidad de las especies de Ag del catalizador en condiciones de reacción.

La **Figura 7. 7b** muestra que la selectividad a N<sub>2</sub> aumenta con la temperatura de reacción para todos los catalizadores, siendo el subproducto N<sub>2</sub>O. A pesar de que el catalizador **AgNaY95** muestra el 100 % de conversión de amoníaco a 240 °C, la selectividad a N<sub>2</sub> aumenta mientras que la de N<sub>2</sub>O disminuye con la temperatura de reacción, lo que indica que la formación de N<sub>2</sub> está favorecida a mayores temperaturas.<sup>1</sup> A bajas temperaturas (~250°C), la selectividad a N<sub>2</sub> es diferente según el contenido en Ag del material, lo que sugiere que el aumento de la relación M<sup>+</sup>/Al conduce a mayores selectividades de N<sub>2</sub>O.<sup>4-5</sup>

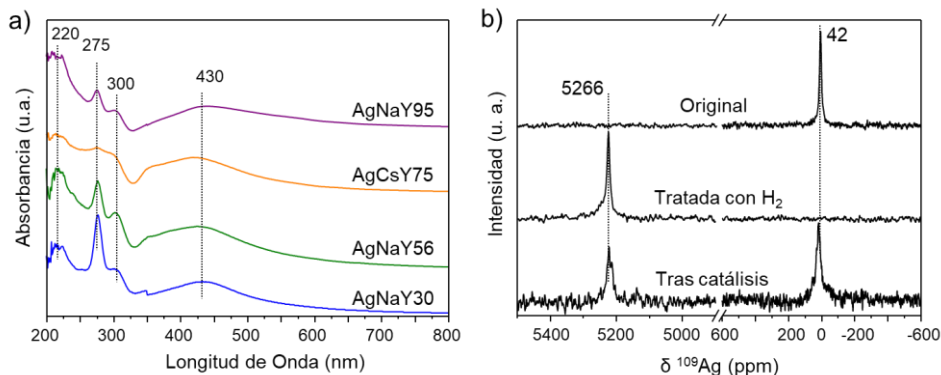
#### 7.1.2.1 Caracterización de los catalizadores AgNaY durante y después de la reacción

Los catalizadores **Ag-Y** usados en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO se caracterizaron utilizando una serie de técnicas como DRX, UV, TEM, y <sup>109</sup>Ag RMN. Los difractogramas de las zeolitas **AgNaY** usadas en reacción muestran los picos característicos de la zeolita FAU y una disminución significativa en la intensidad de los de la Ag<sup>0</sup> metálica (**Figura 7. 8**). Estos resultados indican que la estructura zeolítica se mantiene inalterada y sugieren que parte de la Ag<sup>0</sup> se podría haber dispersado para dar clústers de pocos átomos u oxidado a Ag<sup>+</sup> durante la reacción. Hay que mencionar que no se identifican picos de difracción atribuidos a Ag<sub>2</sub>O/AgO lo que sugeriría que la Ag<sup>0</sup> se oxida a Ag<sup>+</sup> y volvería a las posiciones de intercambio en el interior de la zeolita.



**Figura 7. 8.** Patrones de difracción de las zeolitas AgNaY30, AgNaY56 y AgNaY95 después del test catalítico.

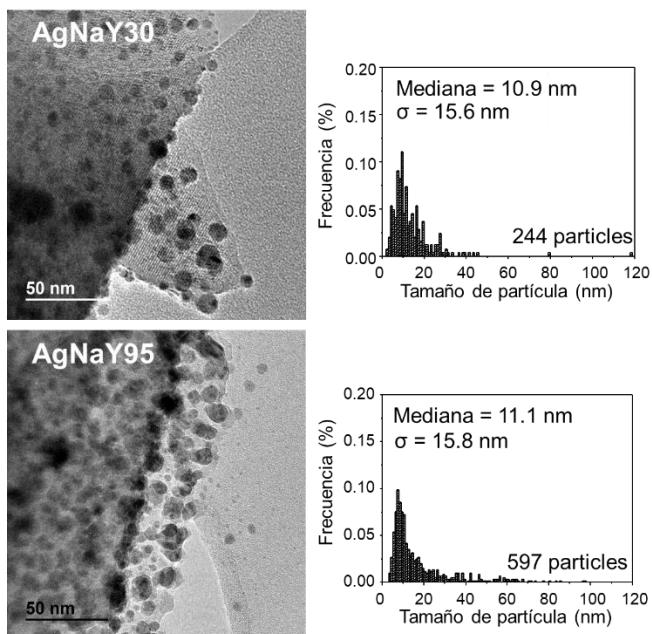
En la **Figura 7. 9** están representados los espectros de UV-Vis de los catalizadores **AgNaY30,-56,-95** y **AgCsY75** usados en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO y los espectros de RMN de <sup>109</sup>Ag de la muestra **AgNaY56**. Los espectros de UV-Vis de la **Figura 7. 9a** de los catalizadores usados son similares y se identifican claramente señales a 430 nm, 300 nm y 275 nm que se atribuyen a NPs de Ag<sup>0</sup> bulk, especies tipo [Ag<sub>n</sub>]<sup>0</sup> y clústeres de Ag con densidad de carga positiva ([Ag<sub>n</sub>]<sup>δ+</sup>) respectivamente,<sup>7, 12-14</sup> así como la señal a 220 nm atribuida a Ag<sup>+</sup>. La comparación de estos espectros de UV-Vis (**Figura 7. 9**) con los de la **Figura 7. 4** muestra diferencias significativas, lo que prueba que las especies de Ag (NPs o clústeres) presentes en el catalizador inicial se modifican durante el transcurso de la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO.



**Figura 7. 9.** a) Espectros de UV-Vis de las zeolitas sometidas al test catalítico. b) Espectros de RMN de <sup>109</sup>Ag de la zeolita AgNaY56 original, tratada con H<sub>2</sub> y después de reacción.

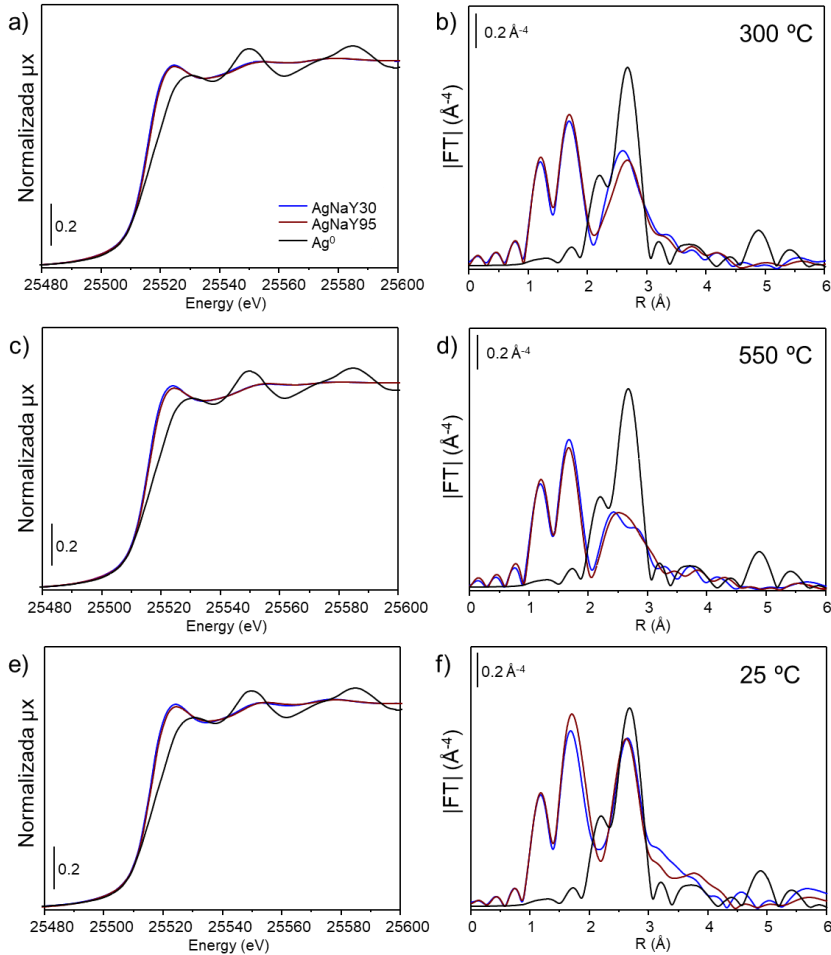
En la **Figura 7. 9b** se muestran los espectros de RMN de <sup>109</sup>Ag de la zeolita **AgNaY56** original, reducida y después de reacción. En el espectro de RMN de <sup>109</sup>Ag de la zeolita original se observa una única señal a  $\delta^{109}\text{Ag} = 42$  ppm atribuida a Ag<sup>+</sup> en posiciones de intercambio en la zeolita. Cuando se trata el material en atmósfera de H<sub>2</sub>, aparece una única señal a  $\delta^{109}\text{Ag} = 5266$  ppm atribuida a Ag<sup>0</sup> lo que indica que toda la Ag<sup>+</sup> se reduce a Ag<sup>0</sup>. El espectro del catalizador usado muestra las dos señales de RMN de <sup>109</sup>Ag descritas, y la cuantificación, siguiendo el método explicado en el **Capítulo 3** de la presente tesis doctoral, revela que existe un 60% de especies catiónicas. Por tanto, en condiciones de reacción la Ag<sup>0</sup> se reoxida dando lugar a cationes Ag<sup>+</sup> que compensan el Al de la zeolita. De este modo, los resultados de DRX, UV-Vis y RMN de <sup>109</sup>Ag indican que se produce la reoxidación de la Ag durante la reacción.

En la **Figura 7. 10** se muestra la distribución de tamaño de partícula de los catalizadores **AgNaY30** y **AgNaY95** después de la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO, que no cambia significativamente para el catalizador **AgNaY30** pero sí lo hace para el catalizador **AgNaY95**. Para este último se observa una disminución drástica del número de partículas de tamaño superior a 20 nm, de manera que se obtiene una distribución de tamaño de partícula similar al observado en la muestra **AgNaY30**.



**Figura 7. 10.** Distribución de tamaño de partícula obtenida por TEM para las zeolitas AgNaY30,-95 sometidas al test catalítico.

La evolución de las especies de plata durante la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO se estudió para las zeolitas **AgNaY30** y **AgNaY95** mediante espectroscopia de absorción de rayos X *in situ*. Partiendo de las muestras reducidas, se registraron los espectros de XAS a temperaturas crecientes y en presencia de NH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>. En la **Figura 7. 11** se muestran los espectros XANES en el borde de absorción K de la Ag y la FT de la zona EXAFS de las zeolitas **AgNaY30** y **AgNaY95** a 300 y 550 °C en la atmósfera de reacción y finalmente a 25 °C tras bajar la temperatura en corriente de He. Se presenta también el espectro de un patrón de Ag<sup>0</sup> para una mejor comprensión de los resultados.



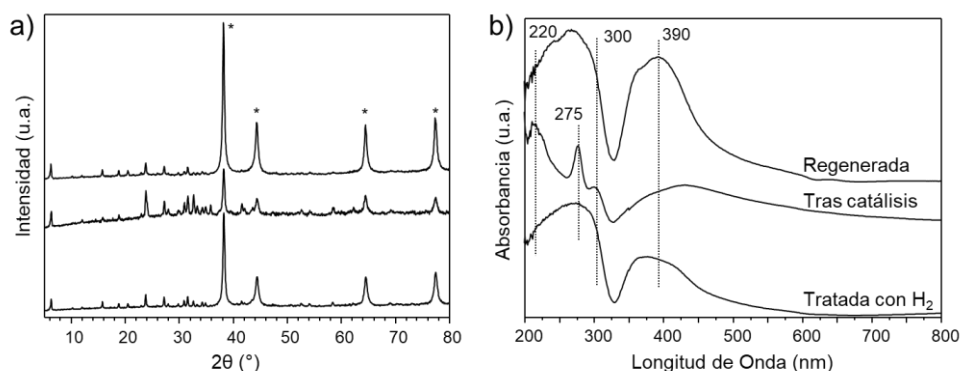
**Figura 7. 11.** Espectros XANES normalizados (izquierda) y Transformada de Fourier de la zona EXAFS (derecha) de los catalizadores AgNaY30 y AgNaY95 en atmósfera de NH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub> registrados a: a-b) 300 °C, c-d) 550 °C, e-f) 25 °C. La FT del patrón de Ag<sup>0</sup> está dividida por 10.

Los espectros XANES y EXAFS de las muestras **AgNaY30** y **AgNaY95** son muy similares entre ellos pero difieren de manera significativa respecto de la referencia de Ag<sup>0</sup>. Las transformadas de Fourier de las oscilaciones del espectro EXAFS de las dos zeolitas dan una banda a 1.7 Å asociada distancia de enlaces de especies Ag-O y a 2.7 Å atribuida a especies Ag-Ag confirmada por la única banda que muestra el patrón de Ag<sup>0</sup> asociada a especies Ag-Ag metal. Los espectros XAS medidos a 550°C (**Figura 7. 11c,d**) son similares a los observados a 350°C pero con una



menor intensidad relativa de la banda a 2.70 Å de las especies Ag-Ag. Finalmente, en la **Figura 7. 11e,f** se muestran los espectros de XAS de las zeolitas **AgNaY30,-95** medidos a temperatura ambiente tras enfriar con He observándose un aumento de la intensidad relativa de la banda correspondiente a las especies Ag-Ag ya que se elimina el efecto Debye-Waller. Hay que destacar que, independientemente de la relación Ag/Al, los espectros de XAS son muy similares. Estos resultados indican que las especies de Ag se modifican durante la reacción y la  $\text{Ag}^0$  se oxida a  $\text{Ag}^+$  de acuerdo con los resultados obtenidos por otras técnicas como  $^{109}\text{Ag}$  RMN y UV-Vis.

Finalmente, el catalizador **AgNaY95** usado en reacción se sometió a un tratamiento de regeneración con  $\text{H}_2$  a 400 °C y los resultados de DRX y UV-Vis se muestran en la **Figura 7. 12**.



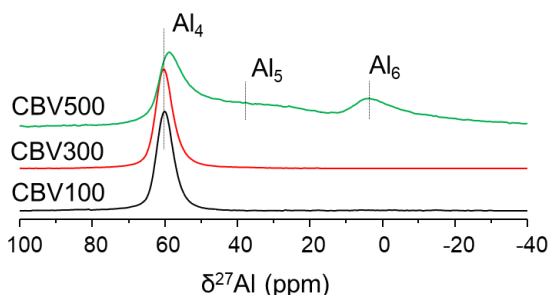
**Figura 7. 12.** a) Patrones de difracción y b) espectros de UV-Vis del catalizador AgNaY95 en diferentes estadios del estudio.

El difractograma del catalizador usado en la reacción de  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  muestra una disminución significativa de la intensidad de los picos de  $\text{Ag}^0$ , que de acuerdo con los resultados obtenidos por UV-Vis, XAS y RMN, que indica que la  $\text{Ag}^0$  se oxida en condiciones de reacción. Sin embargo, un tratamiento posterior del catalizador usado en atmósfera de  $\text{H}_2$  a 400 °C, produce la recuperación de las especies de  $\text{Ag}^0$  (DRX y UV-Vis). En el difractograma del catalizador regenerado se observan los picos atribuidos a  $\text{Ag}^0$  con una intensidad similar comparado respecto del reducido. El espectro de UV-Vis del catalizador regenerado es muy similar al de la muestra tratada con  $\text{H}_2$ , aunque con una relación de intensidades de las

bandas a 275 nm y 390 nm, diferente lo que podría sugerir la formación de una mayor proporción de NPs de Ag<sup>0</sup>.

## 7.2 Influencia del cation de intercambio en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO.

Generalmente, las propiedades del soporte pueden determinar las especies de Ag formadas e influir en su comportamiento catalítico. Por ello, se decidió estudiar la influencia de los cationes alcalinos, la presencia de centros ácidos Brønsted, la relación Si/Al de red y la presencia de EFAL en las especies de Ag formadas y las propiedades catalíticas. Las zeolitas tipo FAU utilizadas han sido la CVB100, CBV300 y CBV500, que poseen una relación Si/Al nominal de 2.5. Las zeolitas CBV100 y CBV300 presentan Na<sup>+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> como cationes de intercambio respectivamente. Por su parte, la zeolita CBV500 posee una relación Si/Al de red de 5.5 y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> como cationes de compensación. En la **Figura 7. 13** se muestran los espectros de RMN de <sup>27</sup>Al de las tres zeolitas comerciales descritas.



**Figura 7. 13.** Espectros de RMN de <sup>27</sup>Al de las zeolitas comerciales tipo FAU.

Los espectros de RMN de <sup>27</sup>Al de las tres zeolitas comerciales que poseen el mismo contenido de Al, muestran una señal principal atribuida a Al tetraédrico ( $\delta^{27}\text{Al} \approx 60$  ppm). Por otro lado, el espectro de RMN de <sup>27</sup>Al de la zeolita CBV500 muestra otras dos señales adicionales que se asignan al Al en entorno pentacoordinado ( $\delta^{27}\text{Al} \approx 38$  ppm) y octaédrico (EFAL,  $\delta^{27}\text{Al} \approx 0$  ppm) como se indica en la **Figura 7. 13**, que constituyen aproximadamente el 33% del aluminio total. La relación Si/Al de red de la zeolita CBV500 se estimó a partir del espectro de RMN de <sup>29</sup>Si resultando ser de Si/Al = 5.5. A partir de las zeolitas comerciales, se prepararon cuatro

muestras con la misma relación Ag/Al: **AgNaY**, **AgHY**, **AgHY<sub>5.5</sub>** y **AgHY<sub>EFAL</sub>** que poseen la composición química descrita en la **Tabla 7. 3**.

**Tabla 7. 3.** Composición química de las zeolitas Ag-Y.

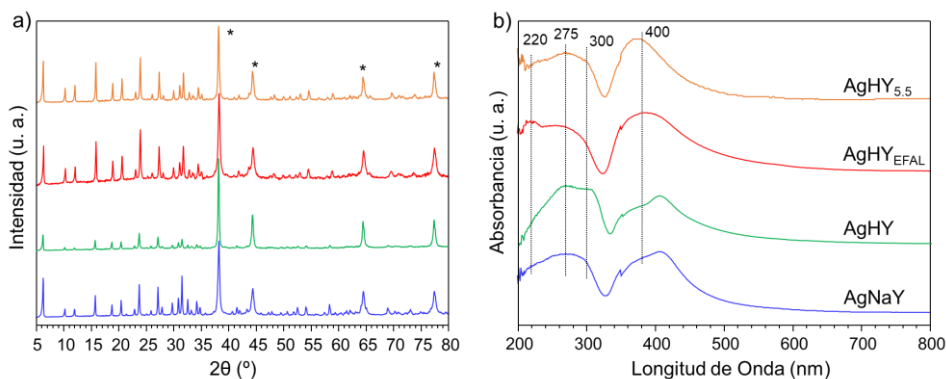
Muestra	%wt Al	Si / Al <sub>red</sub>	Ag / Al <sup>2</sup>	Co-Catión (M <sup>+</sup> )	Zeolita Y Comercial
AgNaY	9.4	2.7	0.30	Na <sup>+</sup>	CBV100
AgHY	9.7	2.4	0.30		CBV300
AgHY <sub>5.5</sub>	5.9	5.4	0.30	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	CBV500
AgHY <sub>EFAL</sub>	10.5	5.5 <sup>1</sup>	0.31		CBV500

<sup>1</sup>Determinado por RMN de <sup>29</sup>Si. <sup>2</sup>Relación determinada por EDX. Relación M<sup>+</sup>/Al = 0.7.

Las zeolitas **AgHY** y **AgNaY** poseen la misma relación Si/Al pero los cationes de compensación que presentan son NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y Na<sup>+</sup> respectivamente. La zeolita **AgHY<sub>EFAL</sub>**, posee un contenido en aluminio del 10.5 % pero la relación Si/Al de red es de 5.5 (determinada por RMN de <sup>29</sup>Si) por lo que presenta aproximadamente un 33 % de EFAL y cationes NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Por otro lado, la zeolita **AgHY<sub>5.5</sub>** se preparó lavando la zeolita comercial CBV500 con (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> para reducir la proporción de Al extrarred hasta un 8 %. Las dos últimas muestras, **AgHY<sub>5.5</sub>** y **AgHY<sub>EFAL</sub>**, se diferencian en la proporción de aluminio extrarred que presentan. Los difractogramas de rayos X muestran que la estructura zeolítica no se ve afectada durante el proceso de intercambio con AgNO<sub>3</sub> y/o eliminación de EFAL y los espectros de UV-Vis que la Ag se encuentra en forma catiónica por la banda que aparece en el espectro de UV-Vis a 220 nm.

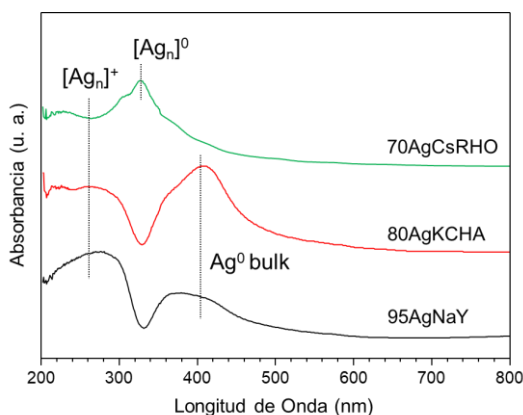
7.2.1 Propiedades estructurales de las zeolitas Ag-Y y su comportamiento catalítico en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO

Las cuatro muestras: **AgNaY**, **AgHY**, **AgHY<sub>5.5</sub>** y **AgHY<sub>EFAL</sub>** se trataron con H<sub>2</sub> a 400 °C y los difractogramas de Rayos X y espectroscopia UV-Vis se muestran en la **Figura 7. 14**.



**Figura 7. 14.** a) Patrones de difracción y b) espectros de UV-Vis de las zeolitas Ag-Y activadas en atmósfera de  $\text{H}_2$  a  $400^\circ\text{C}$ .

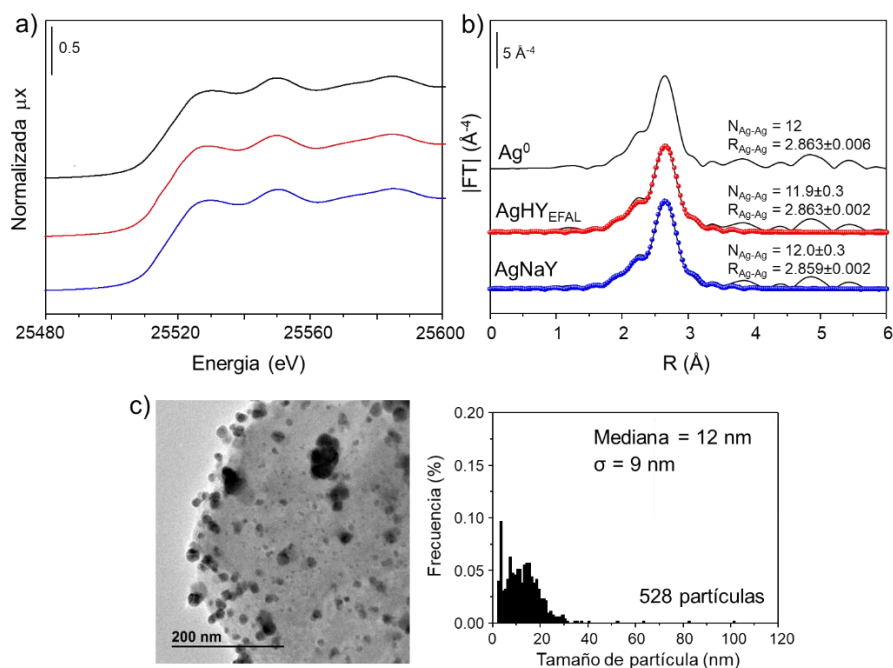
Los difractogramas de DRX en la **Figura 7. 14a** de las zeolitas Ag-Y reducidas no muestran cambios en la cristalinidad de la zeolita y se identifican los cuatro picos atribuidos a  $\text{Ag}^0$  (\*). En los espectros de UV-Vis se observan las dos bandas anchas situadas a 275 nm y 400 nm aproximadamente, atribuidas a clústeres y NPs de  $\text{Ag}^0$  respectivamente. En la muestra y **AgHY<sub>EFAL</sub>** se observa una ligera contribución de la banda a 220 nm que podría indicar que la reducción de la Ag no ha sido completa. Los espectros de UV-Vis de las zeolitas Ag-Y reducidas a  $400^\circ\text{C}$  son similares independientemente de la cantidad de Ag y las propiedades del soporte. Sin embargo, resultados obtenidos en nuestro grupo indican que la topología de la zeolita determina la naturaleza de las especies de Ag que se forman como se ilustra en la **Figura 7. 15**, para las zeolitas tipo 80AgKCHA(2.5), 95AgNaY(2.5) y 70AgCsRHO(4.5) con relaciones Si/Al indicadas entre paréntesis, conteniendo cationes alcalinos y relaciones Ag/Al similares.



**Figura 7. 15.** Espectros de UV-Vis de las Ag-Zeolitas, conteniendo Ag/Al > 0.70 y cationes alcalinos que se indican en la figura.

Los espectros UV-Vis, **Figura 7. 15**, de las zeolitas CHA e Y muestran las bandas a 275 nm y 400 nm, mientras que la zeolita RHO muestra un espectro totalmente diferente con una banda principal a 330 nm atribuido a clústeres neutros y cargados de Ag.<sup>15-17</sup> De hecho, el análisis de los espectros XAS de las zeolitas **80AgKCHA** y **70AgCsRHO** dan índices de coordinación de 12 átomos y 8 átomos respectivamente, lo que probaría una mayor dispersión de las especies metálicas en la zeolita RHO.

Dado que los resultados obtenidos por UV-Vis y DRX son similares para las zeolitas **Ag-Y**, se escogió la zeolita **AgHY<sub>EFAL</sub>** tratada con  $\text{H}_2$  para ser estudiada por XAS. En la **Figura 7. 16** se muestran los espectros de XANES y la transformada de Fourier de las oscilaciones EXAFS para las zeolitas **AgNaY** y **AgHY<sub>EFAL</sub>**. Además, se incluye la distribución de tamaño de partícula obtenida por TEM para esta última.



**Figura 7. 16.** a) Espectros XANES normalizados y b) Transformada de Fourier de las oscilaciones EXAFS de las zeolitas AgNaY y AgHY<sub>EFAL</sub> activadas con H<sub>2</sub> a 400 °C. c) Distribución de tamaño de partícula obtenida por TEM para la zeolita AgHY<sub>EFAL</sub>.

Los espectros de XAS de la zeolita **AgHY<sub>EFAL</sub>** son idénticos al del patrón de Ag y la distribución de tamaño de partícula es idéntica a la observada para la zeolita **30AgNaY** (Figura 7. 6), por lo que se puede afirmar que el tratamiento con H<sub>2</sub> produce en las dos zeolitas NPs de Ag metal mayores a 5 nm. La FT de las oscilaciones EXAFS muestra una única contribución a 2.6-3.0 Å correspondiente a un entorno de coordinación y distancias de enlace Ag-Ag de 12 y 2.86 Å respectivamente como se indica en la Figura 7. 16, lo que indica la presencia de NPs de Ag tipo *bulk*.

La Figura 7. 17 muestra los espectros de RMN de <sup>27</sup>Al de las cuatro zeolitas reducidas con H<sub>2</sub>. Los espectros de las zeolitas **AgNaY**, **AgHY** y **AgHY<sub>5,5</sub>** son similares con una señal principal a  $\delta^{27}Al \approx 60$  ppm del aluminio en coordinación tetraédrica en la red de la zeolita y una señal poco intensa a  $\delta^{27}Al = 0$  ppm indicativa de una pequeña fracción de Al en coordinación octaédrica. Sin embargo, el espectro de RMN de <sup>27</sup>Al de la zeolita **AgHY<sub>EFAL</sub>** es idéntico al de la muestra CBV500 (Figura 7. 13).

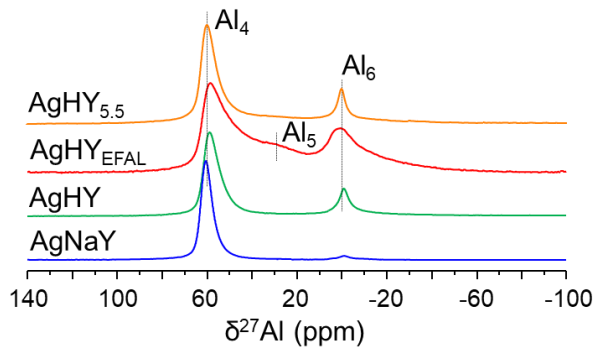


Figura 7. 17. Espectros de RMN de <sup>27</sup>Al de las zeolitas tratadas con H<sub>2</sub>.

La **Figura 7. 18** muestra la actividad catalítica de las zeolitas reducidas en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO. Las zeolitas **AgNaY** y **AgHY** (Si/Al=2.5 y Ag/Al = 0.3) muestran una actividad catalítica superponible con T<sub>50%</sub> = 275 °C, mientras que las zeolitas **AgHY<sub>EFAL</sub>** y **AgHY<sub>5.5</sub>**, con una relación Si/Al de red más alta presentan una menor actividad, de manera que el T<sub>50%</sub> disminuye tal que: **AgNaY** ≈ **AgHY** (T<sub>50%</sub> = 275 °C) > **AgHY<sub>EFAL</sub>** (T<sub>50%</sub> = 400 °C) > **AgHY<sub>5.5</sub>** (T<sub>50%</sub> = 475 °C). La menor actividad catalítica de la zeolita **AgHY<sub>5.5</sub>** se podría atribuir al menor %<sub>wt</sub> de Ag comparada con la zeolita **AgHY<sub>EFAL</sub>**.

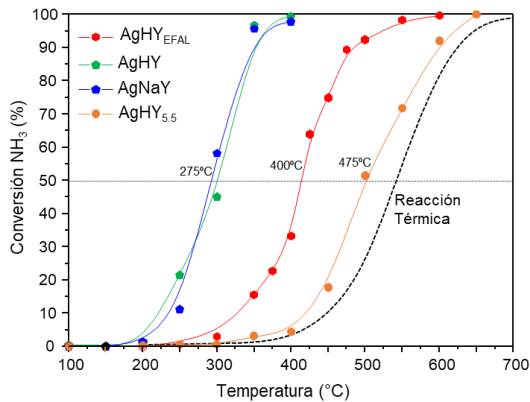
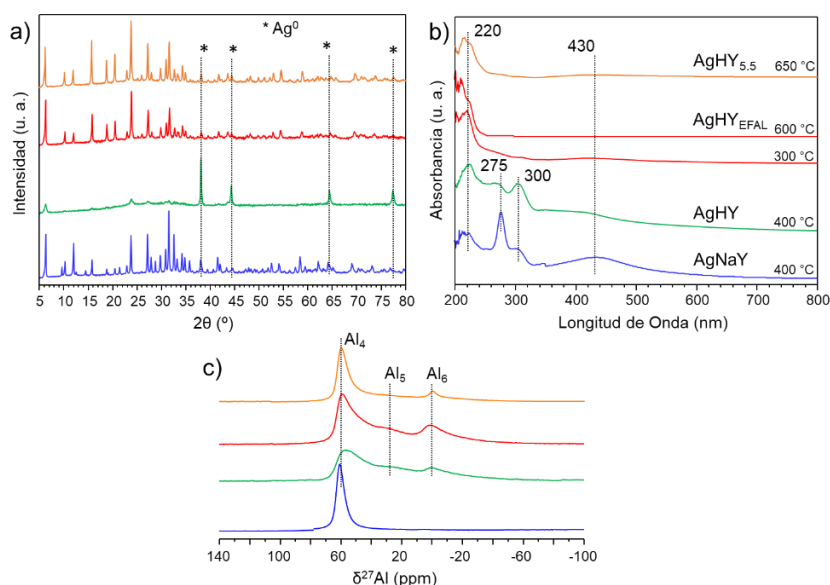


Figura 7. 18. Reacción de NH<sub>3</sub>-SCO para las zeolitas preparadas. Marcada con una línea horizontal las T<sub>50%</sub> de cada una de las zeolitas.

En cuanto a la selectividad a los productos de reacción, a bajas temperaturas se observa la formación exclusivamente de N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O

mientras a altas temperaturas NO y N<sub>2</sub>.<sup>1</sup> La selectividad a N<sub>2</sub> de los catalizadores **AgNaY** y **AgHY** en el T<sub>50%</sub> = 275°C es de 40% y 65% respectivamente, lo que sugiere que la presencia de centros Brønsted favorece la formación de N<sub>2</sub>. Cuando se alcanza el 100% de conversión, la selectividad a N<sub>2</sub> es de 70% y 80% respectivamente, siendo de nuevo ligeramente inferior para la zeolita que contiene cationes alcalinos. La selectividad a N<sub>2</sub> de los catalizadores **AgHY<sub>EFAL</sub>** y **AgHY<sub>5.5</sub>** a T<sub>50%</sub> = 400 - 475°C respectivamente, es de 80 y 66 % respectivamente, lo que podría atribuirse a la mayor temperatura de reacción. Hay que hacer notar que el comportamiento catalítico de la zeolita **AgHY<sub>EFAL</sub>** es diferente al de los catalizadores **AgNaY** y **AgHY** a pesar de tener la misma composición química y contener las mismas especies de Ag.

En la **Figura 7. 19** se muestran los difractogramas de DRX y los espectros de UV-Vis y RMN de <sup>27</sup>Al de los catalizadores después del test de NH<sub>3</sub>-SCO. En los espectros de UV-Vis se indica la temperatura final de reacción.



**Figura 7. 19.** a) Difractogramas de Rayos X, b) espectros de UV-Vis y c) RMN de <sup>27</sup>Al de las zeolitas expuestas al test catalítico. Para la zeolita AgHY<sub>EFAL</sub> se muestran los espectros de UV-Vis tras el test catalítico a 300°C y 600°C.

Sólo los espectros de UV-Vis de las zeolitas **AgHY** y **AgNaY** muestran la banda alrededor de 400 nm, atribuida a especies de Ag metal,



además de las bandas a 275 nm y 300 nm atribuidas a [Ag<sub>m</sub>]<sup>δ+</sup> y [Ag<sub>n</sub>]<sup>0</sup> respectivamente y a 220 nm que se atribuye a Ag<sup>+</sup>.<sup>2-5, 18</sup> Por otro lado, los espectros de UV-Vis de las zeolitas **AgHY**<sub>EFAL</sub> y **AgHY**<sub>5.5</sub> muestran una única señal a 220 nm atribuida a Ag<sup>+</sup>, que indica la re-oxidación completa de Ag metal, incluso a 300°C dónde la zeolita no presenta todavía actividad catalítica.

Los difractogramas de Rayos X, **Figura 7. 19a**, confirman lo observado por UV-Vis, sólo en las zeolitas **AgNaY** y **AgHY** es posible identificar los picos atribuidos a la Ag<sup>0</sup>(\*), observándose la amorfización parcial de únicamente el catalizador **AgHY**. La **Figura 7. 19c** presenta los espectros de RMN de <sup>27</sup>Al de los catalizadores **AgNaY**, **AgHY**<sub>EFAL</sub>, **AgHY**<sub>5.5</sub> y **AgHY**, y únicamente el espectro de la zeolita **AgHY** es significativamente diferente a los mostrados en la **Figura 7. 17**, presentando una proporción elevada de especies de Al<sub>5</sub> y Al<sub>6</sub> (EFAL), lo que justifica la pérdida de cristalinidad observada por DRX.

### 7.2.2 Estudios por espectroscopia infrarroja *in situ* de la reacción NH<sub>3</sub>-SCO

El objetivo de este estudio es determinar las especies que se forman en los catalizadores a diferentes temperaturas de reacción mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) *in situ*. Para ello, se han seleccionado los catalizadores **AgNaY**, **AgHY** y **AgHY**<sub>EFAL</sub> que se redujeron *in situ* (H<sub>2</sub> a 400°C) y posteriormente se expusieron a la atmósfera de reacción (NH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>) en un tubo de cuarzo.

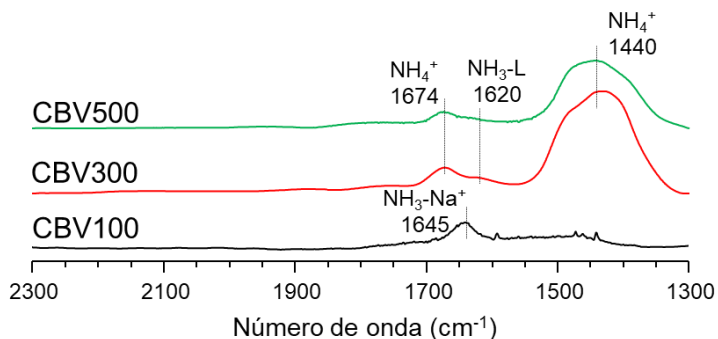
La **Tabla 7. 4** muestra los resultados de la cuantificación de las especies de Ag<sup>+</sup> y Ag<sup>0</sup> utilizando CO como molécula sonda de IR<sup>19</sup> en las zeolitas antes y después de la reducción con H<sub>2</sub> a 400°C.

**Tabla 7. 4.** Cuantificación de las especies de Ag por FTIR (adsorción de CO) en las zeolitas intercambiadas y sometidas al tratamiento con H<sub>2</sub>.

	AgNaY		AgHY		AgHY <sub>EFAL</sub>	
	Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>0</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>0</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>0</sup>
Intercambio	505	20	535	50	550	50
Trat. H <sub>2</sub>	0	250	0	200	0	300

Tras exponer los materiales a una atmósfera de H<sub>2</sub> a 400°C, la plata se reduce por completo obteniéndose alrededor de 200 – 300 μmol/g de Ag<sup>0</sup> para las tres zeolitas **AgNaY**, **AgHY** y **AgHY<sub>EFAL</sub>**. Además, los valores obtenidos tras la cuantificación de la Ag<sup>0</sup> indican que los tamaños de las NPs de Ag son similares de acuerdo con los resultados obtenidos por TEM de las zeolitas **AgNaY30** y **AgHY<sub>EFAL</sub>**. Puesto que el CO se absorbe en la superficie, sólo se detectarán los átomos de Ag superficiales de las NPs, por lo que la cantidad de Ag determinada en los materiales reducidos es menor.<sup>19</sup>

En la **Figura 7. 20** se muestran los espectros de FTIR de las zeolitas comerciales CBV100, CBV300, CBV500 tras la adsorción de NH<sub>3</sub> con fines comparativos.

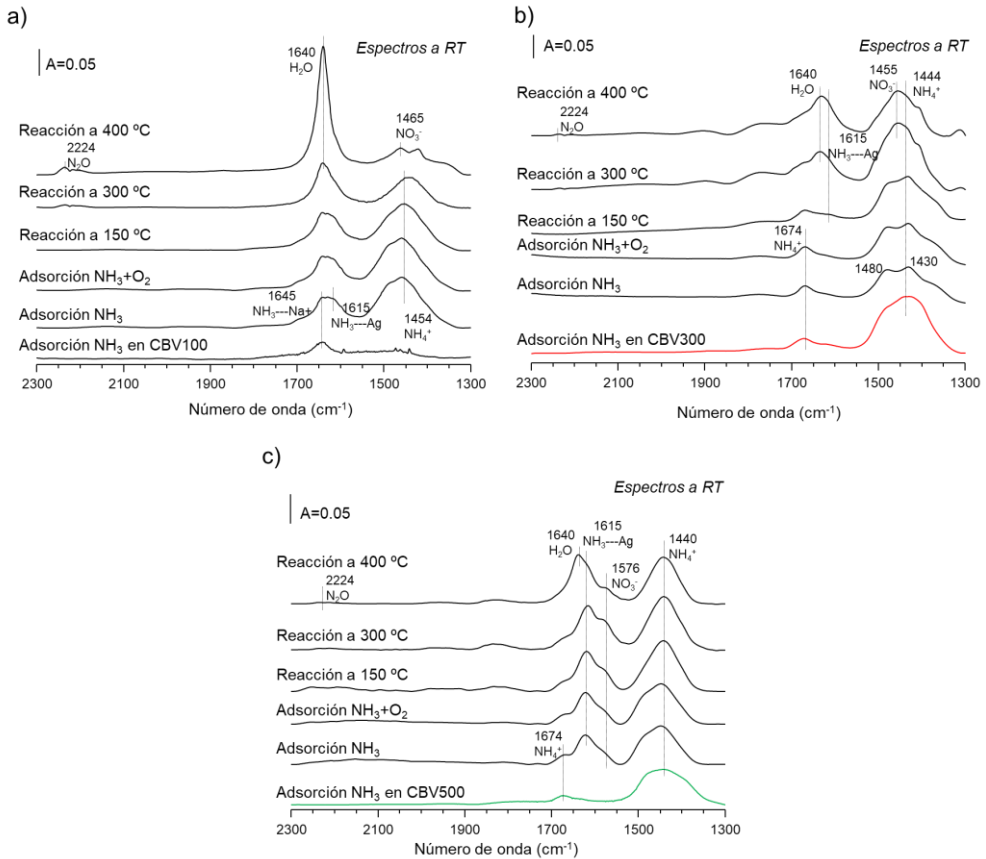


**Figura 7. 20.** Espectros FTIR tras adsorción de NH<sub>3</sub> en las zeolitas comerciales utilizadas para preparar los catalizadores.

Los espectros FTIR tras la adsorción de NH<sub>3</sub> (**Figura 7. 20**) de las zeolitas CBV500 y CBV300 son muy similares y muestran dos bandas principales a 1440 cm<sup>-1</sup> y 1674 cm<sup>-1</sup> atribuidas a la formación de grupos NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en los centros Brønsted y una más débil a 1620 cm<sup>-1</sup> debida a la adsorción de NH<sub>3</sub> en centros Lewis. La banda a 1440 cm<sup>-1</sup> es el doble de intensa en la zeolita CBV300 debido a la mayor proporción de Al en red en la zeolita CBV300. La banda a 1620 cm<sup>-1</sup> en el espectro de la zeolita CBV500 es prácticamente despreciable lo que sugiere que las especies EFAL no aportan acidez Lewis al material o no son capaces de coordinar NH<sub>3</sub> en las condiciones estudiadas. El espectro FTIR de la zeolita CBV100 tras exponer

la zeolita a una atmósfera de NH<sub>3</sub> sólo muestra una señal a 1645 cm<sup>-1</sup> atribuida a la adsorción de NH<sub>3</sub> en centros Lewis, en este caso el Na<sup>+</sup>, y no se observa la formación de grupos NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dado que todas las cargas negativas introducidas por el Al están compensadas por Na<sup>+</sup>.

En la **Figura 7. 21** se muestran los espectros de FTIR *in situ* de los catalizadores **AgNaY**, **AgHY** y **AgHY<sub>EFAL</sub>** reducidos y expuestos a una atmósfera con la mezcla de reacción de NH<sub>3</sub>-SCO en tubo cerrado. Los espectros registrados tras la adsorción de NH<sub>3</sub> a temperatura ambiente en los tres catalizadores reducidos muestran una banda principal entre 1450 – 1440 cm<sup>-1</sup> y otra más débil a 1674 cm<sup>-1</sup> que se atribuyen a la formación de especies tipo NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sobre los centros Brønsted de la zeolita. El desdoblamiento de la banda a 1440 cm<sup>-1</sup> en el espectro de la zeolita **AgHY** está atribuido a una interacción fuerte del NH<sub>3</sub> con los centros Brønsted y oxígenos de red y a la formación de dímeros de amoníaco (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>...NH<sub>3</sub>).<sup>20-</sup><sup>21</sup> En la zeolita **AgNaY** reducida se identifican las bandas a 1450 – 1440 cm<sup>-1</sup> y 1674 cm<sup>-1</sup> ya que la reducción de la Ag<sup>+</sup> a Ag<sup>0</sup> va acompañada de la aparición de los centros Brønsted necesarios para mantener la neutralidad de cargas. Los espectros de las zeolitas **AgNaY** y **AgHY<sub>EFAL</sub>** permiten identificar una banda a 1620 cm<sup>-1</sup> que se atribuye a la presencia de moléculas de NH<sub>3</sub> adsorbidas en la Ag metálica y/o clústeres de Ag, que no se observa en la zeolita **AgHY** probablemente debido al mayor contenido en Al y por tanto una mayor disponibilidad de centros Brønsted para estabilizar el amoníaco. La posterior introducción de O<sub>2</sub> no afecta a las especies observadas en los espectros FTIR de los tres catalizadores.



**Figura 7. 21.** Espectros FTIR en condiciones de reacción para los catalizadores a) AgNaY, b) AgHY y c) AgHY<sub>EFAL</sub>.

El espectro de la zeolita **AgNaY** con la mezcla de reacción a 150 °C muestra una ligera disminución de la banda a 1454  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_4^+$ -Brønsted) y la aparición de una nueva banda a 1640  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a agua, que es uno de los productos de reacción. Al aumentar la temperatura de reacción a 300 °C, las bandas a 1454 y 1615/1645  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NH}_3\text{-L}$  disminuyen, la banda a 1640  $\text{cm}^{-1}$  del  $\text{H}_2\text{O}$  aumenta notablemente su intensidad y aparece una nueva señal a 2224  $\text{cm}^{-1}$  atribuida al  $\text{N}_2\text{O}$ , que es uno de los subproductos de reacción. A 400 °C se observan claramente las bandas atribuidas al  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , y la desaparición de la banda a 1454  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_4^+$ -Brønsted) identificándose una señal a 1465  $\text{cm}^{-1}$  debida a especies tipo nitratos monodentados ( $\text{NO}_3^-$ ). Resultados similares se observan para el catalizador **AgHY** (Figura 7. 21b), a 150 °C se identifican especies de  $\text{NH}_3\text{-L}$

L (1620 cm<sup>-1</sup>) y cuando se alcanzan los 300 – 400 °C se aprecia la disminución de la banda a 1440 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-B) especies amonio y un incremento de la banda del H<sub>2</sub>O a 1640 cm<sup>-1</sup> y la identificación de especies de N<sub>2</sub>O por la banda a 2224 cm<sup>-1</sup>.

Los espectros FTIR de la zeolita **AgHY**<sub>EFAL</sub> con la mezcla de reacción (**Figura 7. 21c**) muestran que al aumentar la temperatura la banda a 1620 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>3</sub>-L) disminuye su intensidad mientras que la banda a 1440 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-B) no se altera. A temperaturas mayores, se puede apreciar la banda a 1640 cm<sup>-1</sup> asociada a agua. En esta zeolita es posible observar desde los 150°C en atmósfera de reacción la aparición de una banda asociada a nitratos bidentados (1576 cm<sup>-1</sup>) que junto con la invariabilidad de la señal a 1440 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-B), sugeriría que el mecanismo de reacción en la zeolita **AgHY**<sub>EFAL</sub> es ligeramente diferente al que ocurre en las zeolitas **AgNaY** y **AgHY**.

A la vista de los resultados obtenidos mediante los estudios de FTIR, se puede concluir que la fortaleza ácida de los centros Brønsted juega un papel importante en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO. Las zeolitas ácidas y especialmente la que posee una relación Si/Al de red alrededor de 5.5 (**AgHY**<sub>EFAL</sub>) posee centros ácidos Brønsted más fuertes y el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> formado en dichos centros es menos reactivo.

Estudios de FTIR *in situ*, realizados sobre catalizadores tipo Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y zeolitas ácidas conteniendo Ag han mostrado la formación de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> durante la oxidación del NH<sub>3</sub>, lo que sugiere que el mecanismo de la reacción es tipo i-SCR. En este mecanismo, la reacción se inicia con la oxidación del amoniaco para formar diferentes especies tipo NO<sub>x</sub><sup>-</sup> que reaccionan con moléculas adicionales de NH<sub>3</sub> para formar N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. En este trabajo, se ha observado la presencia de especies oxidadas de amoniaco (especialmente nitratos) al igual que se ha propuesto en bibliografía. Por tanto, parece que en materiales conteniendo Ag, zeolitas o alúminas, el mecanismo que gobierna la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO es el tipo i-SCR en el rango de temperaturas de reacción del trabajo.<sup>2-4</sup>

La **Tabla 7. 5** muestra la proporción de Ag metálica y catiónica utilizando FTIR y CO como molécula sonda<sup>19</sup> en los catalizadores sometidos a la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO. Además se incluyen los datos obtenidos para los catalizadores reducidos y tratados posteriormente con O<sub>2</sub> a 400°C (Red-ox).

**Tabla 7. 5.** Resultados de la cuantificación FTIR utilizando CO como molécula sonda de las especies de Ag<sup>+</sup> y Ag<sup>0</sup> en las zeolitas sometidas al test catalítico y las zeolitas tratadas en O<sub>2</sub> tras activar con H<sub>2</sub>.

μmol/g	AgNaY		AgHY		AgHY <sub>EFAL</sub>	
	Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>0</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>0</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>0</sup>
Test Catal.	125	187	295	85	500	10
Red-Ox	270	150	180	120	400	50

Los resultados de la **Tabla 7. 5** muestran que, para las zeolitas **AgNaY** y **AgHY**, aproximadamente el 30 % y el 60 % de la Ag<sup>0</sup> se ha oxidado a Ag<sup>+</sup>, por lo que los cationes alcalinos estabilizan las especies de Ag<sup>0</sup> en el material. Las especies de Ag<sup>0</sup> en la zeolita **AgHY<sub>EFAL</sub>** (Si/Al=5.5) se re-oxidan completamente en condiciones de reacción por lo que una menor relación Si/Al de red de la zeolita también parece jugar un papel importante en la estabilidad de las especies de Ag<sup>0</sup>. Los resultados de la cuantificación de las especies de Ag en las Ag-Zeolitas reducidas y oxidadas indican que sólo para la zeolita **AgNaY** la reoxidación es más favorable en presencia de O<sub>2</sub>. Estos resultados sugieren que tanto la relación Si/Al como la presencia de centros ácidos Brønsted afectan a la estabilidad de la Ag<sup>0</sup> en las zeolitas. La comparación entre la exposición de los catalizadores a condiciones de reacción o atmósfera de O<sub>2</sub>, partiendo de catalizadores reducidos, muestra que la reoxidación es más favorable incluso en condiciones de reacción.

### 7.3 Conclusiones.

El conjunto de resultados obtenidos en este capítulo permite establecer las siguientes conclusiones:

1. El tratamiento de las Ag-Zeolitas en atmósfera de H<sub>2</sub> produce la reducción de Ag<sup>+</sup>, formando partículas de Ag<sup>0</sup> que es la verdadera especie activa en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO. Esta especiación no está afectada por la relación Ag/Al, la presencia de cationes alcalinos o centros Brønsted o la presencia de EFAL.

2. El tamaño de las partículas de plata aumenta al aumentar el contenido en plata (relación molar Ag/Al) de las Ag-zeolitas.
3. La actividad catalítica de las Ag-zeolitas aumenta con el contenido en Ag, pero el estudio de los catalizadores durante (XAS) y después de la reacción (RMN de <sup>109</sup>Ag, UV-Vis, DRX) revelaron que la Ag<sup>0</sup> se re-dispersa y re-oxida a Ag<sup>+</sup> en condiciones de reacción.
4. La relación Si/Al baja y la presencia de cationes alcalinos en las Ag-zeolitas estabilizan las partículas de Ag<sup>0</sup> en condiciones de reacción NH<sub>3</sub>-SCO, mejorando sus propiedades catalíticas.
5. En las zeolitas FAU con relación Si/Al = 5.5 de red y centros Brønsted, la Ag<sup>0</sup> se re-oxida por completo incluso antes de que el catalizador presente actividad catalítica. Pero dichas especies se pueden recuperar volviendo a hidrogenar el material.
6. El estudio in situ por espectroscopia infrarroja de las zeolitas demostró que la fortaleza ácida de los centros Brønsted depende de la relación Si/Al, siendo la interacción mayor cuanto mayor es la relación Si/Al y la identificación de especies tipo NO<sub>3</sub><sup>-</sup> apoyan el mecanismo i-SCR para la reacción NH<sub>3</sub>-SCO en Ag-zeolitas.

## 7.4 Bibliografía.

1. Chmielarz, L.; Jabłońska, M., Advances in Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Dinitrogen: A Review. *RSC Advances* **2015**, *5*, 43408-43431.
2. Wang, F.; Ma, J.; He, G.; Chen, M.; Zhang, C.; He, H., Nanosize Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for the Selective Catalytic Oxidation of Ammonia. *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 2670-2682.
3. Wang, F.; He, G.; Zhang, B.; Chen, M.; Chen, X.; Zhang, C.; He, H., Insights into the Activation Effect of H<sub>2</sub> Pretreatment on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for the Selective Oxidation of Ammonia. *ACS Catalysis* **2019**, *9*, 1437-1445.
4. Góra-Marek, K.; Tarach, K. A.; Piwowarska, Z.; Łaniecki, M.; Chmielarz, L., Ag-Loaded Zeolites Y and Usy as Catalysts for Selective Ammonia Oxidation. *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6*, 1651-1660.
5. Qu, Z.; Wang, H.; Wang, S.; Cheng, H.; Qin, Y.; Wang, Z., Role of the Support on the Behavior of Ag-Based Catalysts for NH<sub>3</sub> Selective Catalytic Oxidation (NH<sub>3</sub>-SCO). *Applied Surface Science* **2014**, *316*, 373-379.
6. Baerlocher, C., et al., Preface. In *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*, Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., Eds. Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007; pp 1-2.
7. Coutiño-Gonzalez, E.; Baekelant, W.; Steele, J. A.; Kim, C. W.; Roeffaers, M. B. J.; Hofkens, J., Silver Clusters in Zeolites: From Self-Assembly to Ground-Breaking Luminescent Properties. *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50*, 2353-2361.
8. Yang, H.; Ma, C.; Zhang, X.; Li, Y.; Cheng, J.; Hao, Z., Understanding the Active Sites of Ag/Zeolites and Deactivation Mechanism of Ethylene Catalytic Oxidation at Room Temperature. *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 1248-1258.
9. Popovych, N.; Kyriienko, P.; Soloviev, S.; Baran, R.; Millot, Y.; Dzwigaj, S., Identification of the Silver State in the Framework of Ag-Containing Zeolite by Xrd, FTIR, Photoluminescence, 109Ag NMR, EPR, DR UV-Vis, TEM and XPS Investigations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 29458-29465.
10. Nashner, M. S.; Frenkel, A. I.; Adler, D. L.; Shapley, J. R.; Nuzzo, R. G., Structural Characterization of Carbon-Supported Platinum– Ruthenium Nanoparticles from the Molecular Cluster Precursor PtRu<sub>5</sub>C(CO)<sub>16</sub>. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 7760-7771.
11. De Graaf, J.; Van Dillen, A.; De Jong, K.; Koningsberger, D., Preparation of Highly Dispersed Pt Particles in Zeolite Y with a Narrow Particle Size Distribution: Characterization by Hydrogen Chemisorption, TEM, EXAFS Spectroscopy, and Particle Modeling. *Journal of Catalysis* **2001**, *203*, 307-321.
12. Gang, L.; Anderson, B. G.; van Grondelle, J.; van Santen, R. A., Low Temperature Selective Oxidation of Ammonia to Nitrogen on Silver-Based Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *40*, 101-110.
13. Shimizu, K.-i.; Sugino, K.; Kato, K.; Yokota, S.; Okumura, K.; Satsuma, A., Formation and Redispersion of Silver Clusters in Ag-MFI Zeolite as Investigated by Time-Resolved XRF and UV-Vis. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 1683-1688.
14. Bartolomeu, R.; Azambre, B.; Westermann, A.; Fernandes, A.; Bértolo, R.; Hamoud, H. I.; Henriques, C.; Da Costa, P.; Ribeiro, F., Investigation of the Nature of Silver Species on Different Ag-Containing NO<sub>x</sub> Reduction Catalysts: On the Effect of the Support. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *150-151*, 204-217.
15. Gurin, V. S.; Bogdanchikova, N. E.; Petranovskii, V. P., Few-Atomic Silver Clusters in Zeolites: Ab Initio Molecular Dynamics Calculation and Optical Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 12105-12110.



16. Ogden, J.; Bogdanchikova, N.; Corker, J.; Petranovskii, V., Structure of Silver Clusters Embedded in Erionite Channels. In *The European Physical Journal D*, Springer: 1999; pp 605-608.
17. Fiddy, S.; Bogdanchikova, N.; Petranovskii, V.; Ogden, J.; Avalos-Borja, M., Exafs and Optical Spectroscopy Characterisation of Silver within Zeolite Matrices. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: 2002; Vol. 142, pp 1939-1946.
18. Xu, G.; Ma, J.; Wang, L.; Lv, Z.; Wang, S.; Yu, Y.; He, H., Mechanism of the H<sub>2</sub> Effect on NH<sub>3</sub>-Selective Catalytic Reduction over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Kinetic and Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy Studies. *ACS Catalysis* **2019**, *9*, 10489-10498.
19. Tarach, K.; Góra-Marek, K.; Chrzan, M.; Walas, S., Quantification of Silver Sites in Zeolites: Carbon Monoxide Sorption Monitored by Ir Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 23751-23760.
20. Zecchina, A.; Marchese, L.; Bordiga, S.; Pazè, C.; Gianotti, E., Vibrational Spectroscopy of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Ions in Zeolitic Materials: An Ir Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 10128-10135.
21. Datka, J.; Góra-Marek, K., Ir Studies of the Formation of Ammonia Dimers in Zeolites Ton. *Catalysis Today* **2006**, *114*, 205-210.



## CAPÍTULO 8.

CONCLUSIONES /  
GENERAL REMARKS



En la presente tesis doctoral se han estudiado exhaustivamente las propiedades estructurales de zeolitas pura sílice y tipo aluminosilicato sintetizadas con diferentes familias de ADEs en su forma original y sometidas a tratamientos *post*-síntesis. Por otro lado, también se ha estudiado la influencia de las características del soporte zeolítico en las especies de Ag que se forman en las Ag-zeolitas y sus propiedades catalíticas en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO. Los estudios realizados en la presente tesis doctoral permiten extraer las siguientes conclusiones:

### 8.1. Estudio de las propiedades estructurales de la zeolita RTH pura sílice por Resonancia Magnética Nuclear.

- Las propiedades estructurales de la zeolita RTH sintetizada con el catión <sup>1</sup>Pr<sub>3</sub>MeP<sup>+</sup> dependen de las condiciones de síntesis, y están asociadas a la posición del átomo de flúor que puede coordinarse a átomos de silicio en distintas posiciones cristalográficas.
- La combinación de RMN con cálculos teóricos y DRX de alta resolución ha permitido resolver la estructura de la zeolita que posee mayor orden estructural, obtenida a tiempos de cristalización largos.
- La utilización de experimentos de RMN tipo DQ-SQ de <sup>29</sup>Si para la zeolita RTH calcinada (tratamiento con H<sub>2</sub> seguido de calcinación en aire a altas temperaturas) ha permitido determinar la conectividad de las señales de <sup>29</sup>Si.
- Durante la síntesis de la zeolita empleando el catión <sup>1</sup>Pr<sub>3</sub>MeP<sup>+</sup>, se observó la transformación de una fase cristalina más densa a otra con menor densidad de red (STF - > RTH).

### 8.2. Distribución de <sup>19</sup>F, defectos zeolíticos y aluminio en la zeolita MFI: importancia del agente director de estructura.

- La naturaleza química y el tamaño del ADE determina las propiedades finales de la zeolita silicalita-1, favoreciéndose la formación de defectos de red al utilizar cationes voluminosos y cationes tipo alquilfosfonio.
- El empleo de la técnica de RMN junto con cálculos teóricos ha permitido asignar la señal de flúor a  $\delta^{19}\text{F} \approx -80$  ppm es debida a un

átomo de flúor en el interior de la caja *t-meI* en una localización diferente al que produce la señal a  $\delta^{19}\text{F} \approx -65$  ppm.

- Los defectos zeolíticos (Si-O $\cdots$ HO-Si) contienen tres grupos Si-OH y se localizan próximos a los carbonos terminales de las cadenas alquílicas del ADE.
- Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas originales, sintetizadas con distintos ADEs y relaciones Si/Al variable, presentan diferencias muy significativas que desaparecen al calcinar. Por lo que se atribuyen a modificaciones en los ángulos TOT inducidos por la distinta naturaleza del ADE.
- La morfología y tamaño de los cristales zeolíticos depende del ADE utilizado y de la composición química del material, obteniéndose cristales de menor tamaño al introducir Al y utilizar ADEs fosforados.

### 8.3. Estudio de las interacciones Al-P en zeolitas RTH y MFI calcinadas.

- Las zeolitas P-MFI y P-RTH con cantidades variables de P se sintetizaron utilizando alquilfosfonios y mezclas de alquilfosfonios con alquilamonios.
- Las zeolitas P-MFI y P-RTH calcinadas o tratadas con vapor de agua contienen, además del Al<sub>4</sub>, Al<sub>4d</sub>, Al<sub>5</sub> y Al<sub>6</sub> que están enlazadas a especies P, pudiendo estar di-coordinadas.
- El lavado de las zeolitas P-MFI con NH<sub>4</sub>Acet condujo a la eliminación casi total del fósforo del interior del material (P/Al < 0.1), recuperándose la intensidad de la señal de Al<sub>4</sub> y las propiedades texturales y ácidas de la zeolita.
- Las zeolitas MFI modificadas con P muestran una buena actividad catalítica en la reacción de MTO, favoreciendo la obtención de propeno, mientras que las zeolitas RTH no muestran un buen comportamiento catalítico para esta reacción.

#### 8.4. Ag-FAU zeolitas para la reacción de oxidación catalítica selectiva de amoníaco.

- El tratamiento con H<sub>2</sub> de la zeolita tipo FAU intercambiada con Ag<sup>+</sup> (Ag-FAU) da lugar a clusters tipo [Ag<sub>n</sub>]<sup>δ</sup> y [Ag<sub>n</sub>]<sup>0</sup> así como NPs de Ag<sup>0</sup> (bulk). Siendo estas últimas las especies activas en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO.
- La actividad catalítica y selectividad a N<sub>2</sub> aumentan al aumentar el contenido en Ag de la zeolita Ag-FAU.
- Las Ag-Zeolitas se modifican significativamente durante la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO, produciéndose la dispersión y oxidación de las NPs de plata para formar Ag<sup>+</sup>. Este efecto es más favorable para relaciones Si/Al de red alta y en presencia de centros ácidos Brønsted.
- Los estudios realizados por FTIR *in situ* han permitido identificar especies intermedias tipo NO<sub>3</sub><sup>-</sup> que estarían de acuerdo con un mecanismo de reacción tipo i-SCR.

Here, pure silica or aluminosilicate RTH and MFI zeolites obtained with a wide number of OSDAs, as synthesized and submitted to thermal treatments, have been deeply characterized. Besides this, the role of the zeolitic support on the silver species formed and their behaviour on the  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  reaction have been studied. The results presented in this doctoral thesis lead to the following conclude:

### 8.1. Study of the structural properties of pure silica RTH-type zeolite by Nuclear Magnetic Resonance.

- The structural properties of the pure silica RTH zeolite obtained with  ${}^i\text{Pr}_3\text{MeP}^+$  as OSDA depend on the synthesis conditions, and are correlated with the occurrence of the Si-F bonds in different crystallographic positions.
- The combination of solid state NMR, DFT calculations and high resolution XRD allowed resolving the structure of the pure silica RTH zeolite obtained at long crystallization times.
- The  ${}^{29}\text{Si}$  DQ-SQ NMR spectra of the thermal treated RTH zeolite ( $\text{H}_2$  flux followed by calcination at high temperatures) has allowed determining the connectivity of the  ${}^{29}\text{Si}$  NMR signals
- During the synthesis carried out using the  ${}^i\text{Pr}_3\text{MeP}^+$  cation, it was observed the zeolitic transformation from the STF to the RTH structure with lower framework density.

### 8.2. Fluorine, zeolitic defects and aluminium distribution in the MFI structure: importance of the OSDA.

- The nature and size of the OSDA used in the synthesis affects the characteristics of the silicalite-1 zeolite. The use of bulky or P-based OSDA favours less ordered crystals with a higher proportion of zeolitic defects.
- The results observed by NMR and theoretical calculations suggest that the NMR signal at  $\delta^{19}\text{F} \approx -80$  ppm is due to fluorine atoms into the *t-mel* cage in a different location than that giving the signal at  $\delta^{19}\text{F} \approx -65$  ppm.



- Zeolitic defects (Si-O<sup>-</sup>...HO-Si) involve three Si-OH groups around the Si-O<sup>-</sup> specie and are located near the terminal carbon atoms of the alkyl chains.
- <sup>27</sup>Al NMR spectra of the as-made ZSM-5 zeolites, synthesized with different OSDA and Si/Al ratio present significant differences, which disappear after calcination. This observation suggests that these differences are rather due to variations in the TOT angles induced by the organic cation used.
- The shape and size of the zeolitic crystals depend on the OSDA used in the synthesis and on the chemical composition. In general, the smaller crystals are obtained for zeolites containing Al and P-based OSDAs.

### 8.3. Study of the Al-P interactions on the calcined MFI and RTH zeolites.

- Zeolites P-MFI and P-RTH with varying amount of P were synthesized by the dual-template technique using mixtures of alkylammonium and alkylphosphonium cations.
- The P-MFI and P-RTH zeolites thermally treated (calcination or steaming) contain Al<sub>4</sub>, but also Al<sub>4d</sub>, Al<sub>5</sub> and Al<sub>6</sub> which are bonded to P species, being some of them di-coordinated to P species.
- Washing the P-MFI zeolites with NH<sub>4</sub>Acet leads to almost complete elimination of the P species within the zeolite (P/Al < 0.1). In this way, the original intensity of the <sup>27</sup>Al NMR signal of Al<sub>4</sub> is recovered as well as the textural properties and the acidity of the zeolite.
- The P-MFI zeolites present a good activity on the MTO reaction favouring the selectivity to propene, while the P-RTH zeolites are not good candidates for this reaction due to the quick deactivation.

### 8.4. Ag-FAU zeolites as catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia.

- The reduction treatment of the Ag-FAU, which possess Ag<sup>+</sup> species, lead to the formation of [Ag<sub>n</sub>]<sup>δ+</sup>, [Ag<sub>n</sub>]<sup>0</sup> clusters and Ag<sup>0</sup>

(bulk) NPs being the latter the active sites for the  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  reaction.

- The catalytic activity and the  $\text{N}_2$  selectivity of the Ag-zeolites are improved with the increment of the Ag/Al ratio.
- The Ag-Zeolites are highly modified during the  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  reaction, so that  $\text{Ag}^0$  NPs are dispersed and re-oxidized. This effect is more pronounced for zeolites with higher Si/Al ratio and in the presence of Brønsted acid sites.
- In situ FTIR spectroscopy allowed to the identification of  $\text{NO}_3^-$  species, which points out that the reaction must occur via the i-SCR mechanism.

