



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



CSIC  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

# Síntesis de zeolitas como catalizadores para la optimización de procesos químicos de interés industrial

**Tesis Doctoral**

Presentada por:

**M<sup>a</sup> Pilar Cumplido Comeche**

Dirigida por:

**M<sup>a</sup> José Díaz Cabañas**

**Enero 2022**



# AGRADECIMIENTOS

Parece mentira que hayan pasado casi cinco años desde que inicié la tesis doctoral. Ha sido un camino de subidas y bajadas, lleno de muy buenos momentos y de alguno que otro un poco más complicado, de continuo aprendizaje y, sobretodo, un reto personal. Durante esta etapa, una de las cosas más importantes han sido las personas que me han acompañado y a las que estoy plenamente agradecida.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mi directora de tesis, M<sup>a</sup> José Díaz Cabañas, por la oportunidad de iniciarme en el mundo de la investigación. Gracias por tu continuo apoyo, confianza y por todos los consejos y conocimientos que me has dado. También agradecer a Avelino Corma su continuo trabajo y dedicación, haciendo posible la existencia de un centro como el ITQ que da tantísimas oportunidades a jóvenes que quieren dedicarse a la investigación.

También dar las gracias a todo el equipo de gerencia, administración, caracterización y taller por facilitarnos el trabajo y ayudarnos siempre en todo lo que necesitamos.

Tomás, ha sido un auténtico placer compartir estos años contigo en el laboratorio. Desde el primer día has sido un grandísimo apoyo, me has enseñado muchísimo y creo que hemos formado un buen equipo.

Del laboratorio de Síntesis 2, agradecer a Fran, Iván, Chengeng, Lichen, Hilario, Sonia y a todos los que han pasado el buen ambiente y compañerismo que ha habido siempre. A Miguel, a quien considero un amigo y de quien nunca he dejado de aprender. Por supuesto, el día a día no hubiera sido lo mismo sin cruzarse por los pasillos y laboratorios a gente del ala de Síntesis: Marta, Raquel (la Mama), Vicent (siempre aportando su granito de arena), Ángel, Amparo, Nuria, Rosa, Eva, Sergio, ... gracias por la ayuda, el préstamo de material y, por supuesto, por todas las conversaciones y risas.

Además, he tenido la suerte de cruzarme con compañeros que han pasado a ser amigos y con los que he pasado muy buenos momentos fuera y dentro del ITQ. Andrés, empezamos esto junto y lo acabamos juntos, entre medias no hay

que olvidarse de todas las risas, alguna que otra lamentación y momento de reflexión, congresos y los pedazos de viajes. Alejandra, muchísimos momentos que recordar y muchísimos que quedan por delante, sin duda, has sido la mejor casualidad que podría haberse cruzado en mi camino. Sebas, Edi y Andrea, habéis sido un grandísimo apoyo y hemos compartido momentos muy bonitos. Carla, gracias por todos los buenos consejos y por las conversaciones que le dan vidilla al día. María, ir al gym ya no es lo mismo, necesito tu energía y alegría constante. Sergio, Pepemi y Marcos, sois enormes los tres, y con vosotros es un no parar de reír, por muchos más viajes a la nieve, pero sin accidentes por favor. Iván, Jordan, Eva, Elena, Diego, Ana, Mauri, Ferran, Javi, Jorge, Xelo, Cris Madrid y Almería, Rocío, ... Todos habéis hecho que venir a trabajar haya sido un lujo.

A mis amigos Judith, Fer, Elena y Sandra, sobran las palabras. Que suerte tener unos amigos como vosotros durante tantos años y con los que he compartido tantísimas cosas. Muchas gracias por vuestro apoyo y aguantame siempre, en esto y en absolutamente todo. Os quiero con locura.

Durante estos años he compartido muchísimos momentos con el Fitness Sushi Team. Cris, Cate, Carlos y Belén, no dais descanso, pero la verdad que repetiría todos y cada uno de los momentos que hemos pasado juntos. En la última etapa también he tenido la suerte de que se cruzara en mi camino Raül, bellísima persona que está para todo.

Por supuesto, agradecer a mis padres, Ramón y Pilar, y a mi hermana Raquel. Siempre han confiado en mí muchísimo más que yo misma. Todos vuestros consejos, el apoyo continuo y todos los valores que me habéis transmitido han sido y son un auténtico regalo.





# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. ZEOLITAS .....</b>	<b>1</b>
1.1.1. DEFINICIÓN, CARACTERÍSTICAS Y ANTECEDENTES .....	1
1.1.2. CLASIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS.....	6
1.1.3. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS .....	7
1.1.3.1. Propiedades de las zeolitas.....	8
1.1.3.2. Aplicación de las zeolitas .....	10
<b>1.2. SÍNTESIS HIDROTERMAL DE ZEOLITAS .....</b>	<b>13</b>
1.2.1. ETAPAS DE CRISTALIZACIÓN.....	14
1.2.2. VARIABLES DE SÍNTESIS .....	16
1.2.2.1. Composición del gel y naturaleza de los reactivos .....	16
1.2.2.2. Agentes directores de estructura (ADEs).....	17
1.2.2.3. Influencia del agente mineralizante y el pH.....	20
1.2.2.4. Introducción de heteroátomos.....	21
1.2.2.5. Concentración del gel.....	24
1.2.2.6. Temperatura y tiempo de cristalización.....	24
1.2.2.7. Envejecimiento del gel.....	25
1.2.2.8. Sembrado.....	25
1.2.3. TÉCNICAS DE ALTA CAPACIDAD Y SÍNTESIS DE ZEOLITAS.....	25
<b>1.3. TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS.....</b>	<b>27</b>
<b>1.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>31</b>
<b>CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....</b>	<b>39</b>

**CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... 41****3.1. REACTIVOS EMPLEADOS .....41****3.2. SÍNTESIS DE LOS AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA (ADEs) .....43**

- 3.2.1. DIBROMURO DE PROPANO-1,3-BIS(TRIMETILFOSFONIO)  
 $((\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CH}_2)_3)$ ..... 43
- 3.2.2. DIBROMURO DE 1,4-DI[(TRIMETILAMONIO)METIL]BENCENO (MMB). 44
- 3.2.3. SALES DE AMONIO CÍCLICAS DERIVADAS DE LA PROLINA ..... 44
- 3.2.3.1. Yoduro de 4-metildecahidro-1H-dipirrolol[1,2-a:1',2'-d]pirazin-4-io  
 (Prolina m-Met) ..... 47
- 3.2.3.2. Yoduro de 4-etildecahidro-1H-dipirrolol[1,2-a:1',2'-d]pirazin-4-io  
 (Prolina m-Et)..... 48
- 3.2.4. YODURO DE 2,5-DIISOPROPIL-1,1,4-TRIMETILPIPERAZIN-1-IO  
 (VALINA M-MET) ..... 48
- 3.2.5. YODURO DE 2,5-DIISOBUTIL-1,1,4-TRIMETILPIPERAZIN-1-IO  
 (LEUCINA M-MET) ..... 51
- 3.2.6. INTERCAMBIO IÓNICO DE HALUROS POR HIDRÓXIDOS EN LOS ADEs . 52

**3.3. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS .....53**

- 3.3.1. SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE ZEOLITAS ..... 53
- 3.3.1.1. Síntesis hidrotermal de zeolitas en multiautoclaves aplicando  
 técnicas de alta capacidad (HT, *high-throughput*) ..... 54
- 3.3.1.1.1. Síntesis con 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno (MMB)  
 como ADE ..... 55
- 3.3.1.1.2. Síntesis con el amonio derivado de la L-Prolina mono metilada  
 (L-Prolina m-Met) y mono etilada (L-Prolina m-Et) como ADEs . 56
- 3.3.1.1.3. Síntesis con el amonio derivado de la L-Valina (L-Valina m-Met)  
 y con el amonio derivado de la L-Leucina (L-Leucina m-Met)  
 como ADEs ..... 56
- 3.3.1.2. Síntesis hidrotermal de zeolitas en autoclaves ..... 57
- 3.3.1.2.1. Zeolita ITQ- 13 (ITH) ..... 57
- 3.3.1.2.2. Zeolita ITQ-34 (ITR) ..... 58
- 3.3.1.2.3. Zeolita ITQ-24 (IWR)..... 59
- 3.3.1.2.4. Zeolita ITQ-15 (UTL) ..... 60
- 3.3.2. TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS APLICADOS..... 61
- 3.3.2.1. Eliminación del ADE por calcinación en aire ..... 61
- 3.3.2.2. Intercambio isomórfico de boro y/o germanio por aluminio..... 62

3.3.2.2.1. Intercambio de boro y germanio por aluminio en la zeolita B-ITQ-13 (ITH).....	63
3.3.2.2.2. Intercambio de boro y germanio por aluminio en la zeolita B-ITQ-34 (ITR) .....	63
3.3.2.2.3. Intercambio de boro y germanio por aluminio en la zeolita B-ITQ-24 (IWR).....	63
3.3.2.2.4. Intercambio de germanio por aluminio en la zeolita ITQ-15 (UTL) .....	63
3.3.2.3. Eliminación de los residuos de especies fosfato .....	64
<b>3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>64</b>
3.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	64
3.4.2. ANÁLISIS QUÍMICO POR ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA Y PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP) .....	66
3.4.3. ANÁLISIS ELEMENTAL.....	66
3.4.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG) .....	66
3.4.5. PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS SÓLIDOS POR ADSORCIÓN DE NITRÓGENO Y ARGÓN.....	67
3.4.5.1. Determinación de la superficie específica y volumen de microporo.....	67
3.4.5.2. Determinación de la distribución de tamaño de poro .....	68
3.4.6. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	69
3.4.7. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	72
3.4.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM) .....	73
3.4.9. ESPECTROSCOPIA DE UV-VISIBLE DE REFLECTANCIA DIFUSA.....	74
<b>3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>75</b>
 <b>CAPÍTULO 4. INCORPORACIÓN DE ALUMINIO EN LAS ZEOLITAS ITQ-13 (ITH) E ITQ-34 (ITR).....</b>	 <b>79</b>
<b>4.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>79</b>
<b>4.2. DESCRIPCIÓN, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA AI-ITQ-13 (ITH) .....</b>	<b>82</b>
4.2.1. INTRODUCCIÓN .....	82
4.2.1.1. Zeolita ITQ-13 (ITH).....	82

4.2.1.2. Síntesis de la zeolita ITQ-13 (ITH) descritas en bibliografía.....	82
4.2.2. PLANTEAMIENTO.....	84
4.2.3. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Al(B)-ITQ-13 .....	85
4.2.3.1. Síntesis de la zeolita B-ITQ-13 rica en boro, zeolita B-ITQ-13.....	86
4.2.3.2. Incorporación de aluminio a la zeolita B-ITQ-13, zeolita Al(B)-ITQ-13.....	93
4.2.3.3. Propiedades texturales de la zeolita Al(B)-ITQ-13.....	97
4.2.3.4. Propiedades ácidas de la zeolita Al(B)-ITQ-13 .....	98
4.2.4. COMPARACIÓN DE LA ZEOLITA Al(B)-ITQ-13 SINTETIZADA CON LAS DESCRITAS EN BIBLIOGRAFÍA .....	101
4.2.4.1. Caracterización de la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada por Corma et al.....	101
4.2.4.2. Comparación de la composición estructural .....	105
4.2.4.3. Comparación de las propiedades ácidas .....	106
<b>4.3. DESCRIPCIÓN, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA Al-ITQ-34     (ITR) .....</b>	<b>107</b>
4.3.1. INTRODUCCIÓN .....	107
4.3.1.1. Descripción de la zeolita ITQ-34 (ITR) .....	107
4.3.1.2. Síntesis de la zeolita ITQ-34 (ITR) descrita en bibliografía .....	108
4.3.2. PLANTEAMIENTO.....	108
4.3.3. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Al-ITQ-34 POR ADICIÓN DIRECTA.....	109
4.3.3.1. Síntesis de la zeolita Al-ITQ-34.....	109
4.3.3.2. Calcinación de la zeolita Al-ITQ-34 .....	115
4.3.3.3. Eliminación de P de la zeolita Al-ITQ-34.....	117
4.3.4. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Al(B)-ITQ-34 EMPLEANDO TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS DE INTERCAMBIO .....	119
4.3.4.1. Síntesis de la zeolita B-ITQ-34.....	120
4.3.4.2. Calcinación de la zeolita B-ITQ-34 .....	126
4.3.4.3. Incorporación de Al en la zeolita B-ITQ-34 y eliminación de especies PO <sub>x</sub> , zeolita Al(B)-ITQ-34.....	128
4.3.5. COMPARACIÓN DE LAS ZEOLITAS Al-TQ-34 Y Al(B)-ITQ-34.....	134
4.3.5.1. Comparación de la composición estructural .....	135
4.3.5.2. Comparación de las propiedades de adsorción .....	135
4.3.5.3. Comparación de las propiedades ácidas .....	137
<b>4.4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>140</b>
<b>4.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>141</b>

<b>CAPÍTULO 5. ZEOLITA ITQ-24 (IWR).....</b>	<b>147</b>
<b>5.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>147</b>
5.1.1. ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA ITQ-24 (IWR).....	150
5.1.2. SÍNTESIS DESCRITAS EN BIBLIOGRAFÍA DE LA ZEOLITA ITQ-24 (IWR).	151
<b>5.2. PLANTEAMIENTO.....</b>	<b>155</b>
<b>5.3. DIHIDRÓXIDO DE 1,4-DI[(TRIMETILAMONIO)METIL]BENCENO     (MMB(OH)<sub>2</sub>) COMO ADE PARA LA SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-24 .....</b>	<b>156</b>
5.3.1. DIHIDRÓXIDO DE 1,4-DI[(TRIMETILAMONIO)METIL]BENCENO .....	156
5.3.2. EFECTO DIRECTOR DEL MMB(OH) <sub>2</sub> HACIA LA ZEOLITA ITQ-24 (IWR) .	157
<b>5.4. INCORPORACIÓN DE ALUMINIO EN LA ZEOLITA ITQ-24 EMPLEANDO     MMB(OH)<sub>2</sub> COMO ADE .....</b>	<b>160</b>
5.4.1. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Al-ITQ-24 POR ADICIÓN DIRECTA .....	160
5.4.2. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Al-ITQ-24 MEDIANTE TRATAMIENTOS POST- SÍNTESIS, ZEOLITA Al(B)-ITQ-24 .....	165
5.4.2.1. Síntesis de la zeolita B-ITQ-24 .....	165
5.4.2.2. Calcinación de la zeolita B-ITQ-24.....	170
5.4.2.3. Incorporación de aluminio en la zeolita B-ITQ-24, zeolita Al(B)-ITQ-24 .....	170
5.4.2.4. Propiedades texturales de la zeolita Al(B)-ITQ-24.....	174
5.4.2.5. Propiedades ácidas de la zeolita Al(B)-ITQ-24.....	175
<b>5.5. INCORPORACIÓN DE TITANIO EN LA ZEOLITA ITQ-24 EMPLEANDO     MMB(OH)<sub>2</sub> COMO ADE.....</b>	<b>178</b>
5.5.1. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Ti-ITQ-24 .....	178
5.5.2. CALCINACIÓN DE LA ZEOLITA Ti-ITQ-24 .....	185
5.5.3. PROPIEDADES TEXTURALES DE LA ZEOLITA Ti-ITQ-24 .....	186
<b>5.6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>188</b>
<b>5.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>188</b>
 <b>CAPÍTULO 6. DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS COMO ADEs     EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS. ....</b>	 <b>193</b>
<b>6.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>193</b>

<b>6.2. PLANTEAMIENTO .....</b>	<b>197</b>
<b>6.3. DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS COMO ADEs EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS .....</b>	<b>197</b>
6.3.1. SALES DE AMONIO QUIRALES DERIVADAS DE AMINOÁCIDOS .....	198
6.3.2. SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO SALES DE AMONIO QUIRALES DERIVADAS DE AMINOÁCIDOS COMO ADEs.....	200
<b>6.4. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-15 (UTL) EMPLEANDO ADEs QUIRALES DERIVADOS DE LA PROLINA. ....</b>	<b>207</b>
6.4.1. DESCRIPCIÓN DE LA ZEOLITA ITQ-15 (UTL).....	207
6.4.2. ESTUDIO DEL EFECTO QUIRAL DEL LOS DERIVADOS DE LA PROLINA COMO ADEs EN LA SINTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-15 .....	209
6.4.2.1. Síntesis de la zeolita ITQ-15 empleando por separado los diferentes enantiómeros de los derivados de la Prolina como ADEs .....	209
6.4.2.2. Síntesis de la zeolita ITQ-15 empleando como ADE la mezcla de Los enantiómeros de la Prolina m-Met .....	220
<b>6.5. SÍNTESIS DE LAS ZEOLITAS Al-ITQ-15 Y Ti-ITQ-15 EMPLEANDO SALES DE AMONIO DERIVADAS DE LA PROLINA COMO ADE.....</b>	<b>223</b>
6.5.1. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Al-ITQ-15.....	224
6.5.1.1. Propiedades texturales de la zeolita Al-ITQ-15.....	228
6.5.1.2. Propiedades ácidas de la zeolita Al-ITQ-15.....	230
6.5.2. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Ti-ITQ-15.....	232
<b>6.6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>237</b>
<b>6.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>238</b>
<b><i>CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES GENERALES .....</i></b>	<b><i>243</i></b>
<b><i>ANEXOS .....</i></b>	<b><i>247</i></b>
<b><i>ANEXO 1. FIGURAS .....</i></b>	<b><i>247</i></b>
<b><i>ANEXOS 2. TABLAS.....</i></b>	<b><i>257</i></b>
<b><i>RESÚMENES .....</i></b>	<b><i>261</i></b>





# CAPÍTULO 1.

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. ZEOLITAS

#### 1.1.1. DEFINICIÓN, CARACTERÍSTICAS Y ANTECEDENTES

Las zeolitas son materiales microporosos tridimensionales pertenecientes a la familia de los tectosilicatos.<sup>[1]</sup> Tradicionalmente, las zeolitas son referidas como aluminosilicatos cuya estructura está formada por el acoplamiento de tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ). Cada átomo de oxígeno es compartido por dos tetraedros, quedando dichos tetraedros unidos entre sí por los vértices. Este tipo de unión resulta en un sistema de canales y cavidades ordenados y regulares con dimensiones moleculares y una baja densidad de red.

El estudio de las zeolitas se inició en 1756 cuando Axel F. Cronstedt, un mineralogista sueco, describió que unos minerales encontrados en minas de Suecia e Islandia parecían hervir cuando eran calentados rápidamente. Debido a esta particular propiedad, que no presentaban otros minerales, Cronstedt las denominó zeolitas, del griego ζέω (zeo) que significa hervir y λίθος (lithos) que significa piedra.<sup>[2]</sup>

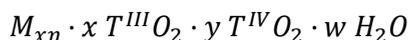
Durante los siguientes años, diferentes autores comunicaron el descubrimiento de nuevos minerales zeolíticos y estudiaron algunas de sus propiedades básicas. En 1857, A. Damour observó que los cristales de diferentes zeolitas naturales adsorbían y desorbían agua sin cambios apreciables en su morfología.<sup>[3]</sup> Posteriormente, varios autores estudiaron la capacidad de las zeolitas naturales deshidratadas de adsorber selectivamente algunos gases mientras otros quedaban excluidos. Esta capacidad fue estudiada con detalle por J. W. McBain, quien atribuyó a las zeolitas el término de “tamiz molecular”.<sup>[4]</sup> Uno de los estudios sobre zeolitas más importante tuvo lugar en 1930, cuando W. H. Taylor resolvió por primera vez la estructura cristalina de una zeolita, la analcita.<sup>[5]</sup> Este avance permitió definir las principales características estructurales de las zeolitas.

En 1862, H. Saint-Claire-Deville fue el primero en publicar la síntesis hidrotermal en laboratorio de una zeolita, la zeolita levynita, al calentar a 443 K una disolución acuosa de silicato potásico y aluminato sódico.<sup>[6]</sup> No fue hasta 1940 cuando Richard Barrer y Robert Milton desarrollaron la metodología de síntesis hidrotermal de zeolitas que se sigue aplicando a día de hoy en los laboratorios.<sup>[7-12]</sup> A partir de este momento, el estudio en la síntesis de nuevas zeolitas sintéticas ha ido evolucionando, permitiendo la síntesis de nuevas estructuras con sistemas de canales y/o aperturas de poro diferentes.

Además, en 1952, J. R. Goldsmith describió que era posible la sustitución isomórfica parcial de los átomos de silicio por germanio en la zeolita thomsonita.<sup>[13]</sup> Este estudio dio lugar a la incorporación de heteroátomos diferentes al silicio y aluminio en diferentes estructuras zeolíticas (zinc, berilio, boro, germanio, titanio, ...). Por otro lado, se han desarrollado materiales zeolíticos en ausencia de silicio, denominados zeotipos (AlPOs, MeAPOs, germanatos, etc.).<sup>[14,15]</sup>

La gran versatilidad que presenta la estructura de las zeolitas ha permitido obtener un elevado número de materiales zeolíticos con estructuras y composiciones diferentes y, por consiguiente, con diferentes características y propiedades. Actualmente, la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA por sus siglas en inglés, *International Zeolite Association*) reconoce un total de 253 estructuras zeolíticas,<sup>[16]</sup> aunque existen un gran número de diferentes posibles estructuras propuestas que aún no han sido reconocidas. La IZA asigna un código de tres letras a cada topología de red aceptada, generalmente relacionado con el nombre del primer material conocido para cada estructura.<sup>[17]</sup> Existen zeolitas con características diferentes y misma estructura, de manera que materiales isoestructurales con diferente composición se agrupan en un mismo código de la IZA. Un ejemplo claro es el aluminofosfato ALPO-5 y la zeolita SSZ-24 que tienen el mismo código de la IZA, código asignado a la estructura tipo AFI. Tanto la síntesis de nuevas estructuras zeolíticas como las modificaciones estructurales de zeolitas previamente conocidas, amplían su rango de aplicación, presentando ambas áreas de estudio una elevada importancia científica y tecnológica.

Por tanto, se denomina zeolita a los materiales cristalinos microporosos formados por unidades tetraédricas  $TO_{4/2}$  conectadas por sus vértices que forman una red tridimensional con una amplia variación de combinaciones diferentes. La composición química de una zeolita puede definirse a partir de la siguiente fórmula empírica:<sup>[18]</sup>



donde M son los cationes con carga  $n^+$  localizados en los canales y/o cavidades de la zeolita que compensan la carga negativa introducida por los elementos  $T^{III}$

(generalmente  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  o  $\text{Ga}^{3+}$ ) situados en la red cristalina.  $\text{T}^{\text{IV}}$  hace referencia a los átomos tetravalentes en la red zeolítica (principalmente  $\text{Si}^{4+}$  y/o  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  o  $\text{Sn}^{4+}$ ). Los valores  $x$ ,  $y$ ,  $n$ ,  $w$  dependen de la composición de la zeolita. En las zeolitas que contienen aluminio no existen enlaces  $\text{Al-O-Al}$ . Esta restricción se conoce como regla de Loewenstein, que define que un mismo oxígeno no puede soportar dos cargas negativas, siendo los *clusters* de carga negativa menos estables que las cargas negativas aisladas.<sup>[19]</sup> Por tanto, el límite de contenido en aluminio de una zeolita es una relación  $\text{Si/Al} = 1$ , en el cual el silicio y el aluminio estarían de forma alternada.

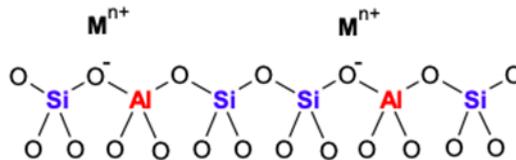


Figura 1.1. Estructura básica de una zeolita en forma aluminosilicato.

La formación de diferentes estructuras zeolíticas se produce por la conexión de los tetraedros  $\text{TO}_4$  en diferentes configuraciones. Estos tetraedros, considerados los núcleos primarios de construcción, se agrupan entre sí dando lugar a la formación de unidades relativamente pequeñas denominadas unidades de construcción secundarias (SBU por sus siglas en inglés, *secondary building units*), Figura 1.2.<sup>[20]</sup> Las SBUs y la forma en la que se ensamblan entre ellas crean las estructuras periódicas que forman las diferentes estructuras zeolíticas, tal y como se muestra en la Figura 1.3. Es importante destacar que ni las SBUs de la Figura 1.2 ni los esquemas de la Figura 1.3 pretenden reflejar el modo real en que crecen las zeolitas, siendo simplemente útiles a efectos de comparación estructural.

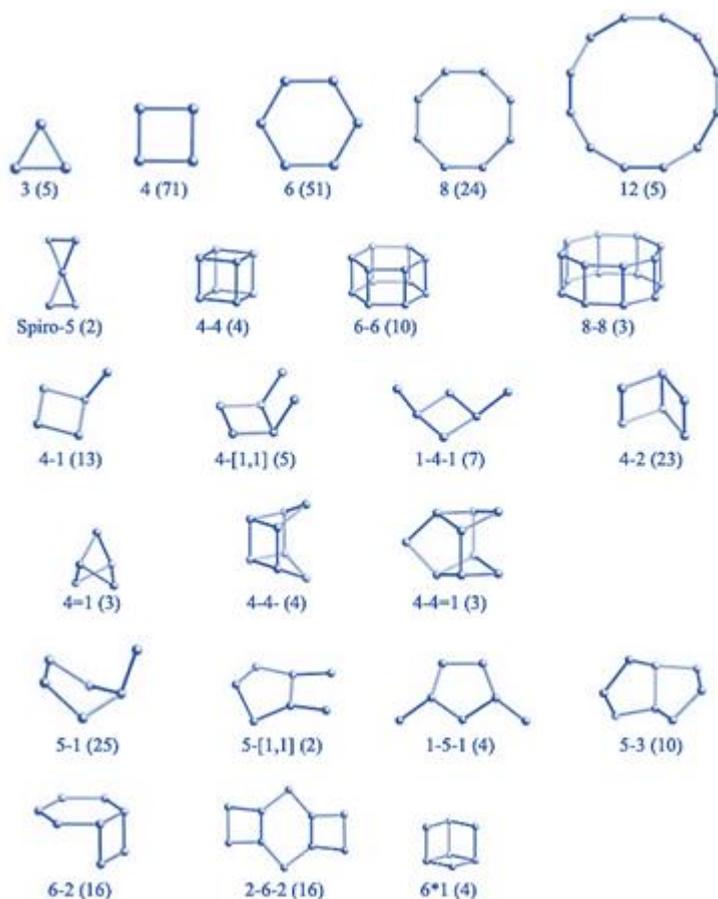


Figura 1.2. Listado de unidades de construcción secundarias (SBUs).<sup>[20]</sup> Entre paréntesis se encuentra la frecuencia de aparición de cada una de ellas.

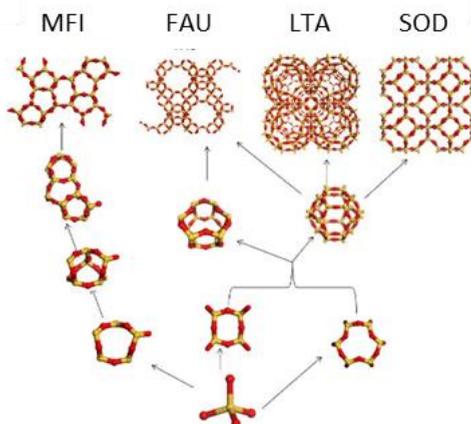


Figura 1.3. Esquema de construcción de algunas estructuras basadas en tetraedros  $TO_4$ .

Existen unidades de construcción más complejas, denominadas unidades de construcción compuestas (CBUs por sus siglas en inglés, *composite building units*) que también permiten describir las estructuras zeolíticas, Figura 1.4. A cada CBU se le asigna un código de tres letras que hace referencia a la primera estructura zeolítica en la que se describió.<sup>[20,21]</sup>

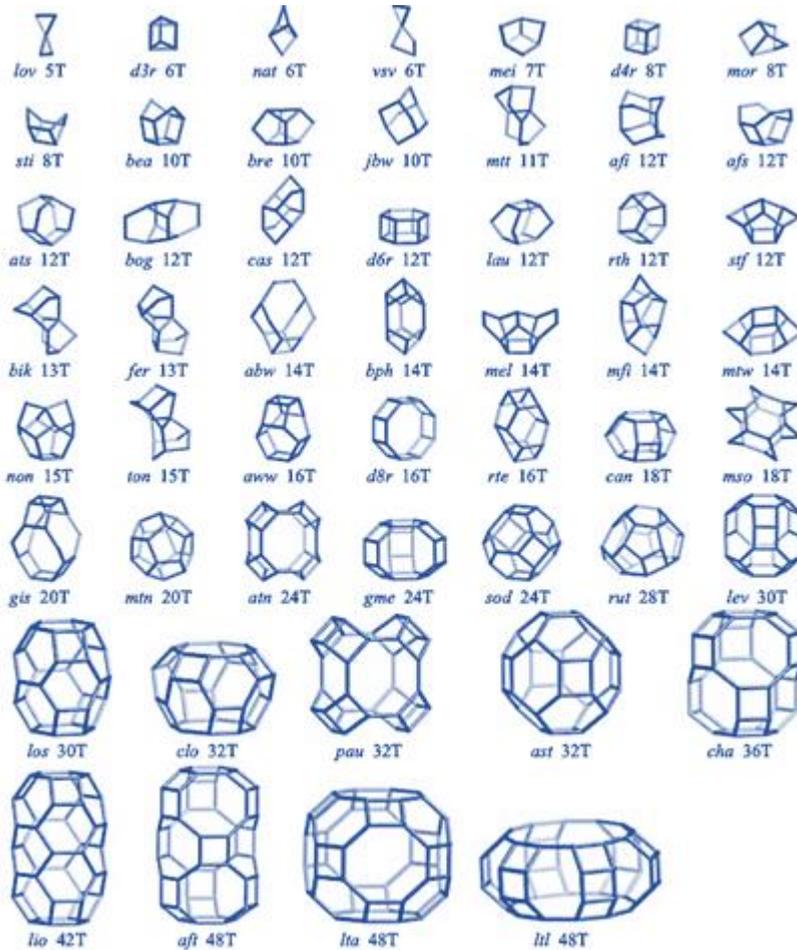


Figura 1.4. Listado de unidades de construcción compuestas (CBUs).<sup>[20,21]</sup> Nombre de cada una de ellas y número de átomos T que la forman.

Las cavidades o cajas presentes en la estructura zeolítica se nombran en función del número de anillos que limitan su espacio interior como  $[m^n m' n' m'' n'' \dots]$ , donde  $m$  es el número de átomos T que forman el anillo y  $n$  el número de veces que se repite el anillo en una cavidad. Por ejemplo, la pequeña cavidad de dobles anillos de 4 miembros (D4R por sus siglas en inglés, *double 4-ring*) puede nombrarse como  $[4^6]$ , ya que el anillo de cuatro tetraedros se repite

un número de 6 veces en la cavidad descrita. Un ejemplo un poco más complejo es la caja sodalita (sod) que se define como  $[4^6 6^8]$ , estando formada dicha cavidad por 6 anillos de 4 tetraedros y 8 anillos de 6 tetraedros. La estructura de ambas cavidades puede observarse en la Figura 1.4.

### 1.1.2. CLASIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS

La principal característica estructural de las zeolitas es la presencia de los sistemas de canales y cavidades microporosos con diferentes dimensiones y que les permite actuar como tamices moleculares. Tanto la dimensión como la dimensionalidad de los sistemas de canales varían de unas zeolitas a otras. Ambos factores condicionan la difusión de las moléculas a través de los poros de la zeolita y, por tanto, su grado de aplicabilidad en diferentes procesos químicos.

Las dimensiones de los canales dependen del número de tetraedros que forman el anillo que delimita el acceso al canal. De esta forma, una clasificación de las zeolitas es a partir del número de tetraedros que forman el anillo de un canal (MR por sus siglas en inglés, *membered rings*) y que delimita el tamaño de los microporos. Se puede distinguir:

- Poros de tamaño pequeño. Anillos formados por 8 tetraedros (8 MR) y con un diámetro estructural alrededor de 4 Å. Un ejemplo es la zeolita A (estructura tipo LTA).<sup>[22]</sup>
- Poros de tamaño mediano. Anillos formados por 10 tetraedros (10 MR) y con un diámetro estructural alrededor de 5.5 Å. Un ejemplo es la zeolita ZSM-5 (estructura tipo MFI).<sup>[23]</sup>
- Poros de tamaño grande. Anillos formados por 12 tetraedros (12 MR) y con un diámetro estructural alrededor de 6.5 Å. Un ejemplo es la zeolita mordenita (estructura tipo MOR).<sup>[24]</sup>
- Poros de tamaño extragrande. Anillos formados por más de 12 tetraedros (>12 MR) y con un diámetro estructural mayor de 7 Å. Un ejemplo es la zeolita UTD-1 (estructura tipo DON).<sup>[25]</sup>

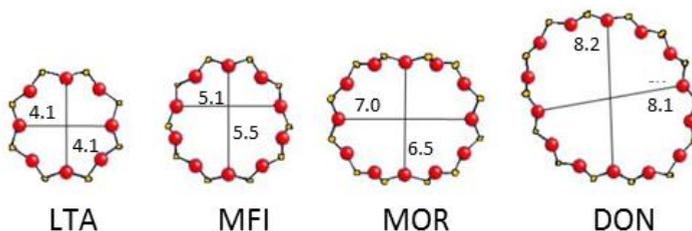


Figura 1.5. Diámetro de poro de algunas zeolitas (Å).

Existen también materiales microporosos cuyos anillos más grandes están formados por 6 o menos tetraedros (<6 MR). En estos casos, el sistema microporoso está desaprovechado, ya que la ventana de acceso al volumen vacío de la zeolita es alrededor de 2 Å y no permite el acceso a ningún reactivo. Este tipo de materiales se denominan clatrasiles. Un ejemplo puede ser el nonasil (NON) o octadecasil (AST).<sup>[26,27]</sup>

Otra clasificación de las zeolitas es en función de la dimensionalidad de los sistemas de canales que forman su estructura. La dimensionalidad indica el número de direcciones del espacio a través de los cuales puede difundir una molécula dentro de la estructura zeolítica, presentando una mejor difusión cuanto mayor es la dimensionalidad. La dimensionalidad de una zeolita depende de la disposición espacial de sus canales y del grado de interconexión de los mismos. Según la disposición espacial, las zeolitas se pueden clasificar en:

- Materiales microporosos cero dimensionales. Hace referencia a los clatrasiles, ya que no permiten la difusión de ningún reactivo en el interior de su estructura. Un ejemplo es el clatrasil octadecasil (AST).<sup>[27]</sup>
- Zeolitas con sistemas de canales monodireccionales. Un ejemplo es la zeolita ZSM-12 (estructura tipo MTW).<sup>[28]</sup>
- Zeolitas con sistemas de canales bidireccionales. Un ejemplo es la zeolita ferrierita (estructura tipo FER).<sup>[29]</sup>
- Zeolitas con sistemas de canales tridireccionales. Un ejemplo es la zeolita Y (estructura tipo FAU).<sup>[30]</sup>

En cuanto al grado de interconexión de los sistemas de canales, se encuentran:

- Zeolitas con canales independientes, como la zeolita MCM-22 (estructura tipo MWW).<sup>[31]</sup>
- Zeolitas con sistemas de canales interconectados entre sí, como la zeolita ITQ-17 estructura tipo BEC).<sup>[32]</sup>
- Zeolitas con sistemas de canales interconectados a través de grandes cavidades, como la zeolita A (estructura tipo LTA).<sup>[22]</sup>

### 1.1.3. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

La estructura microporosa de las zeolitas junto con su composición y elevada versatilidad confiere a este tipo de materiales una serie de importantes propiedades. Sus interesantes propiedades permiten la aplicación de las zeolitas en un amplio rango de aplicaciones. Además, su elevada estabilidad térmica y química favorecen su posible aplicación en una gran cantidad de procesos.

### 1.1.3.1. Propiedades de las zeolitas

Las principales propiedades que presentan los materiales zeolíticos se enumeran y definen a continuación.

- *Carácter ácido-base*

El silicio presente en la estructura zeolítica puede ser sustituido isomórficamente por elementos trivalentes,  $T^{III}$ , como por ejemplo el aluminio. Cuando dicha sustitución tiene lugar, se genera una carga negativa en la estructura zeolítica que es compensada por cationes extra-red localizados en el interior de los canales y cavidades de la zeolita. Estos cationes pueden ser cationes alcalinos o alcalinotérreos, catión  $NH_4^+$  o cationes orgánicos.

Mediante la calcinación del material zeolítico, se produce la descomposición del catión  $NH_4^+$  y de los cationes orgánicos dando lugar a la formación de protones,  $H^+$ , que compensan la carga negativa de la estructura zeolítica debido a la presencia de elementos trivalentes. Esta compensación de carga producida por los  $H^+$  genera centros ácidos del tipo Brönsted con una elevada fuerza ácida.<sup>[33]</sup> La fortaleza y el número de centros ácidos depende de la relación  $Si/T^{III}$ . Al disminuir el contenido de aluminio, menor será el número de centros ácidos de Brönsted y, por tanto, menor la acidez total, pero mayor la fortaleza ácida de cada uno de los centros ácidos de Brönsted.<sup>[34]</sup> Este efecto se explica por el hecho de que la densidad de carga negativa estaría más localizada al estar los átomos de aluminio más aislados. La fuerza ácida también depende de la posición que ocupa el aluminio en la red zeolítica. Como la carga positiva del catión es compensada por la carga negativa del heteroátomo trivalente, el aluminio tiende a incorporarse próximo al catión, es decir, en las paredes que forman el sistema de canales y cavidades de la zeolita. Por tanto, dichos centros ácidos se encuentran localizados generalmente en las paredes de las cavidades y canales con una elevada exposición y un fácil acceso.

Durante el proceso de calcinación de la zeolita, puede tener lugar la desaluminización parcial de la misma, quedando especies oxihidróxido de aluminio en posiciones extra-red y dando lugar a la formación de centros ácidos tipo Lewis.<sup>[35]</sup> Estos centros no están asociados a la presencia de  $H^+$  como catión de compensación, su presencia suele ser consecuencia de la hidrólisis del enlace Si-O-Al.

Por otro lado, cuando la carga negativa originada por la presencia de elementos  $T^{III}$  en la red zeolítica es compensada por un catión inorgánico (alcalino o alcalinotérreo), se originan centros básicos de Lewis situados en los oxígenos de la red. La fortaleza de estos centros básicos será mayor cuanto mayor sea la cantidad de cationes presentes y la relación carga/radio de los mismos.<sup>[36,37]</sup>

- *Intercambio iónico.*

La capacidad de intercambio iónico de una zeolita depende tanto de la composición de la misma como de su estructura. Cuando la estructura zeolítica contiene elementos T<sup>III</sup> la carga negativa que originan es compensada por la presencia de cationes. Estos cationes, situados en los canales y cavidades de la zeolita, presentan una gran movilidad y son fácilmente intercambiables sin modificaciones estructurales significativas. Las zeolitas que presentan una mayor capacidad de intercambio catiónico son aquellas con un mayor contenido de elementos trivalentes, debido a que presentan una mayor cantidad de cationes de compensación de carga intercambiables. El intercambio catiónico también dependerá de la capacidad de difusión de la zeolita.<sup>[38,39]</sup>

- *Adsorción y elevada área específica.*

Los materiales zeolíticos presentan una elevada capacidad de adsorción y área específica debido a la presencia del sistema de canales y cavidades de tamaño molecular y uniforme que forman su estructura cristalina. Se consideran tamices moleculares ya que permiten adsorber selectivamente moléculas de distintos tamaños en función de las dimensiones de sus canales. Se puede llegar a realizar discriminación entre moléculas con diferencias de tamaño menores a 1 Å.

La capacidad de adsorción también se ve influenciada por la composición de la zeolita. De esta forma, zeolitas con un alto contenido en aluminio son más polares, permitiendo el contenido en aluminio de la estructura zeolítica la adsorción de moléculas orgánicas en función de su polaridad.<sup>[40]</sup> Además, la presencia de un alto contenido en elementos trivalentes, lleva a la presencia de cationes de compensación de carga que pueden reducir el espacio intrazeolítico. Por otro lado, los defectos estructurales Si-OH disminuyen el carácter apolar.

En definitiva, las propiedades de una zeolita presentan una gran versatilidad y dependen tanto de su estructura como de su composición química. En la Tabla 1.1 se muestra a modo de resumen las propiedades de las zeolitas en función de su composición química.

**Tabla 1.1. Propiedades de las zeolitas en función de su composición química.**

Composición química	Propiedades
Aluminosilicatos con baja relación Si/Al	Polar Alta capacidad de intercambio catiónico Actividad catalítica Baja fuerza ácida en forma H <sup>+</sup> Relativamente baja estabilidad térmica e hidrotermal
Aluminosilicatos con alta relación Si/Al	Menor polaridad Baja capacidad de intercambio catiónico Actividad catalítica Mayor fuerza ácida en forma H <sup>+</sup> Relativamente alta estabilidad térmica e hidrotermal
Puramente silíceas y libre de defectos estructurales	Apolar Sin capacidad de intercambio catiónico Sin capacidad catalítica Sin acidez ni basicidad Alta estabilidad térmica e hidrotermal
(Alumino)silicatos con sustitución de (Al)Si por otros heteroátomos (Ti, Sn, Ga, ...)	Actividad catalítica dependiendo del heteroátomo

### 1.1.3.2. Aplicación de las zeolitas

A continuación, se describen las aplicaciones más importantes de las zeolitas. Cabe destacar que para cada aplicación en particular las propiedades del material zeolítico deben ajustarse según las necesidades requeridas, tanto desde el punto de vista económico como desde el punto de vista sintético (tamaño de cristal, composición o cristalinidad).

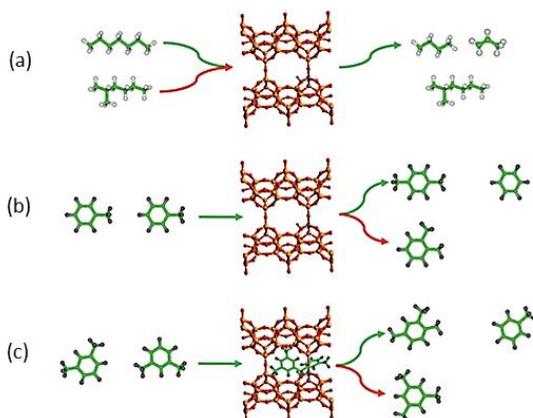
- *Catalizadores.*

Una de las aplicaciones más importantes de las zeolitas es como catalizadores en una gran variedad de reacciones, ya que su utilización permite obtener altas conversiones y una gran selectividad. Alrededor del 17% del consumo de zeolitas anuales se produce en el área de la catálisis.<sup>[41]</sup> Fundamentalmente, las zeolitas se emplean como catalizadores ácidos en procesos de refinado y transformación de las diferentes fracciones del petróleo (craqueo catalítico, alquilación de aromáticos, isomerización y oligomerización de olefinas, ...).<sup>[42-47]</sup> En la actualidad, su uso como catalizadores se ha ampliado

a otras aplicaciones de química fina para la obtención de productos con un elevado valor añadido (fármacos, aromas, aditivos alimentarios, cosméticos, pesticidas, ...)<sup>[48-50]</sup> y en el procesado de materias primas renovables (obtención de biocombustibles, transformación catalítica de gas de síntesis en hidrocarburos, conversión de metanol a hidrocarburos, ...).<sup>[51-54]</sup> Además, cabe la posibilidad de incorporar metales de transición en la red zeolítica, como Ti, Sn o V, que proporcionan propiedades redox y son ampliamente utilizados en procesos de oxidación de moléculas orgánicas.<sup>[55,56]</sup>

Estos materiales microporosos de gran superficie específica con un sistema de canales y cavidades de tamaño constante y uniforme, proporcionan una elevada actividad catalítica, permitiendo disminuir la energía de activación de los reactivos. Además, condicionan la difusión de los reactivos, intermedios de reacción y productos, proporcionando selectividad de forma. El concepto selectividad de forma fue utilizado por primera vez por S. M. Csicsery e interviene en todas las etapas de reacción:<sup>[57,58]</sup>

- Selectividad al reactivo: Tiene lugar cuando solo una parte de las moléculas de la mezcla reaccionante son lo suficientemente pequeñas para difundir a través del sistema de canales y cavidades de la zeolita.
- Selectividad al producto: Tras la formación de varios productos, solo difunden y salen del interior de la zeolita aquellos productos cuyo tamaño es lo suficientemente pequeño, quedando retenidos los de mayor volumen.
- Selectividad al estado de transición: Se produce cuando el volumen de ciertos productos intermedios situados dentro del canal de la zeolita es tal que solamente algunos de los posibles estados de transición pueden formarse, lo que determina la selectividad global de la reacción.



**Figura 1.6. Selectividad de forma al (a) reactivo, (b) producto y (c) estado de transición. Las flechas en rojo indican la imposibilidad de difusión.**

Además, las zeolitas presentan una elevada estabilidad térmica e hidrotérmica como catalizadores, lo que permite su utilización en condiciones de elevada temperatura y presión y su regeneración por calcinación.

- *Intercambiadores catiónicos.*

La principal aplicación de las zeolitas como intercambiadores catiónicos es la eliminación de cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  presentes en el agua por sustitución de los cationes  $\text{Na}^+$  alojados en el interior de los canales y cavidades de la zeolita. Dentro de esta área, el uso más extendido es como aditivo en detergentes para ablandar el agua, sustituyendo el uso previo de polifosfatos, los cuales son contaminantes.<sup>[59]</sup> También son muy utilizados en la extracción de  $\text{NH}_4^+$  de aguas residuales municipales, agrícolas e industriales y en la eliminación de cationes radioactivos presentes en aguas residuales de plantas nucleares.<sup>[60,61]</sup>

- *Adsorbentes y separación de productos.*

La capacidad de las zeolitas de adsorber de forma selectiva moléculas de distinto tamaño y polaridad les permite ser utilizadas en procesos de separación y purificación de gases y líquidos. El diferente tamaño de los sistemas de canales que forman la estructura zeolítica permite la separación de hidrocarburos lineales y ramificados e incluso parafinas y olefinas.<sup>[62,63]</sup> Las zeolitas con un alto contenido en aluminio, permiten la separación por polaridad, facilitando la eliminación de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  de corrientes gaseosas y compuestos sulfurados en corrientes de hidrocarburos.<sup>[64,65]</sup>

- *Otras aplicaciones.*

Aunque los principales usos de las zeolitas son como catalizadores, intercambiadores iónicos y adsorbentes, su uso se ha ampliado a una gran variedad de campos. Se ha encontrado un gran interés en su aplicación en el área de la medicina para la liberación de fármacos de forma controlada.<sup>[66]</sup> En el ámbito medioambiental permiten la eliminación de  $\text{NO}_x$  y compuestos orgánicos volátiles (VOCs) del aire.<sup>[67,68]</sup> Además, se ha estudiado que la incorporación de plata al material zeolítico confiere actividad biocida, por lo que tiene grandes aplicaciones médicas, medioambientales y en productos de consumo.<sup>[69]</sup> Por otro lado, el uso de las zeolitas también se ha extendido a reacciones fotoquímicas en espacios confinados,<sup>[70]</sup> en la preparación de sensores químicos<sup>[71,72]</sup> o para la formación de nanocristales en el interior de canales y cajas, dando como resultado materiales que presentan propiedades ópticas, magnéticas y/o electrónicas.<sup>[73]</sup>

## 1.2. SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE ZEOLITAS

Aunque el estudio de las zeolitas se inició a partir de zeolitas naturales, a día de hoy la mayor parte de las estructuras zeolíticas se han desarrollado por vía sintética en el laboratorio, teniendo incluso las de origen natural su análogo sintético.

Tal y como se ha comentado, la síntesis de zeolitas sintéticas en laboratorios se inició en 1862 por H. Saint-Claire-Deville,<sup>[6]</sup> quien trató de imitar el procedimiento natural de cristalización de las zeolitas llevando a cabo la síntesis a temperaturas próximas a 200 °C y presiones elevadas usando vidrios volcánicos o silicatos naturales. No fue hasta la década de 1940 cuando Richard Barrer y Robert Milton desarrollaron la metodología de síntesis de zeolitas que se sigue aplicando en la actualidad. Barrer estudiaba la conversión de fases conocidas, bajo la acción de disoluciones concentradas de sales a altas temperaturas (170-270 °C), sintetizando una zeolita sin análogo natural, la zeolita ZK-5 (KFI).<sup>[7-9]</sup> Por otro lado, Milton introdujo el uso de materiales de partida más reactivos (silicato y aluminato sódico) empleando condiciones de cristalización más suaves, lo que generó el descubrimiento de nuevas estructuras zeolíticas.<sup>[10-12]</sup> Las primeras zeolitas sintéticas se obtuvieron como aluminosilicatos con un elevado contenido en aluminio, debido al empleo de cationes inorgánicos con elevada densidad de carga que compensan las cargas negativas aportadas por el aluminio. Posteriormente, el uso de cationes orgánicos de mayor volumen y menor densidad de carga se fueron introduciendo, permitiendo la síntesis de zeolitas con mayores relaciones Si/Al, como la zeolita beta o ZSM-5.<sup>[74,75]</sup>

La síntesis hidrotermal es el método habitual de síntesis de zeolitas, el cual se caracteriza por la necesidad de llevar a cabo el proceso en presencia de agua, a pH básico y a temperaturas entre 100 y 200 °C a la presión autógena del sistema.<sup>[10]</sup> A modo general, la síntesis hidrotermal de zeolitas conlleva el seguimiento de los siguientes pasos:

1. Preparación del gel de síntesis. Los reactivos que contienen los elementos que formaran parte de la estructura zeolítica que se va a sintetizar se mezclan junto con una fuente de cationes.
2. Cristalización de la zeolita. Se introduce el gel de síntesis en autoclaves cerrados con o sin agitación a temperaturas entre 100 y 200 °C. En estos autoclaves tiene lugar el proceso de cristalización, el cual consta, en términos generales, de cuatro etapas: inducción, nucleación, crecimiento cristalino y agotamiento.

### 1.2.1. ETAPAS DE CRISTALIZACIÓN

Las zeolitas solo cristalizan si están favorecidas cinéticamente, ya que se consideran termodinámicamente metaestables. Gran parte del estudio de la síntesis de zeolitas se ha centrado en las condiciones óptimas para poder controlar su cinética. Tal y como se ha comentado, en el proceso de cristalización se identifican cuatro periodos no diferenciados claramente en el tiempo: inducción, nucleación, crecimiento cristalino y agotamiento.<sup>[76]</sup> La curva de cristalización, Figura 1.7, tiene forma sigmoidea y representa el rendimiento del gel de síntesis a zeolita en función del tiempo.

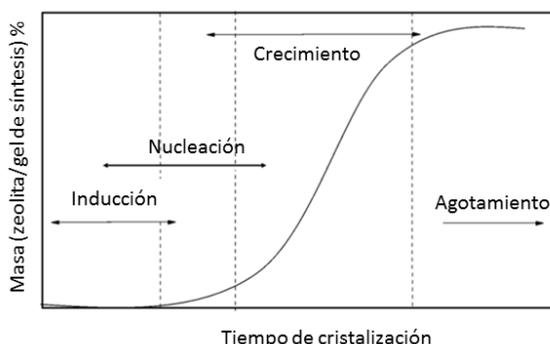


Figura 1.7. Esquema ilustrativo del proceso de cristalización de una zeolita.

- *Periodo de inducción.*

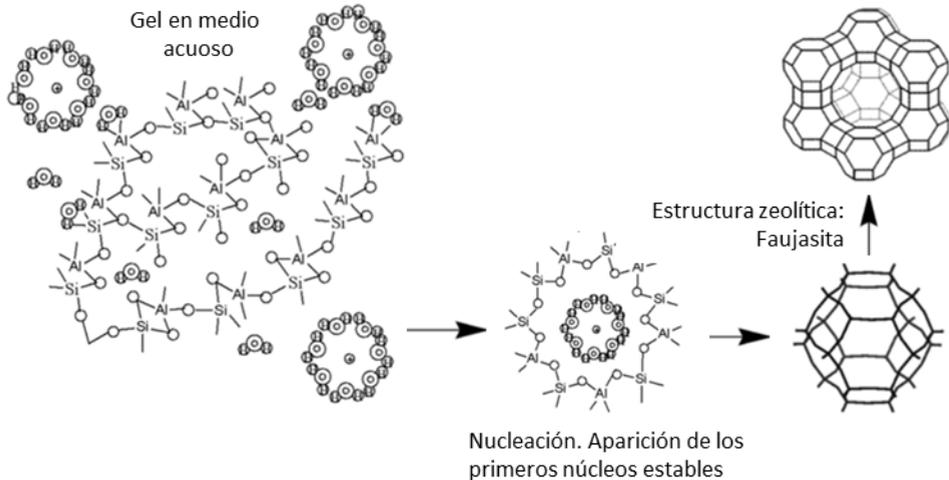
Tiempo en el que se calienta el gel de síntesis hasta la formación de nanopartículas que alcanzan el tamaño suficiente para que no se produzca su redisolución. Los precursores de silicio y/o aluminio se reordenan formando oligómeros de silicato y/o aluminosilicato más o menos complejos.

- *Periodo de nucleación.*

Formación de cristales o precursores cristalinos de tamaño nanométrico estables en el medio de síntesis, los cuales permanecen sin redisolverse y no son identificables por técnicas de difracción.<sup>[77]</sup> La nucleación puede ser primaria o secundaria.<sup>[78]</sup>

En la nucleación primaria, las especies presentes en la disolución sobresaturada se combinan a través de una serie de reacciones formando los núcleos. Dentro de la nucleación primaria se distingue entre homogénea y heterogénea. La diferencia entre ambas es que, en la nucleación primaria heterogénea el proceso de nucleación tiene lugar sobre las paredes del recipiente o sobre el sólido amorfo, siendo necesaria una menor energía superficial que cuando dicho proceso tiene lugar a partir de una disolución, nucleación primaria homogénea.

La nucleación secundaria tiene lugar en presencia de cristales de sólido en la disolución o que se han añadido como siembra. Este tipo de nucleación favorece el proceso de cristalización y permite dirigir hacia la fase deseada.



**Figura 1.8. Proceso de nucleación en zeolitas.**

- *Periodo de crecimiento cristalino.*

Cuando la concentración de núcleos viables es suficientemente alta empieza el crecimiento cristalino. Se trata de la formación de cristales de zeolita de tamaño nano y micrométrico a partir de la incorporación de las especies precursoras a los núcleos formados en la etapa anterior, haciendo crecer los cristales hasta que se consumen las especies iniciales.<sup>[79]</sup> A modo general, cuanto mayor sea el número de núcleos, menor será el tamaño de los cristales finales. El crecimiento de los cristales compite con la formación de nuevos núcleos de cristalización. Estos cristales sí que son identificados por técnicas de difracción.

El crecimiento cristalino depende de varios factores, como, por ejemplo, la temperatura, la agitación, la composición o el envejecimiento del gel. Varios mecanismos se han propuesto para explicar la cristalización de las zeolitas: formación del cristal a partir de sus unidades de construcción secundarias,<sup>[80]</sup> reordenamiento de un gel estructurado,<sup>[77]</sup> cristalización a partir de un sólido amorfo<sup>[81]</sup> u ordenamiento del silicato alrededor de los cationes orgánicos.<sup>[82]</sup>

Aunque el mecanismo de cristalización sigue sin estar totalmente establecido, parece que el que más se adapta a la realidad es aquel en el que intervienen tanto la fase sólida como las especies en disolución. Este mecanismo conjunto, mostrado en la Figura 1.9, describe que en la estructura amorfa (a) empiezan a estabilizarse algunas áreas localizadas ordenadas (b) dando lugar a núcleos de cristalización (c). El crecimiento de los núcleos tiene lugar por

incorporación a los mismos de unidades de crecimiento aportadas por la disolución del material amorfo (d y e). Este proceso lleva a la transformación de todo el material amorfo en cristales de zeolita (f).<sup>[83,84]</sup>

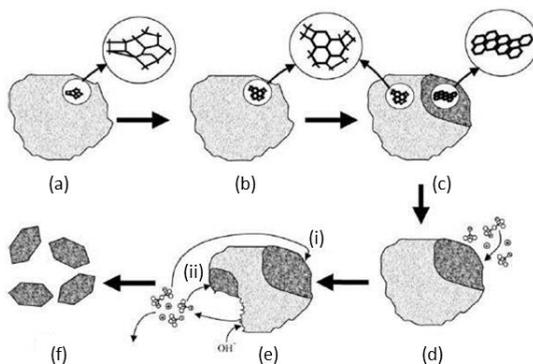


Figura 1.9. Mecanismo de formación de una zeolita.

▪ **Agotamiento.**

Es el agotamiento de todos o de alguno de los reactivos necesarios para la cristalización. En esta etapa tiene lugar la ley de Ostwald, que dice que cuando el sistema se encuentra lejos del equilibrio, las fases metaestables servirán de nutriente a aquellas más estables. En el caso de las zeolitas, estas se transformaran en fases más densas y estables, como, por ejemplo, en cuarzo.<sup>[85]</sup>

1.2.2. VARIABLES DE SÍNTESIS

El número de factores que influye en la síntesis de zeolitas es elevado. A continuación, se describen los más importantes.

1.2.2.1. Composición del gel y naturaleza de los reactivos

Tanto la composición del gel de síntesis como la naturaleza de los reactivos incorporados en el mismo es un factor determinante. Además de dirigir a la cristalización de la fase deseada, también pueden afectar en otras características de la estructura zeolítica, como, por ejemplo: al tamaño de cristal, homogeneidad de los diferentes elementos en la estructura o presencia de defectos en la red cristalina.<sup>[76,86]</sup>

Generalmente, en la síntesis de zeolitas el silicio es el elemento T mayoritario que forma la estructura zeolítica. Su reactividad durante el proceso de cristalización depende del estado químico y del grado de polimerización de la fuente de silicio seleccionada. En este aspecto, se suele utilizar: sílice amorfa (aerosil), sílice coloidal (LUDOX), alcóxidos de silicio (Si(OR)<sub>4</sub>, donde R = metil-, etil-, etc.), haluros de sílice (SiCl<sub>4</sub>) o fuente mineral (formas alotrópicas de sílice). Por la misma razón, la fuente de los diferentes heteroátomos al silicio que se

deseen incorporar a la estructura cristalina es también importante, debiendo presentar una elevada reactividad.<sup>[87-89]</sup> Aunque, además del silicio, el heteroátomo más común suele ser el aluminio, es posible la incorporación a la estructura zeolítica de elementos como boro, germanio, galio, titanio, estaño, etc.

La presencia de un agente mineralizante o movilizador es necesaria. Mediante reacciones de solvólisis inicia la disolución de las especies reactantes en el disolvente seleccionado y promueve y cataliza la ruptura y formación de los enlaces Si-O-Si. Para ello se emplean especies nucleofílicas, OH<sup>-</sup> (síntesis en medio básico) o F<sup>-</sup> (síntesis en medio fluoruro).<sup>[90]</sup>

Aunque la mayoría de las zeolitas se sintetizan mediante procesos hidrotermales empleando agua como disolvente (síntesis hidrotermal), existen métodos alternativos como son: la síntesis empleando disolventes orgánicos,<sup>[91,92]</sup> empleando líquidos iónicos (síntesis ionotermal)<sup>[93,94]</sup> e incluso sin disolventes.<sup>[95,96]</sup> La concentración del gel de síntesis, es decir, la cantidad de disolvente presente, influye notablemente en la selectividad de cristalización de una fase cristalina u otra. De manera general, geles más concentrados aumentan la velocidad de la etapa de nucleación y dan lugar a estructuras con menor densidad de red.<sup>[97]</sup>

Por último, un papel muy importante es el de los agentes directores de estructura (ADEs). Estos compuestos pueden ser cationes inorgánicos u orgánicos. Su papel afecta en la cristalización de una fase determinada u otra y su naturaleza es altamente decisiva en la composición de la estructura zeolítica formada. El empleo de cationes orgánicos como ADEs ha sido el factor determinante para la obtención de una gran cantidad de nuevas estructuras zeolíticas.<sup>[98]</sup>

#### 1.2.2.2. Agentes directores de estructura (ADEs)

Los agentes directores de estructura (ADEs) son compuestos catiónicos que se introducen en el gel de síntesis e influyen en la organización de los diferentes óxidos presentes en el mismo. Se puede diferenciar entre ADEs inorgánicos y ADEs orgánicos.

##### ▪ *ADEs inorgánicos*

Las primeras síntesis de zeolitas se llevaron a cabo empleando cationes inorgánicos como ADEs, en concreto, cationes alcalinos y alcalinotérreos.<sup>[80]</sup> Su utilización permitió reproducir zeolitas naturales y sintetizar las primeras zeolitas sintéticas sin análogo natural, zeolitas A (LTA) y X (FAU).<sup>[11,22]</sup>

Los cationes inorgánicos son de tamaño pequeño y tienen una elevada densidad de carga. Por esta razón, el aporte de carga positiva que presentan

elevado, dando lugar a materiales zeolíticos con un alto contenido en aluminio, relaciones Si/Al bajas.

▪ *ADEs orgánicos*

En 1961 Richard Barrer introdujo el empleo de cationes orgánicos como ADE en la síntesis de zeolitas.<sup>[99]</sup> Esto ha permitido la cristalización de nuevas estructuras zeolíticas, la obtención de materiales zeolíticos con un mayor contenido en silicio y aumentar la selectividad hacia una determinada estructura durante el proceso de cristalización.<sup>[62,100]</sup>

Estos cationes orgánicos actúan llenando el volumen de los poros de la estructura zeolítica. Por ello, sus características son determinantes en cuanto a la cantidad de elementos trivalentes incorporados, dimensiones de los poros y volumen y forma de las cavidades de la zeolita final sintetizada.

Además, su empleo permite estabilizar la estructura cristalina de los sólidos, aumentando la estabilidad termodinámica del sistema con respecto a la red vacía. Este aumento de estabilidad es debido a las interacciones coulombicas y de Van der Waals entre el compuesto orgánico y la red zeolítica, lo que genera selectividad hacia la cristalización de una estructura determinada.

Un mismo compuesto orgánico puede dirigir hacia la obtención de más de una estructura en función del resto de variables de síntesis. Por esta razón, aunque en algunas ocasiones son denominados como “template”, haciendo referencia al término plantilla, su efecto real es de director hacia cierto tipo de estructuras, de ahí su nombre agentes directores de estructura.<sup>[101,102]</sup> El efecto plantilla hace referencia a una correlación estructural total entre la forma y tamaño del ADE y la cavidad de la estructura zeolítica. Este efecto se ha encontrado en muy pocas zeolitas, siendo un ejemplo el efecto plantilla que ejerce el catión tris-pirrolidinio en la síntesis de la zeolita ZSM-18 (MEI).<sup>[103-105]</sup>

Dado que la síntesis de zeolitas se lleva a cabo en condiciones severas, pH alcalino y elevada temperatura bajo presión, los cationes orgánicos empleados como ADEs deben presentar estabilidad en el medio de síntesis. Se debe evitar su degradación y formación de otras moléculas de menor tamaño que también podrían actuar como ADE. Las características más influyentes en los ADEs orgánicos a la hora de dirigir a una determinada estructura son los siguientes:<sup>[100,106-111]</sup>

- Tamaño y forma. El tamaño de la molécula orgánica influye en el tamaño de la cavidad y/o poro de la estructura cristalina sintetizada. El tamaño de la cavidad y/o poro debe ser como mínimo del tamaño del ADE para poder alojarlo en su interior. Por ello, las moléculas voluminosas suelen dirigir hacia estructuras con baja densidad de red y ADEs pequeños y rígidos hacia estructuras con poro pequeño y mayor densidad. Aunque el

comportamiento descrito tiene lugar de manera general, en ocasiones los ADEs de pequeño tamaño se agrupan dando lugar a zeolitas con tamaño de poro grande y baja densidad de red, como es el caso del catión hexametonio en la síntesis de la zeolita ITQ-33.<sup>[112]</sup> Por otro lado, los ADEs lineales favorecen la cristalización de zeolitas con canales monodireccionales y los ramificados de zeolitas con canales tridireccionales.

- Tamaño y carga. El ADE empleado también tiene un papel importante en la composición de la estructura formada, ya que el total de número de cargas positivas deben ser compensadas por la introducción de heteroátomos trivalentes, aniones F<sup>-</sup> y/o defectos en la red (SiO<sup>-</sup>). Por tanto, la densidad de carga del ADE determinara el contenido en átomos T<sup>III</sup> y aniones F<sup>-</sup> de la zeolita.
- Polaridad. El SDA debe ser lo suficientemente hidrófobo como para llevar a cabo su papel de agente director de estructura, pudiendo incorporarse en la estructura zeolítica, pero sin llegar a niveles de hidrofobicidad muy elevados que eviten su solubilización en el disolvente. El carácter hidrófobo/hidrófilo viene determinado por la relación entre el número de átomos de carbono y el de átomos cargados de nitrógeno (C/N<sup>+</sup>) de la molécula orgánica. Generalmente, los ADEs empleados presentan una relación C/N<sup>+</sup> entre 4 y 18, siendo la relación óptima entre 11 y 16 para estructuras puramente silíceas.<sup>[100,113]</sup>
- Rigidez/Flexibilidad. Si el ADE presenta un grado de flexibilidad conformacional alto, este puede acomodarse para estabilizar lo máximo posible la estructura zeolítica que está cristalizando. En contra, también puede adoptar varias formas para llenar diferentes espacios intrazeolíticos y, por tanto, estabilizar estructuras zeolíticas diferentes. Por el contrario, ADEs rígidos presentan una mayor selectividad para dirigir a la cristalización de una determinada fase.

Los primeros ADEs orgánicos empleados fueron cationes tetraalquilamonio. El uso del catión tetrametilamonio (TMA) permitió reducir el contenido en aluminio de la zeolita A (LTA).<sup>[99,114]</sup> Posteriormente, el empleo de cationes tetraetilamonio (TEA), tetrapropilamonio (TPA) o tetrabutilamonio (TBA) permitieron la síntesis de nuevas estructuras, como las zeolitas beta,<sup>[115]</sup> ZSM-5,<sup>[23]</sup> ZSM-11<sup>[116]</sup> y ZSM-12.<sup>[28]</sup> Actualmente se sigue investigando en la síntesis de nuevos cationes amonios, cada vez más complejos, que permitan la síntesis de nuevas estructuras zeolíticas. Además, se ha empezado a emplear cationes tetraalquilfosfonio como ADEs, los cuales presentan una mayor estabilidad y permiten llevar a cabo la síntesis de zeolitas en condiciones más severas. El uso de cationes tetraalquilfosfonio llevó a la cristalización de nuevas estructuras

zeolíticas, como por ejemplo las zeolitas ITQ-26,<sup>[117]</sup> ITQ-27,<sup>[118]</sup> ITQ-34<sup>[119]</sup> e ITQ-40.<sup>[120]</sup>

Debido al coste que conlleva el empleo de ADEs orgánicos en la síntesis de zeolitas, hay varias líneas de investigación abiertas para reducir estos costes. Algunas de las estrategias seguidas son la extracción del ADE o fragmentación del mismo para su posterior reutilización e incluso la síntesis de zeolitas en ausencia de ADEs.<sup>[95,96,121,122]</sup>

### 1.2.2.3. Influencia del agente mineralizante y el pH

La presencia del agente mineralizante es imprescindible, ya que permite la formación de cristales a partir del gel de síntesis mediante procesos de disolución y precipitación. El agente mineralizante disuelve las especies presentes en el gel de síntesis y cataliza la rotura y formación de los enlaces Si-O-T. Los aniones empleados como agentes mineralizantes son el anión hidróxido, OH<sup>-</sup>, o el anión fluoruro, F<sup>-</sup>. La elección de uno u otro influye en la fase cristalina formada, en la composición de la estructura y en el contenido de defectos estructurales.

El agente mineralizante utilizado desde los inicios de la síntesis en laboratorios ha sido el anión hidróxido, OH<sup>-</sup>. En este caso, la síntesis se lleva a cabo en medio alcalino (pH > 10), generándose zonas de elevada solubilidad de los reactivos de síntesis. Esto permite la posterior formación de especies silicatos, aluminosilicatos, germanosilicatos, etc.

En 1978, Flanigen y Patton incorporaron aniones fluoruro, F<sup>-</sup>, en el medio de síntesis para sintetizar la zeolita silicalita (MFI) pura sílice.<sup>[123]</sup> La presencia de aniones F<sup>-</sup> reduce el pH del gel de síntesis a pH neutro (pH ≈ 7), provocando la formación de complejos fluorados y oxofluorados de los elementos presentes en el gel de síntesis y su posterior condensación. El empleo de aniones fluoruro como agente mineralizante ha permitido la síntesis de nuevas estructuras y la cristalización de zeolitas pura sílice con estructuras ya existentes. Esto es debido, por un lado, a que la reducción en el pH permite el empleo de ADEs orgánicos no estables en medio básico.<sup>[124]</sup> Por otro, estos aniones, al contrario que los aniones hidróxido, compensan parcial o totalmente la carga positiva aportada por el ADE. Al reducirse el exceso de cargas positivas sin compensar, se obtiene la cristalización de zeolitas con menores defectos estructurales (formación de enlaces SiO<sup>-</sup> en la red zeolítica para compensar la carga aportada por el ADE), especialmente en las puramente silíceas.<sup>[97,125]</sup> De manera general, forman cristales de mayor tamaño.<sup>[126]</sup>

Además, al anión fluoruro se le ha asignado un cierto papel de director de estructura por su tendencia a posicionarse en ciertas cajas de pequeño tamaño que tienen anillos de cuatro miembros, generalmente en unidades del tipo D4R.

Los aniones  $F^-$  quedan ocluidos en el interior de las cajas D4R relajando las fuertes tensiones que provoca la formación de este tipo de cajas por enlaces puramente silíceos. Los anillos de cuatro miembros requieren ángulos de enlace T-O-T alrededor de  $90^\circ$  muy inferiores a los ángulos de enlace medidos para la unión Si-O-Si (alrededor de  $148^\circ$ ).<sup>[127]</sup> En ausencia de aniones flúor, las cajas D4R puramente silíceas no son estables y, por tanto, la utilización de flúor en el medio de síntesis permite la cristalización de ciertas zeolitas, sobretodo pura sílice, que no son posible en su ausencia.<sup>[125,128]</sup> En ocasiones, estos aniones pueden interaccionar con el silicio de la cavidad donde se encuentra alojado, dando lugar a especies pentacoordinadas  $SiO_{4/2}F^-$ .<sup>[129,130]</sup>

#### 1.2.2.4. Introducción de heteroátomos

La introducción de heteroátomos en el gel de síntesis permite incorporar átomos diferentes al silicio en la estructura de una determinada zeolita. Su incorporación tiene lugar al sustituir isomórficamente parte de los átomos de silicio de la red zeolítica sin modificaciones estructurales apreciables. En bibliografía se ha descrito la incorporación de una gran variedad de elementos en diferentes estructuras zeolíticas, siendo posible la incorporación de heteroátomos tetravalentes (Ti, Ge, Sn, Zr), trivalentes (Al, B, Ga, Fe, Cr) y divalentes (Zn, Be, Mg, Ba).<sup>[131,132]</sup> Por tanto, mediante la incorporación de heteroátomos es posible obtener una misma zeolita con diferentes composiciones y, en consecuencia, con diferentes propiedades. La incorporación de los diferentes heteroátomos en la estructura zeolítica se puede llevar a cabo por síntesis directa, es decir, añadiendo un reactivo fuente soluble directamente al gel de síntesis, o mediante tratamientos post-síntesis.

Por otro lado, la incorporación de heteroátomos diferentes al silicio genera la formación de enlaces T-O-T con distancias y ángulos de enlace diferentes a los puramente silíceos. Este efecto puede afectar a la estabilidad relativa de algunas unidades de construcción, por lo que la introducción de heteroátomos diferentes en el medio de síntesis puede llevar a la formación de diferentes estructuras zeolíticas, aun manteniendo el resto de variables de síntesis. La incorporación del heteroátomo adecuado en el gel de síntesis puede ayudar a dirigir el proceso de cristalización hacia la estructura deseada e incluso la síntesis de nuevas estructuras. En la Tabla 1.2 se muestra la distancia de enlace y los ángulos de enlace aproximados de diferentes heteroátomos empleados en la presente tesis doctoral.

**Tabla 1.2. Valores aproximados de la distancia de enlace T-O y de los ángulos de enlace Si-O-T para distintos heteroátomos.<sup>[133,134]</sup>**

T	Distancia de enlace T-O	Ángulos de enlace Si-O-T
Si	1.59 Å- 1.61 Å	140° - 180°
Al	1.74 Å	138°
B	1.46 Å	129°
Ge	1.74 Å	130°
Ti	1.80 Å	145°

▪ *Aluminio y boro.*

La introducción de heteroátomos trivalentes, como aluminio o boro, en coordinación tetraédrica en la estructura zeolítica da lugar a la formación de especies  $[TO_{4/2}]^-$  compensando las cargas positivas aportadas por el ADE. Debido a dicha compensación de cargas, los heteroátomos trivalentes suelen incorporarse en las paredes de las cavidades donde están alojados los cationes orgánicos o inorgánicos. Comparando los ángulos de enlace Si-O-Al y Si-O-B de la Tabla 1.2, se observa que el ángulo de enlace formado por la presencia de aluminio es mayor y presenta una mayor similitud con el ángulo de enlace Si-O-Si. Este hecho hace que el boro pueda situarse en posiciones cristalográficas en las que la incorporación de aluminio no se ve favorecida.<sup>[135]</sup> Los ángulos de enlace Si-O-B más cerrados que los ángulos de enlace Si-O-Si o Si-O-Al han dado lugar a nuevas estructuras en forma borosilicato.<sup>[136,137]</sup> En medio básico, la incorporación de aluminio o boro compensando la carga positiva aportada por el ADE, favorece la cristalización de unidades de construcción secundarias pequeñas y zeolitas con sistemas de mayor dimensionalidad, un ejemplo es la formación de anillos de cuatro miembros en la zeolita beta.<sup>[105]</sup> La cristalización de este tipo de estructuras en medio básico y en ausencia de heteroátomos trivalentes es complicada, ya que toda la carga positiva aportada por el ADE debe ser compensada por defectos estructurales.

La carga negativa que conlleva la incorporación de aluminio o boro en la zeolita se ve compensada por un  $H^+$  cuando el material es calcinado y el ADE es eliminado. Esto genera la formación de centros ácidos de Brønsted. La incorporación de aluminio genera fuertes centros ácidos de Brønsted, permitiendo el uso de la zeolita como catalizador ácido.<sup>[50,138,139]</sup> La incorporación de boro genera centros ácidos de Brønsted más débiles, que son más selectivos en procesos catalíticos que requieren una menor acidez.<sup>[140]</sup>

- *Germanio.*

La incorporación de germanio es muy interesante en la síntesis de zeolitas aunque no aporte carga a la red zeolítica. Este heteroátomo permite la estabilización de unidades de dobles anillos de cuatro miembros (D4R).<sup>[141,142]</sup> Los enlaces Ge-O generan ángulos de enlace más pequeños que los enlaces Si-O (Tabla 1.2), por lo que se acomodan más fácilmente, estabilizan y relajan las tensiones de la formación de las unidades D4R con geometría cúbica (requieren ángulos de enlace T-O-T lo más próximos posible a 90°). La formación de este tipo de enlaces puramente silíceas es complicada y únicamente tiene lugar en presencia de aniones F<sup>-</sup>, tal y como se ha comentado con anterioridad. Por tanto, se puede decir que el germanio actúa como agente director de estructura. De manera general, el empleo de germanio permite la formación de anillos con enlaces T-O-T muy cerrados y tensionados, como son unidades 3R, D3R, 4R o D4R. Su incorporación en la síntesis de zeolitas permitió sintetizar nuevas estructuras zeolíticas, presentando la mayoría de ellas unidades de construcción secundarias con anillos pequeños y sistemas de canales de poro extra-grande.<sup>[112,120,143]</sup>

Las síntesis de zeolitas en presencia de germanio deben llevarse a cabo en ausencia de cationes alcalinos, ya que provocan la precipitación del germanio como germanatos e inhabilitan la introducción de dicho heteroátomo a la red zeolítica.

A pesar de la gran importancia del germanio en la síntesis de zeolitas, su presencia en la estructura zeolítica genera un gran problema. Tras eliminar el ADE del interior del sistema de canales de la zeolita, las estructuras formadas por tetraedros de óxido de germanio pierden fácilmente su cristalinidad si no se encuentra en atmósfera con ausencia de agua, ya que los enlaces Ge-O se hidrolizan fácilmente incluso con la humedad atmosférica.<sup>[144,145]</sup> Por tanto, un alto contenido de germanio en la red cristalina puede provocar inestabilidad en la estructura zeolítica, dificultando su uso como catalizador.

- *Titanio.*

El silicio también puede ser sustituido isomórficamente por titanio, proporcionando a la zeolita propiedades redox que presentan un gran interés en reacciones de oxidación, epoxidación y en procesos fotoquímicos.<sup>[146,147]</sup>

El número de zeolitas que son capaces de incorporar titanio a su estructura no es muy elevado, debido principalmente a las diferencias entre el radio iónico del silicio y el titanio y la diferencia entre las distancias de enlace Si-O y Ti-O (Tabla 1.2). Por esta misma razón, la introducción de óxidos de titanio en el gel de síntesis ralentiza el proceso de cristalización.<sup>[148]</sup> Además, el contenido en titanio en las zeolitas suele ser bajo y se suele encontrar de forma aislada y sin

una distribución uniforme. Un elevado contenido en titanio en el gel de síntesis podría llevar a la cristalización de nuevas estructuras zeolíticas imposibles de obtener con bajas concentraciones de titanio.

Durante la síntesis de zeolitas que contienen titanio se debe evitar la presencia de cationes alcalinos que dan lugar a la formación y precipitación de titanatos durante el proceso de síntesis. Es aconsejable evitar también la presencia de heteroátomos trivalentes que competirían con el titanio para incorporarse a la red zeolítica. Además, la presencia de aluminio o boro podría afectar a la selectividad del proceso de reacción para el cual se requieren catalizadores con propiedades redox.<sup>[149]</sup>

#### 1.2.2.5. Concentración del gel

La concentración del gel, es decir, su contenido en disolvente, afecta a la selectividad de cristalización, sobretodo en zeolitas pura sílice en medio flúor. Se ha observado que en geles más diluidos se obtienen fases más densas, reduciendo el efecto director de estructura tanto del ADE empleado como de los aniones fluoruro. Geles más concentrados conducen a la formación de estructuras más porosas.<sup>[97,107]</sup>

#### 1.2.2.6. Temperatura y tiempo de cristalización

La temperatura de cristalización y el tiempo necesario para completar el proceso de síntesis son dos variables que van ligadas.

La temperatura de síntesis controla el tipo de zeolita formada, ya que existen algunas estructuras que requieren de temperaturas elevadas para iniciar el proceso de formación de núcleos. Trabajar con temperaturas inferiores o superiores a las requeridas para una determinada zeolita, podría llevar a la formación de estructuras zeolíticas diferentes a las deseadas. Generalmente, a mayores temperaturas se obtienen fases más densas.<sup>[150,151]</sup>

El tiempo de cristalización influye no solo en el grado de cristalinidad, si no también puede afectar en la morfología y el tamaño de cristal. Debido a que las zeolitas son fases metaestables, tiempos demasiado largos pueden llevar a la formación de fases más estables que la zeolita deseada, como la formación de otras estructuras zeolíticas con mayor estabilidad o formación de fases densas. Tiempos cortos pueden provocar una transformación parcial del gel de síntesis.<sup>[85]</sup>

Actualmente, se está estudiando vías de calentamiento por microondas o ultrasonidos, las cuales reducen el tiempo de cristalización y permiten un calentamiento del gel más uniforme.<sup>[152,153]</sup>

#### 1.2.2.7. Envejecimiento del gel

El envejecimiento consiste en calentar el gel de síntesis durante un tiempo a una temperatura inferior a la temperatura de cristalización. Se ha observado que durante el envejecimiento del gel se inicia la formación de núcleos, reduciéndose el tiempo de cristalización y dando lugar a zeolitas con un menor tamaño de cristal.<sup>[154]</sup>

#### 1.2.2.8. Sembrado

El sembrado consiste en la incorporación en el medio de síntesis de cristales ya formados de la zeolita que se quiere sintetizar. Estos cristales actúan como centros de nucleación preferencial, por lo que se reduce considerablemente el tiempo global de cristalización al reducirse el tiempo de la etapa de inducción y aumentar la velocidad de cristalización. Además: permite dirigir con una elevada selectividad a la fase deseada, se reduce la posibilidad de obtener impurezas de fases cristalinas diferentes, se aumenta el rendimiento de síntesis y permite disminuir la cantidad de ADE necesaria.<sup>[81,155,156]</sup>

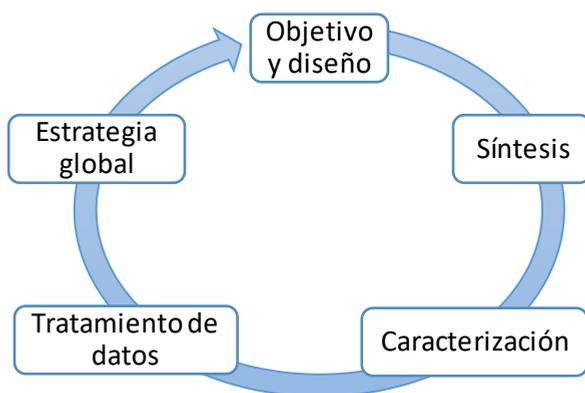
### 1.2.3. TÉCNICAS DE ALTA CAPACIDAD Y SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Durante el proceso de síntesis de zeolitas intervienen una gran variedad de factores que afectan en el material finalmente cristalizado. Con el objetivo de acelerar considerablemente el proceso de investigación, extrayendo la mayor cantidad de información posible en un periodo corto de tiempo, se inició en la síntesis de zeolitas la aplicación de técnicas de alta capacidad (HT, *high-throughput* en inglés). Esta técnica es aplicada tanto en la síntesis de nuevos materiales como en la optimización del método de preparación de zeolitas ya existentes.<sup>[157,158]</sup>

La aplicación de técnicas de alta capacidad hace referencia a la experimentación intensiva en paralelo y permite: reducir los ciclos de desarrollo, aumentar la calidad reduciendo costes y reducir el impacto ambiental. De esta forma, las técnicas de alta capacidad mejoran la productividad en investigación y desarrollo (I+D). Su aplicación en la síntesis de zeolitas consiste en la realización simultánea de varios experimentos de síntesis, seguidos de una caracterización primaria de todas las muestras sintetizadas también de manera simultánea. Por tanto, es posible sintetizar y caracterizar un mayor número de zeolitas en un mismo periodo de tiempo en comparación con la metodología tradicional, lo que también reduce considerablemente el tiempo de análisis de los resultados obtenidos. Además, la experimentación se realiza reduciendo la cantidad de muestra sintetizada hasta la necesaria para poder llevar a cabo únicamente una caracterización primaria de identificación de fases. Esto permite un ahorro considerable en reactivos y productos de partida.<sup>[159-161]</sup>

En muchas ocasiones las técnicas de alta capacidad se combinan con la técnica de combinatoria, que hace referencia a un proceso de diseño de experimentos basados o no en conocimientos previos y la producción de bibliotecas en base a los resultados obtenidos.

La metodología de alta capacidad en la síntesis de zeolitas consiste en un proceso cíclico de varias etapas, tal y como se muestra en la Figura 1.10. Cada una de las etapas se describe a continuación.



**Figura 1.10. Metodología de trabajo para la aplicación de técnicas de alta capacidad en la síntesis de zeolitas**

- *Objetivo y diseño.*

El objetivo de partida en la síntesis de zeolitas suele ser la obtención de un nuevo material, la modificación de un material ya existente o la optimización del método de preparación de una determinada zeolita ya conocida. Tener en cuenta el conocimiento previo relacionado con el problema a tratar es muy importante. El diseño de la metodología a seguir consiste en la selección del número y de la disposición de los puntos de muestreo que permita obtener la mayor información posible o la probabilidad de encontrar las mejores configuraciones posibles.<sup>[162]</sup> Un buen diseño permite mejorar el rendimiento del proceso al ahorrar tiempo y costes.

- *Síntesis.*

En la etapa de síntesis se busca aumentar el paralelismo, al menos en un orden de magnitud. A su vez, se debe mantener el control sobre los parámetros físicos y de las etapas posteriores de análisis y caracterización. Para llevar a cabo la síntesis hidrotérmica se han desarrollado multiautoclaves, que consisten en bloques con huecos o cavidades revestidos de teflón formando múltiples autoclaves de pequeño tamaño. Estos multiautoclaves hacen posible la experimentación en paralelo de varios procesos de síntesis con condiciones diferentes. En el Instituto de Tecnología Química (ITQ), se ha desarrollado un

multiautoclave que permite preparar 15 síntesis en paralelo con un volumen máximo alrededor de 3.5 ml.<sup>[163]</sup>

- *Caracterización.*

Debido a que el objetivo en este caso es la identificación de las fases cristalinas presentes en cada una de las síntesis realizadas, la caracterización primaria requerida es la técnica de difracción de rayos X (DRX). Para minimizar el tiempo de identificación, se emplea un soporte en el que se puedan preparar un gran número de muestras y que pueda introducirse en una plataforma en el difractómetro. En un estudio primario, se emplean tiempos de acumulación pequeños, que dan información rápidamente sobre la existencia de una o más fases cristalinas. Posteriormente, si es necesario, se emplearán tiempos de acumulación mayores para poder realizar un estudio más detallado.

- *Tratamiento de datos.*

En el tratamiento de datos los investigadores establecen relaciones entre los datos obtenidos en base a experiencias previas y conocimientos teóricos. Se suelen emplear técnicas de *data-mining* (minería de datos), que consisten en encontrar y establecer patrones y relaciones del global de datos experimentales. Esto permite extraer conocimiento de una gran cantidad de información y construir un modelo abstracto.<sup>[164]</sup>

- *Estrategia global.*

En base a los conocimientos previos y a los obtenidos previamente, se procede al diseño de los experimentos posteriores.

### **1.3. TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS**

En algunas ocasiones no es posible alcanzar las características deseadas en la zeolita final únicamente mediante el proceso de síntesis hidrotermal. En estos casos, la aplicación de tratamientos post-síntesis permite realizar modificaciones en la zeolita ya cristalizada, ajustando sus propiedades para una aplicación específica. Los tratamientos post-síntesis se han categorizado en función del nivel al que va dirigida la principal alteración del material zeolítico: en el microporo, en la estructura zeolítica o en el cristal. En la Tabla 1.3 se muestra una descripción general de los tratamientos post-síntesis más comunes.<sup>[165-167]</sup>

**Tabla 1.3. Descripción general de los tratamientos post-síntesis más comunes.**

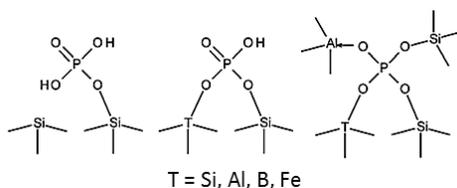
Nivel	Método	Objetivo
Microporo	Activación térmica	Deshidratación, eliminación del ADE
	Activación química	Eliminación del ADE
	Funcionalización	Obtención de un material híbrido, modificaciones en el poro o superficiales, desactivación de centros no selectivos
	Incorporación de metales	Creación de centros activos, control de la abertura de poro, desactivación de centros no selectivos
Estructura	Sustitución isomórfica	Modificación de la acidez
	Eliminación de metales	Modificaciones en la composición, acidez y estabilidad
	Síntesis secundaria	Conversión en la estructura, formación de materiales compuestos
Cristal	Eliminación de metales	Introducción de una porosidad secundaria
	Tratamientos químicos con procesos de desgaste	Modificaciones en el tamaño de cristal, reorganización del cristal

El tratamiento post-síntesis más utilizado en zeolitas es la activación térmica, durante el cual se produce la eliminación del ADE y de los disolventes presentes en los canales y cavidades de la zeolita tras la síntesis hidrotérmal. Dicha eliminación es la que confiere microporosidad a la zeolita, permitiendo además el acceso a sus centros ácidos.<sup>[168]</sup> Para ello, la zeolita con el ADE en su interior se somete a un proceso de calcinación en el interior de una mufla a elevadas temperaturas (superiores a 450 °C). La total eliminación del ADE del interior del sistema de microporos de la zeolita se ve favorecida con el empleo de una corriente de aire o nitrógeno.

En función de la estructura zeolítica, el proceso de calcinación necesitará unas condiciones más o menos severas. La total eliminación del ADE es más sencilla en aquellas estructuras con elevada capacidad de difusión, es decir, una alta dimensionalidad y un gran tamaño de poro. Además, las características tanto estructurales como químicas de la red zeolítica deben tenerse en cuenta. Temperaturas demasiado elevadas y/o tiempos largos de calcinación pueden

provocar modificaciones estructurales, como una disminución en la cristalinidad, y/o afectar a sus propiedades químicas, como por ejemplo la desaluminación parcial.<sup>[169-171]</sup>

Durante el proceso de calcinación se produce la descomposición y eliminación del ADE. Cuando el ADE se trata de un catión tetraalquilamonio se origina  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_x$ , los cuales se eliminan completamente. Por el contrario, la calcinación de un ADE fosforado forma  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{PO}_x$ , permaneciendo las especies fosfatadas depositadas en el interior de los poros de la zeolita. Estas especies de fósforo reducen la capacidad de adsorción de la zeolita y, en las zeolitas que contienen aluminio, interaccionan con los átomos de aluminio reduciendo su fortaleza ácida. Para su eliminación se requiere el empleo de un tratamiento post-síntesis de lavado con ácido. La eliminación total de las especies  $\text{PO}_x$  del interior de la zeolita suele ser un proceso complicado y puede provocar la desaluminación parcial de la zeolita.<sup>[118,172-175]</sup>



**Figura 1.11. Posibles coordinaciones del fósforo en las zeolitas sin incluir los enlaces no covalentes.**

Otro tratamiento post-síntesis que se va a emplear en la presente tesis doctoral es la sustitución isomórfica de diferentes heteroátomos en la estructura zeolítica. Este tratamiento permite la incorporación de heteroátomos en la estructura de una determinada zeolita que no son posibles de incorporar durante la síntesis hidrotérmica. Con ello, permite modificar diferentes características del material zeolítico: acidez, estabilidad, hidrofobicidad, etc.<sup>[176]</sup> La sustitución isomórfica de átomos en la estructura puede llevarse a cabo empleando una corriente en fase gas o en condiciones hidrotérmicas. La reacción con una fase gaseosa permite obtener muy buenos resultados de intercambio, pero requiere condiciones relativamente severas.<sup>[177-179]</sup> El intercambio hidrotérmico permite obtener resultados semejantes en condiciones más suaves, reduciendo la probabilidad de que la estructura zeolítica se vea dañada.<sup>[180-182]</sup> El intercambio hidrotérmico de heteroátomos de la estructura zeolítica puede llevarse a cabo en medio básico, neutro o ácido. Las condiciones neutras o ácidas son las más empleadas, ya que permiten un mayor control del proceso al minimizar los problemas de disolución de la sílice que tienen lugar en medio básico.

En el tratamiento post-síntesis de intercambio isomórfico de heteroátomos empleando la vía hidrotérmica, tienen lugar dos reacciones competitivas: la

extracción de la estructura zeolítica del heteroátomo que se desea reemplazar y la incorporación del heteroátomo deseado en la posición que ha quedado libre. Ambas reacciones deben presentar cinéticas parecidas para que el proceso sea eficiente. Para ello, se deben emplear compuestos químicos que, simultáneamente, sean capaces de extraer el átomo que se desea intercambiar y sirvan de fuente externa del átomo que se desea incorporar. Nuevamente, cuanto mayor sea la capacidad de difusión de la estructura zeolítica, más fácil será llevar a cabo el proceso de intercambio evitando problemas de colapso en el sistema de canales.

En algunos procesos químicos, se requiere la aplicación de una determinada zeolita con una elevada fortaleza ácida en la cual se ve dificultada la incorporación de aluminio. En estos casos, si la síntesis de dicha zeolita en forma borosilicato es posible, puede incorporarse aluminio a la estructura zeolítica mediante la síntesis de la zeolita como borosilicato y posterior aplicación de tratamientos post-síntesis de intercambio isomórfico de boro por aluminio. Como se ha comentado con anterioridad, en muchas ocasiones la incorporación de boro en la estructura zeolítica durante la síntesis hidrotermal se ve favorecida frente a la incorporación de aluminio. De hecho, es posible obtener zeolitas con una mayor cantidad de boro que de aluminio e incluso zeolitas con boro en las que la incorporación de aluminio no es posible. Sin embargo, la incorporación de aluminio en la estructura zeolítica genera centros ácidos de Brønsted más fuertes que la incorporación de boro. El pequeño tamaño del átomo de boro hace que su estabilidad en el tetraedro que forma sea baja, por lo que empleando una disolución acuosa o ácida es posible extraer el boro de la estructura zeolítica. Esta eliminación genera la formación de grupos Si-O(H), quedando huecos libres en la estructura y permitiendo la incorporación de otro heteroátomo.<sup>[183]</sup> Si dicha disolución contiene una fuente de aluminio, como por ejemplo  $\text{Al}(\text{NO})_3$ , el aluminio pasará a ocupar las posiciones que ha dejado libres el boro extraído de la estructura zeolítica. Además, dicha sustitución de boro por aluminio puede llevarse a cabo de forma controlada, ya que los átomos de boro compensados por cationes de sodio presentan una mayor resistencia al proceso de hidrólisis que aquellos que están compensados por protones.<sup>[184]</sup> El éxito de intercambio de átomos de boro por aluminio fue corroborado en varias zeolitas SSZ-33 (estructura tipo CON) con la incorporación de diferentes concentraciones de aluminio.<sup>[185]</sup>

Otro caso en el que el uso de tratamientos post-síntesis de intercambio presenta un gran interés es en la reducción del contenido en germanio de la estructura zeolítica. Tal y como se ha descrito con anterioridad, la presencia de germanio es esencial para la cristalización de una gran cantidad de zeolitas, pero su presencia le otorga a la estructura inestabilidad una vez calcinada y reduce su utilización como catalizador. El germanio se hidroliza fácilmente en presencia

de humedad, desprendiéndose de la estructura zeolítica y dando lugar a una pérdida de cristalinidad cuando el ADE se ha eliminado del sistema de canales de la zeolita. Esta fácil hidrolización del germanio se puede aprovechar para ser intercambiado por otros heteroátomos, como silicio, aluminio, titanio o boro, siguiendo el mismo mecanismo que el intercambio isomórfico de boro por aluminio previamente descrito. De esta forma, el intercambio isomórfico de germanio por otro heteroátomo, además de permitir estabilizar la estructura zeolítica, puede otorgar acidez al material final.<sup>[186-188]</sup>

#### 1.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R.M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, 1982.
- [2] A.F. Cronstedt, I.K. Sven, 1756, 120.
- [3] A. Damour, 1857, 44, 975.
- [4] J.W. McBain, *The sorption of gases and vapours by solids*, G. Routledge, 1932.
- [5] W.H. Taylor, *Z. Krist.* 1930, 74, 1.
- [6] H. Saint-Claire-Deville, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 1862, 54, 324.
- [7] R.M. Barrer, *J. Chem. Soc.* 1948, 127.
- [8] R.M. Barrer, L. Hinds, E.A. White, *J. Chem. Soc.* 1953, 1466.
- [9] R.M. Barrer, C. Marcilly, *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* . 1970, 2735.
- [10] R.M. Milton, R.M. Milton, US2882243A, 1959.
- [11] R.M. Milton, R.M. Milton, US2882244A, 1959.
- [12] R.M. Milton, *Molecular Sieve Science and Technology*, in: *Zeolite Synth.*, American Chemical Society, 1989, 1.
- [13] J.R. Goldsmith, *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.* 1952, 29, 952.
- [14] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 1146.
- [15] E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, *Pure Appl. Chem.* 1986, 58, 1351.
- [16] I.Z.A. (IZA), <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [17] C. Colella, W.S. Wise, *Microporous Mesoporous Mater.* 2014, 189, 4.
- [18] J.-L. Guth, H. Kessler, *Synthesis of aluminosilicate zeolites and related silica-based materials*, in: *Catal. Zeolites*, Springer, 1999, 1.
- [19] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* 1954, 39, 92.
- [20] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, Elsevier, 2007.
- [21] Y. Li, J. Yu, *Chem. Rev.* 2014, 114, 7268.
- [22] T.B. Reed, D.W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 5972.
- [23] G.T. KOKOTAILO, S.L. LAWTON, D.H. OLSON, W.M. MEIER, *Nature.* 1978,

- 272, 437.
- [24] W.M. MEIER, *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 1961, 115, 439.
- [25] C.C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R.F. Lobo, K.J. Balkus, M.E. Davis, *Nature*. 1996, 381, 295.
- [26] B. Marler, N. Dehnhostel, H.-H. Eulert, H. Gies, F. Liebau, *J. Incl. Phenom.* 1986, 4, 339.
- [27] P. CAULLET, J.L. GUTH, J. HAZM, J.M. LAMBLIN, H. GIES, *ChemInform*. 1991, 28, 345.
- [28] R.B. LaPierre, A.C. Rohrman, J.L. Schlenker, J.D. Wood, M.K. Rubin, W.J. Rohrbaugh, *Zeolites*. 1985, 5, 346.
- [29] P.A. Vaughan, *Acta Crystallogr.* 1966, 21, 983.
- [30] D.W. Breck, D.W. Breck, US3130007A, 1964.
- [31] M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, *Science* (80- ). 1994, 264, 1910 LP.
- [32] A. Corma, M. a T. Navarro, F. Rey, S. Valencia, *Chem. Commun.* 2001, 1486.
- [33] B. Umansky, J. Engelhardt, W.K. Hall, *J. Catal.* 1991, 127, 128.
- [34] R. Beaumont, D. Barthomeuf, *J. Catal.* 1972, 26, 218.
- [35] A. Corma, *Chem. Rev.* 1995, 95, 559.
- [36] A. Corma, V. Fornés, R.M. Martín-Aranda, H. García, J. Primo, *Appl. Catal.* 1990, 59, 237.
- [37] D. Barthomeuf, *Acidity and Basicity in Zeolites*, in: G. Öhlmann, H. Pfeifer, R.B.T.-S. in S.S. and C. Fricke (Eds.), Elsevier, 1991,157.
- [38] L.B. Sand, F.A. Mumpton, Pergamon Press. 1978,.
- [39] R.P. Townsend, Chapter 10 Ion Exchange in Zeolites, in: H. van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C.B.T.-S. in S.S. and C. Jansen (Eds.), *Introd. to Zeolite Sci. Pract.*, Elsevier, 1991,359.
- [40] E.M. Flanigen, *Molecular Sieve Zeolite Technology: The First Twenty-Five Years.*, in: *Zeolites Sci. Technol. NATO ASI Ser. (Series E Appl. Sci. Vol 80. Springer, Dordrecht., 1984,3.*
- [41] S. Davis, Y. Inoguchi, *Chemical Economics Handbook, Report*, 2009.
- [42] B. Adair, C.-Y. Chen, K.-T. Wan, M.E. Davis, *Microporous Mater.* 1996, 7, 261.
- [43] J.D. Sherman, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1999, 96, 3471 LP.
- [44] M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.* 2005, 82, 257.
- [45] G. Busca, *Chem. Rev.* 2007, 107, 5366.
- [46] D.S.J. Jones, P.P. Pujadó, *Handbook of petroleum processing*, Springer Science & Business Media, 2006.
- [47] M.A. Fahim, T.A. Al-Sahhaf, A. Elkilani, *Fundamentals of petroleum refining*, Elsevier, 2009.
- [48] A. Corma, A. Martinez, *Adv. Mater.* 1995, 7, 137.
- [49] M.J. Climent, A. Corma, A. Velty, M. Susarte, *J. Catal.* 2000, 196, 345.

- [50] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Zeolites Catal.* 2010, 775.
- [51] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, *J. Catal.* 2007, 247, 307.
- [52] C. Bouchy, G. Hastoy, E. Guillon, J.A. Martens, *Oil Gas Sci. Technol. l'IFP.* 2009, 64, 91.
- [53] E.D. Galarza, C.S. Fermanelli, L.B. Pierella, C. Saux, M.S. Renzini, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2021, 156, 105116.
- [54] S. He, K. Zuur, D.S. Santosa, A. Heeres, C. Liu, E. Pidko, H.J. Heeres, *Appl. Catal. B Environ.* 2021, 281, 119467.
- [55] A. Corma, U. Díaz, V. Fornés, J. L. Jordá, M. Domine, F. Rey, *Chem. Commun.* 1999, 779.
- [56] A. Corma, L.T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, *Nature.* 2001, 412, 423.
- [57] S.M. Csicsery, *J. Catal.* 1971, 23, 124.
- [58] S.M. Csicsery, *Zeolites.* 1984, 4, 202.
- [59] T.L. Thomas, T.L. Thomas, US3033641A, 1962.
- [60] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use,* 1974.
- [61] R. Harjula, J. Lehto, *Nucl. Chem. Waste Manag.* 1986, 6, 133.
- [62] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia, *Nature.* 2004, 431, 287.
- [63] M. Palomino, A. Cantín, A. Corma, S. Leiva, F. Rey, S. Valencia, *Chem. Commun.* 2007, 1233.
- [64] M. Palomino, A. Corma, F. Rey, S. Valencia, *Langmuir.* 2010, 26, 1910.
- [65] A.J. Hernández-Maldonado, R.T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 123.
- [66] M.G. Rimoli, M.R. Rabaioli, D. Melisi, A. Curcio, S. Mondello, R. Mirabelli, E. Abignente, *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 2008, 87A, 156.
- [67] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, *Catal. Rev.* 2008, 50, 492.
- [68] R. Beauchet, P. Magnoux, J. Mijoin, *Catal. Today.* 2007, 124, 118.
- [69] C. Marambio-Jones, E.M. V Hoek, *J. Nanoparticle Res.* 2010, 12, 1531.
- [70] V. Ramamurthy, D.R. Corbin, D.F. Eaton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1213.
- [71] K. Sahner, G. Hagen, D. Schönauer, S. Reiß, R. Moos, *Solid State Ionics.* 2008, 179, 2416.
- [72] M.E. Tess, J.A. Cox, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1999, 19, 55.
- [73] G.A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 1989, 28, 359.
- [74] R.L. Wadlinger, G.T.K. Rosinski, E. J, R.L. Wadlinger, G.T.K. Rosinski, E. J, US3308069A, 1967.
- [75] R.J. Argauer, G.R. Landolt, R.J. Argauer, G.R. Landolt, US3702886A, 1972.
- [76] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.* 2005, 82, 1.

- [77] D.W. Breck, *J. Chem. Educ.* 1964, 41, 678.
- [78] P. Cubillas, M.W. Anderson, *Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation*, in: 2010.
- [79] H. Kacirek, H. Lechert, *J. Phys. Chem.* 1976, 80, 1291.
- [80] R.M. Barrer, J.W. Baynham, F.W. Bultitude, W.M. Meier, *J. Chem. Soc.* 1959, 195.
- [81] G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.* 1966, 70, 1047.
- [82] S.L. Burkett, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 4647.
- [83] T.M. Davis, T.O. Drews, H. Ramanan, C. He, J. Dong, H. Schnablegger, M.A. Katsoulakis, E. Kokkoli, A. V McCormick, R.L. Penn, M. Tsapatsis, *Nat. Mater.* 2006, 5, 400.
- [84] A.I. Lupulescu, J.D. Rimer, *Science* (80-. ). 2014, 344, 729 LP.
- [85] R. J. Francis, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1998, 3133.
- [86] S. Li, J. Li, M. Dong, S. Fan, T. Zhao, J. Wang, W. Fan, *Chem. Soc. Rev.* 2019, 48, 885.
- [87] B. Herreros, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995, 91, 1147.
- [88] A.A. Ismail, R.M. Mohamed, O.A. Fouad, I.A. Ibrahim, *Cryst. Res. Technol.* 2006, 41, 145.
- [89] M. Salou, F. Kooli, Y. Kiyozumi, F. Mikamizu, *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 1476.
- [90] S.I. Zones, R.J. Darton, R. Morris, S.-J. Hwang, *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, 652.
- [91] D.M. Bibby, M.P. Dale, *Nature.* 1985, 317, 157.
- [92] R.E. Morris, S.J. Weigel, *Chem. Soc. Rev.* 1997, 26, 309.
- [93] F.H. Aidoudi, R.E. Morris, CHAPTER 10 Ionothermal Synthesis, in: *Catal. Ion. Liq. From Catal. Synth. to Appl.*, The Royal Society of Chemistry, 2014, 508.
- [94] J.M. Martínez Blanes, B.M. Szyja, F. Romero-Sarria, M.Á. Centeno, E.J.M. Hensen, J.A. Odriozola, S. Ivanova, *Chem. – A Eur. J.* 2013, 19, 2122.
- [95] W. Xu, J. Dong, J. Li, J. Li, F. Wu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 755.
- [96] Q. Wu, X. Wang, G. Qi, Q. Guo, S. Pan, X. Meng, J. Xu, F. Deng, F. Fan, Z. Feng, C. Li, S. Maurer, U. Müller, F.-S. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 4019.
- [97] M.A. Cambor, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, *Top. Catal.* 1999, 9, 59.
- [98] M. Moliner, F. Rey, A. Corma, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2013, 52, 13880.
- [99] R.M. Barrer, P.J. Denny, *J. Chem. Soc.* 1961, 971.
- [100] R.F. Lobo, S.I. Zones, M.E. Davis, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 1995, 21, 47.
- [101] B.M. Lok, T.R. Cannan, C.A. Messina, *Zeolites.* 1983, 3, 282.
- [102] M.E. Davis, R.F. Lobo, *Chem. Mater.* 1992, 4, 756.
- [103] S.L. Lawton, W.J. Rohrbaugh, *Science* (80-. ). 1990, 247, 1319 LP.

- [104] C.M. Koelmel, Y.S. Li, C.M. Freeman, S.M. Levine, M.-J. Hwang, J.R. Maple, J.M. Newsam, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 12911.
- [105] S.I. Zones, Y. Nakagawa, G.S. Lee, C.Y. Chen, L.T. Yuen, *Microporous Mesoporous Mater.* 1998, 21, 199.
- [106] Y. Kubota, M.M. Helmkamp, S.I. Zones, M.E. Davis, *Microporous Mater.* 1996, 6, 213.
- [107] H. Gies, B. Marker, *Zeolites.* 1992, 12, 42.
- [108] G.S. Lee, Y. Nakagawa, S.-J. Hwang, M.E. Davis, P. Wagner, L. Beck, S.I. Zones, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 7024.
- [109] T. Takewaki, L.W. Beck, M.E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.* 1999, 33, 197.
- [110] B. Han, S.-H. Lee, C.-H. Shin, P.A. Cox, S.B. Hong, *Chem. Mater.* 2005, 17, 477.
- [111] S.-H. Lee, C.-H. Shin, D.-K. Yang, S.-D. Ahn, I.-S. Nam, S.B. Hong, *Microporous Mesoporous Mater.* 2004, 68, 97.
- [112] A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J.L. Jordá, C. Martínez, M. Moliner, *Nature.* 2006, 443, 842.
- [113] S. Inagaki, Y. Tsuboi, Y. Nishita, T. Syahylah, T. Wakihara, Y. Kubota, *Chem. – A Eur. J.* 2013, 19, 7780.
- [114] R. Aiello, R.M. Barrer, *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* . 1970, 1470.
- [115] J.B. Higgins, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. [Mobil R. and D.C. Rohrbaugh Paulsboro, NJ (USA)], *The framework topology of zeolite beta*, in: United States, 1988.
- [116] G.T. KOKOTAILO, P. CHU, S.L. LAWTON, W.M. MEIER, *Nature.* 1978, 275, 119.
- [117] D.L. Dorset, K.G. Strohmaier, C.E. Kliewer, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, F. Rey, C.J. Gilmore, *Chem. Mater.* 2008, 20, 5325.
- [118] D.L. Dorset, G.J. Kennedy, K.G. Strohmaier, M.J. Diaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 8862.
- [119] A. Corma, M.J. Diaz-Cabanás, J.L. Jorda, F. Rey, G. Sastre, K.G. Strohmaier, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 16482.
- [120] A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J. Jiang, M. Afeworki, D.L. Dorset, S.L. Soled, K.G. Strohmaier, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2010, 107, 13997 LP.
- [121] T. Takewaki, L.W. Beck, M.E. Davis, *J. Phys. Chem. B.* 1999, 103, 2674.
- [122] H. Lee, S.I. Zones, M.E. Davis, *Nature.* 2003, 425, 385.
- [123] E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J. V Smith, *Nature.* 1978, 271, 512.
- [124] I. Bull, L.A. Villaescusa, S.J. Teat, M.A. Cambor, P.A. Wright, P. Lightfoot, R.E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 7128.
- [125] M.A. Cambor, P.A. Barrett, M.-J. Díaz-Cabañas, L.A. Villaescusa, M. Puche, T. Boix, E. Pérez, H. Koller, *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 48, 11.

- [126] A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G.A. Ozin, J.M. Garcés, M.M. Olken, *Nature*. 1993, 365, 239.
- [127] D.S. Wragg, R.E. Morris, A.W. Burton, *Chem. Mater.* 2008, 20, 1561.
- [128] C.M. Zicovich-Wilson, F. Gándara, A. Monge, M.A. Camblor, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 3461.
- [129] H. Koller, A. Wölker, H. Eckert, C. Panz, P. Behrens, *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 1997, 36, 2823.
- [130] H. Koller, A. Wölker, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, S. Valencia, M.A. Camblor, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 3368.
- [131] A. Corma, M.E. Davis, *ChemPhysChem*. 2004, 5, 304.
- [132] J. Cejka, A. Corma, S. Zones, *Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications*, John Wiley & Sons, 2010.
- [133] K.L. Geisinger, G. V Gibbs, A. Navrotsky, *Phys. Chem. Miner.* 1985, 11, 266.
- [134] A. Gamba, G. Tabacchi, E. Fois, *J. Phys. Chem. A*. 2009, 113, 15006.
- [135] A. Cantín, A. Corma, M.J. Diaz-Cabanás, J.L. Jordá, M. Moliner, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 4216.
- [136] R. Millini, G. Perego, G. Bellussi, *Top. Catal.* 1999, 9, 13.
- [137] D.L. Dorset, G.J. Kennedy, *J. Phys. Chem. B*. 2005, 109, 13891.
- [138] C. Perego, A. Carati, 2008,.
- [139] A. Corma, *J. Catal.* 2003, 216, 298.
- [140] I. Lezcano-González, A. Vidal-Moya, M. Boronat, T. Blasco, A. Corma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 6396.
- [141] M. O'keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Eur. J.* 1999, 5, 2796.
- [142] L.A. Villaescusa, P. Lightfoot, R.E. Morris, *Chem. Commun.* 2002, 2220.
- [143] J. Jiang, J.L. Jorda, M.J. Diaz-Cabanás, J. Yu, A. Corma, *Angew. Chemie*. 2010, 122, 5106.
- [144] Q. Li, A. Navrotsky, F. Rey, A. Corma, *Microporous Mesoporous Mater.* 2003, 59, 177.
- [145] G. Sastre, A. Corma, *J. Phys. Chem. C*. 2010, 114, 1667.
- [146] B. Notari, *Synthesis and Catalytic Properties of Titanium Containing Zeolites*, in: P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant, G.B.T.-S. in S.S. and C. Schulz-Ekloff (Eds.), *Innov. Zeolite Mater. Sci.*, Elsevier, 1988, 413.
- [147] T. Blasco, M.A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, C. Prieto, S. Valencia, *Chem. Commun.* 1996, 2367.
- [148] J. Sudhakar Reddy, R. Kumar, *Zeolites*. 1992, 12, 95.
- [149] T. Blasco, M.A. Camblor, A. Corma, J. Perez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 11806.
- [150] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of hydrothermal technology*, William Andrew, 2012.
- [151] E.J.P. Feijen, J.A. Martens, P.A. Jacobs, *Zeolites and their Mechanism of Synthesis*, in: J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W.B.T.-S. in S.S. and C.

- Hölderich (Eds.), *Zeolites Relat. Microporous Mater. State Art 1994 - Proc. 10th Int. Zeolite Conf. Garmisch-Partenkirchen, Ger. 17-22 July 1994*, Elsevier, 1994,3.
- [152] J. Zhao, W. Yan, Chapter 8 - Microwave-assisted Inorganic Syntheses, in: R. Xu, W. Pang, Q.B.T.-M.I.S.C. Huo (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2011,173.
- [153] S.C. Ameta, P.B. Punjabi, R. Ameta, C. Ameta, *Microwave-assisted organicsynthesis: a green chemical approach*, CRC Press, 2014.
- [154] Q. Li, B. Mihailova, D. Creaser, J. Sterte, *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 43, 51.
- [155] R.W. Thompson, Chapter 2 - Nucleation, growth, and seeding in zeolite synthesis, in: H. Robson, K.P.B.T.-V.S. of Z.M. Lillerud (Eds.), Elsevier Science, Amsterdam, 2001,21.
- [156] Y. Kamimura, W. Chaikittisilp, K. Itabashi, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. – An Asian J.* 2010, 5, 2182.
- [157] J. Holmgren, D. Bem, M. Bricker, R. Gillespie, G. Lewis, D. Akporiaye, I. Dahl, A. Karlsson, M. Plassen, R. Wendelbo, *Application of combinatorial tools to the discovery and commercialization of microporous solids: Facts and fiction*, in: A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, J.B.T.-S. in S.S. and C. Vedrine (Eds.), *Zeolites Mesoporous Mater. Daw. 21st Century*, Elsevier, 2001,113.
- [158] J.M. Newsam, T. Bein, J. Klein, W.F. Maier, W. Stichert, *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 48, 355.
- [159] B. Jandeleit, D.J. Schaefer, T.S. Powers, H.W. Turner, W.H. Weinberg, *Angew. Chemie Int. Ed.* 1999, 38, 2494.
- [160] X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceño, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W.G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P.G. Schultz, *Science (80- )*. 1995, 268, 1738 LP.
- [161] X.-D. Xiang, I. Takeuchi, *Combinatorial materials synthesis*, CRC Press, 2003.
- [162] D.C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*, John Wiley & sons, 2017.
- [163] M. Moliner, J.M. Serra, A. Corma, E. Argente, S. Valero, V. Botti, *Microporous Mesoporous Mater.* 2005, 78, 73.
- [164] P. Gedeck, P. Willett, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2001, 5, 389.
- [165] V. Valtchev, G. Majano, S. Mintova, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 263.
- [166] A.N.C. van Laak, *Post-synthesis modifications on zeolites for improved accessibility and catalytic performance*, Utrecht University, 2011.
- [167] R. Szostak, Chapter 5 Modified Zeolites, in: H. van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C.B.T.-S. in S.S. and C. Jansen (Eds.), *Introd. to Zeolite Sci. Pract.*, Elsevier, 1991,153.

- [168] A. V Toktarev, L. V Malysheva, E.A. Paukshtis, *Kinet. Catal.* 2010, 51, 318.
- [169] B. Belbéoch, M. Roullia, R. Kahn, E. Cohen de Lara, *Zeolites*. 1983, 3, 99.
- [170] M. Noack, M. Schneider, A. Dittmar, G. Georgi, J. Caro, *Microporous Mesoporous Mater.* 2009, 117, 10.
- [171] F. Collignon, P.A. Jacobs, P. Grobet, G. Poncelet, *J. Phys. Chem. B.* 2001, 105, 6812.
- [172] J.A. Lercher, G. Rumpfmayr, *Appl. Catal.* 1986, 25, 215.
- [173] R. Simancas, J.L. Jordá, F. Rey, A. Corma, A. Cantín, I. Peral, C. Popescu, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 3342.
- [174] R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, M.T. Navarro, A. Cantín, J.L. Jordá, G. Sastre, A. Corma, F. Rey, *Science (80-. )*. 2010, 330, 1219 LP.
- [175] A. Corma, F. Rey García, M.T. Navarro, R. Simancas, N. Velamazán, A. Cantín, J.L. Jordá Moret, 2010,.
- [176] C.-Y. Chen, S.I. Zones, *Zeolites Catal.* 2010, 155.
- [177] H.K. Beyer, I. Belenykaja, A New Method for the Dealumination of Faujasite-Type Zeolites, in: B. Imelik, C. Naccache, Y. Ben Taarit, J.C. Vedrine, G. Coudurier, H.B.T.-S. in S.S. and C. Praliand (Eds.), *Catal. by Zeolites*, Elsevier, 1980,203.
- [178] M.W. Anderson, J. Klinowski, L. Xinsheng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1596.
- [179] G.G. Juttu, R.F. Lobo, *Catal. Letters.* 1999, 62, 99.
- [180] D.W. Breck, G.W. Skeels, 1985,.
- [181] H.G. Karge, H.K. Beyer, Introduction of Cations into Zeolites by Solid-State Reaction, in: P.A. Jacobs, N.I. Jaeger, L. Kubelková, B.B.T.-S. in S.S. and C. Wichterlov (Eds.), *Zeolite Chem. Catal.*, Elsevier, 1991,43.
- [182] Y. Wang, A. Zhang, Q. Xu, R. Chen, *Appl. Catal. A Gen.* 2001, 214, 167.
- [183] C.Y. Chen, S.I. Zones, 11-P-16 - From borosilicate to gallo- and aluminosilicate zeolites: new methods for lattice substitution via post-synthetic treatment, in: A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, J.B.T.-S. in S.S. and C. Vedrine (Eds.), *Zeolites Mesoporous Mater. Daw. 21st Century*, Elsevier, 2001,211.
- [184] H.T.T. Tong, H. Koller, *Microporous Mesoporous Mater.* 2012, 148, 80.
- [185] C.W. Jones, S.I. Zones, M.E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.* 1999, 28, 471.
- [186] M. V Shamzhy, M. V Opanasenko, F.S. de O. Ramos, L. Brabec, M. Horáček, M. Navarro-Rojas, R.E. Morris, H. de O. Pastore, J. Čejka, *Catal. Sci. Technol.* 2015, 5, 2973.
- [187] M. Opanasenko, M. Shamzhy, Y. Wang, W. Yan, P. Nachtigall, J. Čejka, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2020, 59, 19380.
- [188] H. Xu, J. Jiang, B. Yang, L. Zhang, M. He, P. Wu, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2014, 53, 1355.

# **CAPÍTULO 2.**

## **OBJETIVOS**

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos con una gran aplicación como catalizadores en un amplio número de procesos industriales, debido a su elevada selectividad y a que poseen centros activos accesibles.

El objetivo de esta tesis doctoral es la optimización de las propiedades físico-químicas de zeolitas con estructuras interesantes para su aplicación como catalizadores en procesos químicos. Para ello, diferentes zeolitas de interés industrial se han sintetizado aplicando diferentes metodologías de síntesis hidrotermal y de tratamientos post-síntesis, con el objetivo de:

1. Reducir el contenido en germanio de la estructura zeolítica, aumentando así la estabilidad del material final.
2. Incorporar aluminio en la estructura zeolítica para generar centros ácidos activos en catálisis.
3. Incorporar titanio en la red cristalina de la zeolita para generar centros activos y selectivos en reacciones de oxidación.
4. Evitar problemas de bloqueo parcial del sistema de canales de la zeolita que reducen su capacidad de adsorción.

Además, es importante el desarrollo de vías de síntesis que permitan sintetizar el material zeolítico de interés con una elevada reproducibilidad.

Por otro lado, se ha estudiado la síntesis de zeolitas quirales a partir de compuestos orgánicos quirales como agentes directores de estructura. El objetivo es obtener materiales zeolíticos con propiedades enantioselectivas para su aplicación como catalizadores en procesos de catálisis y síntesis asimétrica.

Todos los materiales sintetizados se han caracterizado de manera exhaustiva, incluyendo la determinación de sus propiedades de adsorción, propiedades ácidas y/o propiedades quirales.



## CAPÍTULO 3.

# PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental de la presente tesis doctoral consta de tres aspectos fundamentales:

1. Síntesis de los compuestos orgánicos empleados como agentes directores de estructura (ADEs).
2. Síntesis de zeolitas mediante técnicas de alta capacidad (HT, *high-throughput*) o en autoclaves. En esta etapa se incluye la aplicación de tratamientos post-síntesis.
3. Caracterización de los materiales zeolíticos sintetizados.

### **3.1. REACTIVOS EMPLEADOS**

Los reactivos empleados en la síntesis de los agentes directores de estructura (ADEs) son:

- $\alpha, \alpha'$ -dibromo-p-xileno, 97 %, Sigma-Aldrich
- 1,3-dibromopropano,  $\geq 99$  %, Sigma-Aldrich
- Ácido clorhídrico (HCl) en disolución acuosa al 37 % en peso, Fisher
- Ácido clorhídrico (HCl) en disolución estándar, 0.1 N en H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich
- Ácido fórmico,  $\geq 98$  %, Sigma-Aldrich
- Bicarbonato sódico (NaHCO<sub>3</sub>), 99.5 %, Sigma Aldrich
- Bromuro de hexametonio, 98 %, ABCR
- Butanol, 99.4 %, Sigma-Aldrich
- Clorhidrato de éster metílico de L-Leucina, 99 %, Fluka
- Clorhidrato de éster metílico de D-Prolina, 98 %, ABCR
- Clorhidrato de éster metílico de L- Prolina, 98 %, ABCR
- Clorhidrato de éster metílico de L-Valina, 99 %, Fluka
- Cloroformo (CHCl<sub>3</sub>), >99 %, J. T. Baker
- Etanol (EtOH), >99 %, Sigma-Aldrich
- Éter dietílico, extra puro, Scharlab

- Formaldehído 37% en peso en H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich
- H<sub>2</sub>O milliQ (Millipore)
- Hidróxido sódico (NaOH), 99.9%, Scharlab
- Hidruro de aluminio y litio, 97 %, ABCR
- Metanol (MeOH), >99 %, Sigma-Aldrich
- N-(tert-butiloxycarbonilo)-L-Leucina, 99 %, Sigma-Aldrich
- N-(tert-butiloxycarbonilo)-D-Prolina, 99 %, ABCR
- N-(tert-butiloxycarbonilo)-L-Prolina, 99 %, ABCR
- N-(tert-butiloxycarbonilo)-L-Valina, 99 %, Sigma-Aldrich
- N, N'-díciclohexilcarbodiimida (DCC), 99 %, Sigma-Aldrich
- Resina de intercambio iónico Amberlite IRN-78, Supelco
- Sulfato de magnesio anhidro, 98 %, Scharlab
- Tetrahidrofurano anhidro (THF), ≥ 99.9 %, Sigma-Aldrich
- Tolueno, 99.5 %, Sigma-Aldrich
- Trimetilamina (TMA) en disolución al 31-35 % en peso en etanol, Sigma-Aldrich
- Trimetilfosfina, 97%, Sigma-Aldrich
- Yodometano, 99 %, Alfa Aesar
- Yodoetano, 99 %, Sigma-Aldrich

En la síntesis de los materiales zeolíticos de la presente tesis doctoral, se han utilizado los siguientes reactivos:

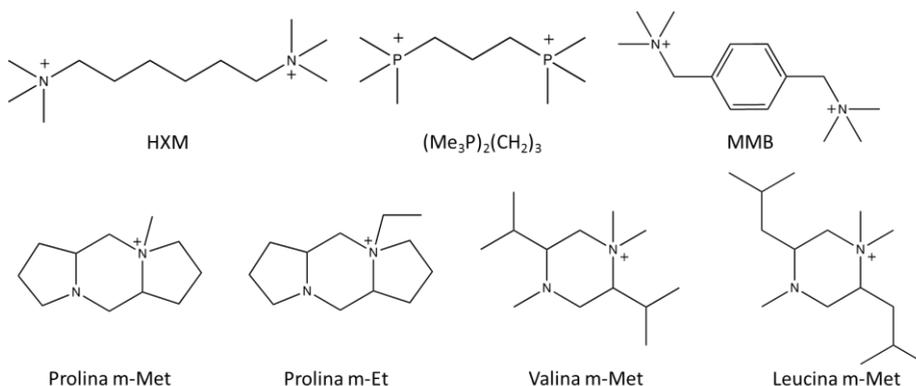
- Fuente de sílice:
  - Sílice coloidal (LUDOX AS-40), 40 % en H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich
  - Tetraetilortosilicato (TEOS), >98 %, Merck
- Fuente de aluminio:
  - Isopropóxido de aluminio (IPA), 99 %, Sigma-Aldrich
  - Óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 75 %, Condea
- Ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), 99.5 %, Sigma-Aldrich
- Ácido fluorhídrico (HF), 48 % en H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich
- Fluoruro amónico (NH<sub>4</sub>F), ≥98 %, Sigma-Aldrich
- H<sub>2</sub>O milliQ (Millipore)
- Hidróxido sódico (NaOH), 99.9%, Scharlab
- Hidróxido potásico (KOH), 85 %, Merck
- Isopropóxido de titanio, 97 %, Sigma-Aldrich
- Óxido de germanio (GeO<sub>2</sub>), 99.99 %, Sigma-Aldrich

Los reactivos empleados en los tratamientos post-síntesis han sido:

- Acetato amónico (NH<sub>4</sub>Ac), >97 %, Acros
- Ácido clorhídrico (HCl) en disolución acuosa al 37 % en peso, Fisher
- Nitrato de aluminio nonahidratado (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O), ≥ 98 %, Fluka

### 3.2. SÍNTESIS DE LOS AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA (ADEs)

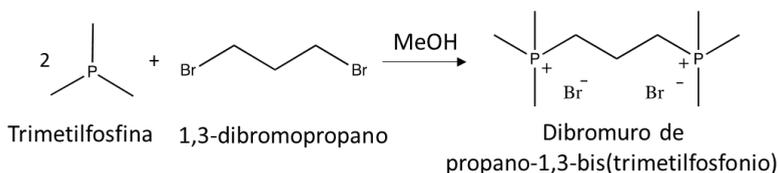
Los agentes directores de estructura (ADEs) empleados en la presente tesis doctoral corresponden a cationes tetraalquilamonio o tetraalquilfosfonio cuaternarios, Figura 3.1. Sus síntesis se han llevado a cabo por alquilación con un haluro orgánico (yoduro o bromuro) de la amina o de la fosfina terciaria de partida correspondiente. Para comprobar que se ha sintetizado el producto deseado en ausencia de impurezas, todos los productos obtenidos se han caracterizado por análisis elemental de C, N e H, análisis químico de P y por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .



**Figura 3.1. Compuestos orgánicos empleados como ADEs en la presente tesis doctoral.**

A continuación, se describen los procesos de síntesis de cada una de las sales de haluro mostradas en la Figura 3.1., a excepción del dibromuro de hexametonio (HXM) ya que se trata de un compuesto comercial.

#### 3.2.1. DIBROMURO DE PROPANO-1,3-BIS(TRIMETILFOSFONIO) $((\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CH}_2)_3)$



**Figura 3.2. Esquema de síntesis del ADE dibromuro de propano-1,3-bis(trimetilfosfonio)  $((\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CH}_2)_3)$**

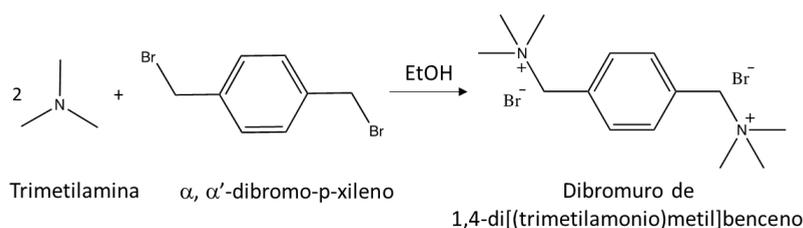
El ADE dibromuro de propano-1,3-bis(trimetilfosfonio)  $((\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CH}_2)_3)$  se ha sintetizado adicionando 30.2 g de 1,3-dibromopropano sobre una mezcla de 25.0 g de trimetilfosfina con 100 ml de metanol. La trimetilfosfina se adiciona en exceso, siendo las relaciones molares de los reactivos de 2.2 moles de trimetilfosfina por cada mol de 1,3-dibromopropano. Para evitar la evaporación

de la trimetilfosfina, esta se incorpora al medio de reacción a través de una cánula sobre el metanol a baja temperatura. La reacción tiene lugar en agitación a temperatura ambiente y en atmosfera de  $N_2$  durante un tiempo de 48 h.

Pasadas las 48 h, la disolución se lleva al rotavapor para eliminar el exceso de trimetilfosfina y la mayoría del metanol empleado como disolvente. El haluro de propano-1,3-bis(trimetilfosfonio) se precipita adicionando éter dietílico. El sólido precipitado se filtra y se seca a vacío para eliminar por completo los restos de éter dietílico.

La cantidad de  $(Me_3P)_2(CH_2)_3(Br)_2$  obtenida es de 51.9 g, que corresponde a un rendimiento del 98.1%.

### 3.2.2. DIBROMURO DE 1,4-DI[(TRIMETILAMONIO)METIL]BENCENO (MMB)



**Figura 3.3. Esquema de síntesis del ADE dibromuro de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno (MMB)**

La síntesis del ADE dibromuro de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno (MMB) se ha llevado a cabo poniendo en contacto 25 g de  $\alpha, \alpha'$ -dibromo-p-xileno con 39.0 g de una disolución de trimetilamina (TMA) en etanol al 33 % en peso. La trimetilamina se ha adicionado con un exceso de 2.3 moles de la misma por cada mol de  $\alpha, \alpha'$ -dibromo-p-xileno. Como disolvente se ha empleado etanol en una cantidad igual a 100 ml. Debido a que la trimetilamina se adiciona disuelta en 33 ml de etanol (26.1 g), se han añadido 67 ml de etanol adicionales. La reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 24h.

Finalizado el tiempo de reacción, se elimina en el rotavapor el exceso de etanol y trimetilamina. Se precipita el dibromuro de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno por adición de éter dietílico, se filtra y se seca completamente a vacío.

La cantidad de producto  $(MMB)(Br)_2$  resultante es de 35.1 g, siendo el rendimiento de la reacción descrita del 97.0 %.

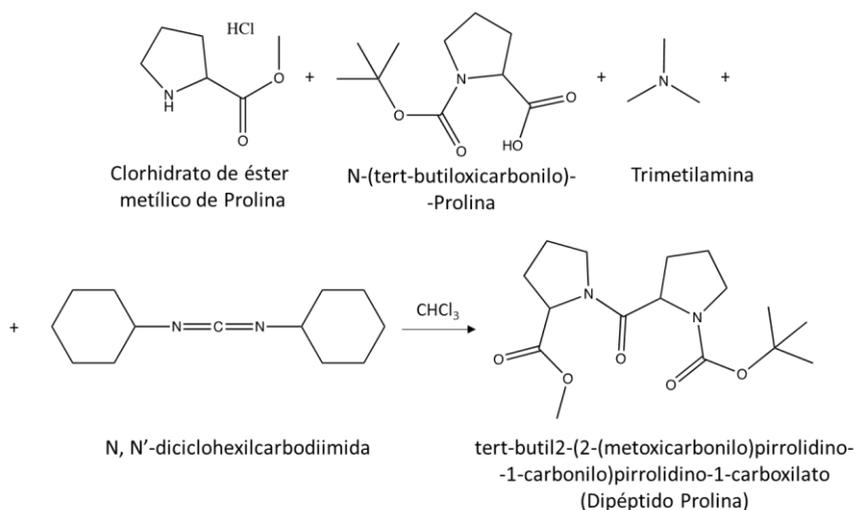
### 3.2.3. SALES DE AMONIO CÍCLICAS DERIVADAS DE LA PROLINA

Tanto el yoduro de 4-metildecahidro-1H-dipirroló[1,2-a:1',2'-d]pirazin-4-ilo (Prolina m-Met) como el yoduro de 4-etildecahidro-1H-dipirroló[1,2-a:1',2'-

d]pirazin-4-io (Prolina m-Et), se han obtenido por alquilación del compuesto octahidro-1H,5H-dipirrolo[1,2-a:1',2'-d]pirazina, que corresponde a la amina cíclica terciaria derivada de la Prolina.

A continuación, se muestran las diferentes etapas llevadas a cabo para la síntesis de la amina cíclica terciaria derivada de la Prolina. La Prolina se trata de un aminoácido quiral, por lo que se diferencian dos enantiómeros: L-Prolina y D-Prolina. El proceso que se describe a continuación se ha realizado empleando reactivos de partida derivados de la L-Prolina por un lado y, por otro, empleando reactivos de partida derivados de la D-Prolina. De esta forma, se han obtenido ambos enantiómero de la amina cíclica terciaria derivada de la Prolina y de las sales de amonio Prolina m-Met y Prolina m-Et.

En primer lugar, a partir de clorhidrato de éster metílico de Prolina (11.6 g, 0.07 moles) y N- N-(tert-butiloxicarbonilo)-Prolina (15.1, 0.07 moles), se ha sintetizado el compuesto tert-butil2-(2-(metoxicarbonilo)pirrolidino-1-carbonilo)pirrolidino-1-carboxilato, que corresponde al dipéptido formado por el acoplamiento de ambos compuestos derivados de la Prolina. Para ello, ambos reactivos se han adicionado sobre 150 ml de cloroformo junto con 11.8 g de trimetilamina (TMA) y 14.3 g de N, N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) (Figura 3.4). El TMA se emplea para basificar el medio de reacción y el DCC actúa como sustituyente. La reacción se lleva a cabo en agitación a una temperatura de 6 °C durante 24 h. La adición de DCC provoca una reacción muy exotérmica, razón por la cual es importante que se adicione en último lugar.



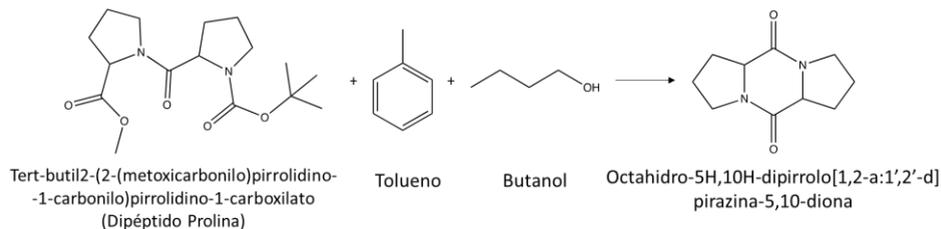
**Figura 3.4. Esquema de síntesis de la formación del dipéptido de la Prolina.**

Pasadas las 24h, se elimina el DCC por filtración y el TMA por destilación en el rotavapor. El dipéptido de la Prolina obtenido se separa de las impurezas

mediante extracción. Si durante la eliminación del TMA se ha eliminado una gran cantidad de cloroformo, se debe adicionar más cantidad de dicho disolvente para llevar a cabo el proceso de extracción. En la extracción se ha empleado primero una disolución ácida, 200 ml de una disolución acuosa de HCl 0.01 N, y posteriormente una disolución básica, 200 ml de una disolución acuosa de bicarbonato sódico ( $\text{NaHCO}_3$ ) al 15 % en peso. De esta forma se regula el pH al separar el producto, disuelto en el cloroformo, de las impurezas, disueltas en el agua. Tras la extracción se realiza un tratamiento de deshidratación de la disolución de cloroformo adicionando sulfato de magnesio anhidro ( $\text{Mg}(\text{SO}_4)$ ). Con ello, se consigue eliminar los restos de agua que hayan podido quedar. El  $\text{Mg}(\text{SO}_4)$  se separa por filtración y en el rotavapor se elimina por completo el cloroformo por destilación.

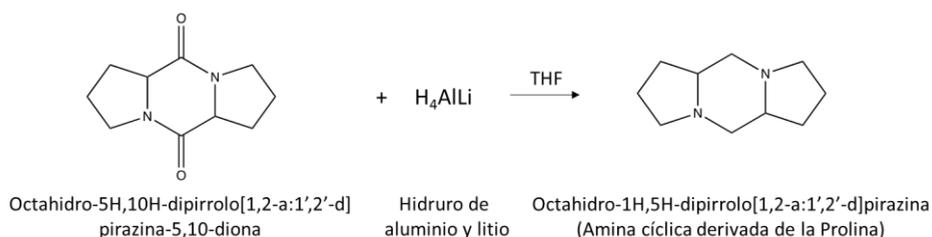
Antes de ciclar el dipéptido formado, se debe desprotegerse el grupo tert-butiloxicarbonilo (t-boc) y activar así su reactividad nucleofílica. Cada gramo de dipéptido formado se ha puesto en contacto durante 24 h en agitación con 50 g de ácido fórmico al 85 % en peso. El ácido fórmico se elimina en el rotavapor hasta alcanzar la sequedad completa del sólido.

El proceso de ciclado del dipéptido de Prolina sintetizado se produce por temperatura al estar desprotegido el grupo t-boc. Para ello, se han adicionado 350 ml de tolueno y 50 ml de butanol. La reacción tiene lugar a  $110^\circ\text{C}$  a reflujo durante 24 h. De esta forma, se obtiene el compuesto octahidro-5H,10H-dipirrólo[1,2-a:1',2'-d]pirazina-5,10-diona. Nuevamente, el tolueno y el butanol se eliminan por completo con ayuda del rotavapor.



**Figura 3.5. Esquema de síntesis del proceso de ciclado del dipéptido de Prolina.**

El compuesto octahidro-5H,10H-dipirrólo[1,2-a:1',2'-d]pirazina-5,10-diona se reduce a octahidro-1H,5H-dipirrólo[1,2-a:1',2'-d]pirazina empleando 6.6 g de hidruro de aluminio y litio ( $\text{H}_4\text{AlLi}$ ), Figura 3.6. Como disolvente se han empleado 400 ml de tetrahidrofurano anhidro (THF). Debido a que el  $\text{H}_4\text{AlLi}$  reacciona peligrosamente con el agua liberando hidrogeno, se debe llevar a cabo la adición de los reactivos en atmosfera de nitrógeno y con un baño a baja temperatura. Es muy importante tener un especial cuidado de manipulación, adicionando ambos reactivos lentamente. El proceso de reducción se produce a  $65^\circ\text{C}$  a reflujo durante 24 h manteniendo la atmosfera de nitrógeno.

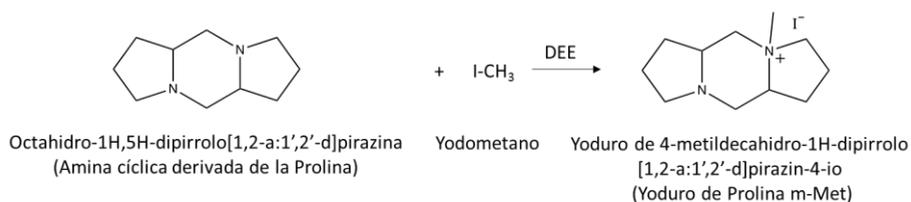


**Figura 3.6. Esquema de síntesis de la formación de la amina cíclica derivada de la Prolina.**

Terminado el proceso de reducción, es necesario desactivar el hidruro antes de su separación. El proceso se lleva a cabo adicionando  $H_2O$  de forma controlada, manteniendo la mezcla en agitación y a baja temperatura. Cuando al adicionar agua deja de producirse la formación de espumas por liberación de hidrogeno, ha tenido lugar la desactivación del hidruro por formación de sales de hidruro. En este punto es posible separar las sales formadas por filtración y eliminar el THF en el rotavapor.

Obtenido el compuesto octahidro-1H,5H-dipirrolo[1,2-a:1',2'-d]pirazina (amina cíclica derivada de la Prolina), se obtiene la sal de haluro por alquilación. Únicamente uno de los dos nitrógenos terciarios presente se ha cuaternizado. El proceso se ha llevado a cabo incorporando un grupo metilo, Prolina m-Met, o un grupo etilo, Prolina m-Et.

### 3.2.3.1. Yoduro de 4-metildecahidro-1H-dipirrolo[1,2-a:1',2'-d]pirazin-4-io (Prolina m-Met)



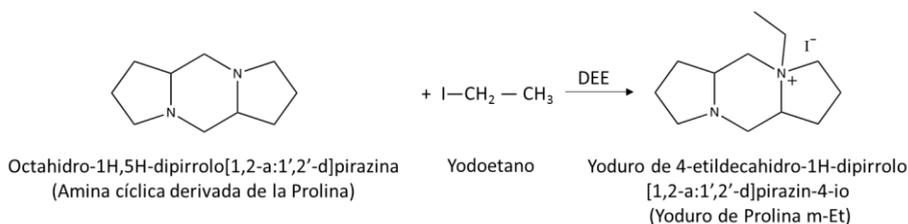
**Figura 3.7. Esquema de síntesis del yoduro de Prolina m-Met.**

La amina cíclica derivada de la Prolina se ha monometilado con 14.9 g de yodometano. El yodometano se ha adicionado con un ligero exceso, 1.5 moles de yodometano por cada mol de amina. Como disolvente se ha empleado éter dietílico. De esta forma, cuando se produce la alquilación de uno de los nitrógenos, la sal formada precipita inmediatamente evitando la alquilación del otro nitrógeno presente. El proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente y con agitación. En menos de 24 h se observa la precipitación de la sal de haluro.

Tras 24 h de reacción, se separa por filtración el éter dietílico del sólido de yoduro de 4-metildecahidro-1H-dipirroló[1,2-a:1',2'-d]pirazin-4-io. Para la completa eliminación del disolvente, el producto formado se seca a vacío.

La cantidad de yoduro de Prolina m-Met sintetizada ha sido de 18.6 g. El rendimiento de todo el proceso de síntesis corresponde a un 86.3 %.

### 3.2.3.2. Yoduro de 4-etildecahidro-1H-dipirroló[1,2-a:1',2'-d]pirazin-4-io (Prolina m-Et)



**Figura 3.8. Esquema de síntesis del yoduro de Prolina m-Et.**

Para la monoetilación de la amina cíclica derivada de la Prolina se han adicionado 27.3 g de yodoetano en dos etapas. El exceso de yodoetano es de 2.5 moles del mismo por cada mol de amina. Para que tenga lugar únicamente la alquilación de uno de los nitrógenos presentes en la amina de partida, se ha utilizado éter dietílico como disolvente. La reacción se deja en agitación 72 h.

El éter dietílico se elimina del yoduro de 4-etildecahidro-1H-dipirroló[1,2-a:1',2'-d]pirazin-4-io precipitado mediante filtración. La eliminación total del éter dietílico se consigue secando a vacío.

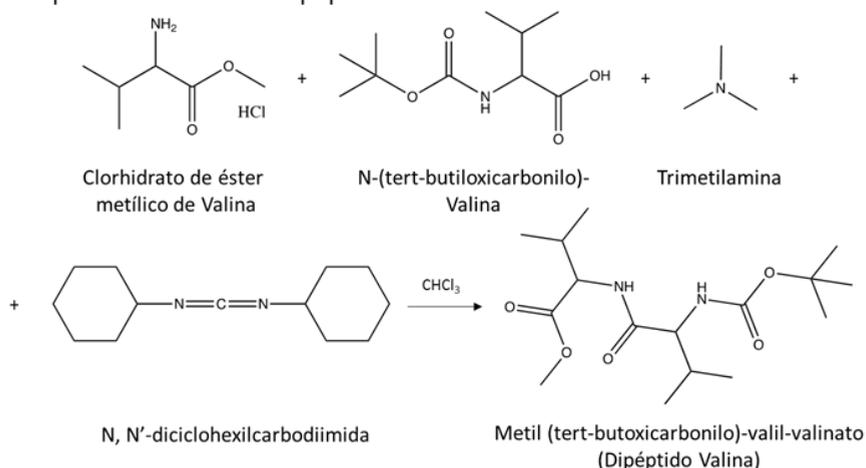
Finalmente, se obtienen 10.1 g de yoduro de Prolina m-Et, que corresponde a un rendimiento del proceso de síntesis global del 44.7%.

### 3.2.4. YODURO DE 2,5-DIISOPROPIL-1,1,4-TRIMETILPIPERAZIN-1-IO (VALINA m-MET)

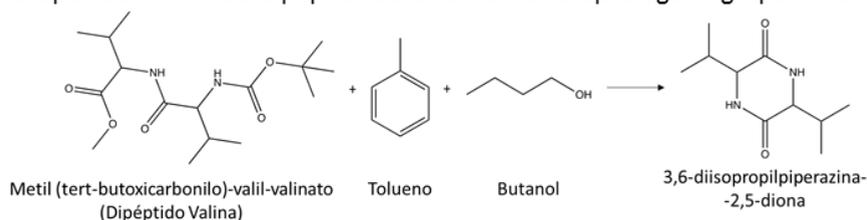
El yoduro 2,5-diisopropil-1,1,4-trimetilpiperazin-1-io (Valina m-Met) se ha sintetizado por alquilación del compuesto 2,5-diisopropil-1,4-dimetilpiperazina, que corresponde a la amina cíclica terciaria derivada de la Valina. El proceso de síntesis es muy similar al descrito para la síntesis de la amina cíclica derivada de la Prolina anteriormente. En lugar de emplear los reactivos de partida derivados de la Prolina, se han empleado reactivos de partida derivados de la Valina: clorhidrato de éster metílico de Valina (11.7 g, 0.07 moles) y N- N-(tertbutiloxicarbonilo)-Valina (15.2, 0.07 moles). En la Figura 3.9 se muestra el esquema de las diferentes etapas de síntesis para la obtención del compuesto 2,5-diisopropilpiperazina, que corresponde a la amina cíclica secundaria

derivada de la Valina. En este caso únicamente se han empleado reactivos de partida derivados del enantiómero L-Valina.

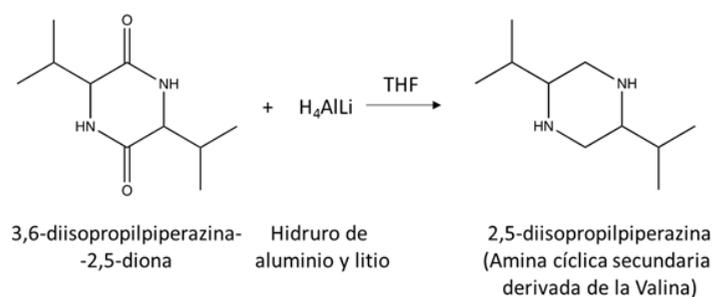
Etapa de formación del dipéptido de la Valina:



Etapa de ciclación del dipéptido de la Valina tras desproteger el grupo t-boc:



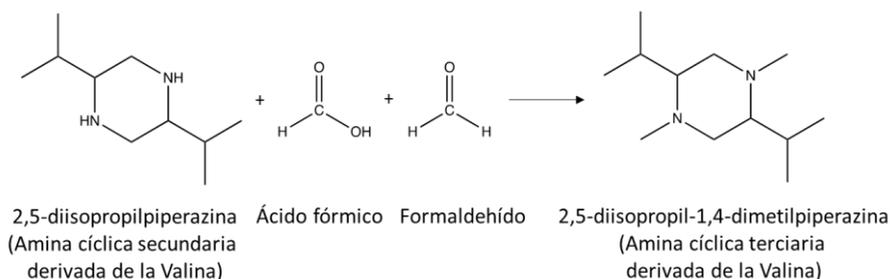
Etapa de reducción:



**Figura 3.9. Esquema de las diferentes etapas de síntesis de la amina cíclica secundaria derivada de la Valina.**

Debido al aminoácido de partida, Valina, tras las etapas de síntesis mostradas en la Figura 3.9 se obtiene una amina secundaria. Esta amina secundaria es metilada usando un exceso de ácido fórmico (14.5 g) y formaldehído (12.6 g), reacción de Eschweiler-Clarke, para obtener la amina

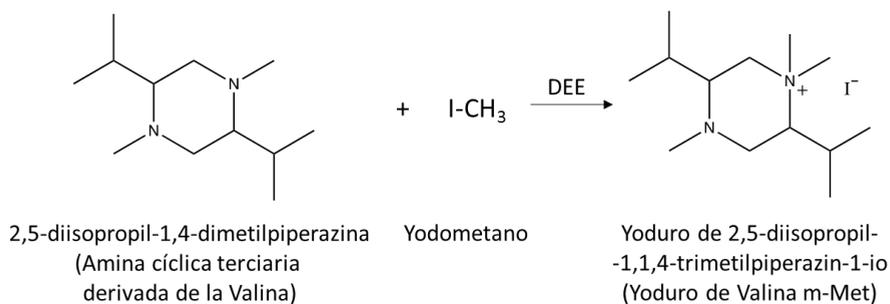
cíclica terciara, el compuesto 2,5-diisopropil-1,4-dimetilpiperazina. El proceso se lleva a cabo con agitación, a 100 °C con reflujo y durante 24 h.



**Figura 3.10. Esquema de síntesis de la formación de la amina terciaria derivada de la Valina.**

La disolución obtenida se ha neutralizado con 100 ml de una disolución acuosa de hidróxido sódico 2N. Posteriormente, la amina cíclica terciaria derivada de la Valina se ha separado de las impurezas por extracción de agua-cloroformo. El producto de interés se encuentra disuelto en el cloroformo, eliminándose el disolvente por destilación en el rotavapor.

Finalmente, la formación del yoduro 2,5-diisopropil-1,1,4-trimetilpiperazin-1-io (Valina m-Met), se obtiene por alquilación del compuesto 2,5-diisopropil-1,4-dimetilpiperazina con yodometano.



**Figura 3.11. Esquema de síntesis del yoduro de Valina m-Met**

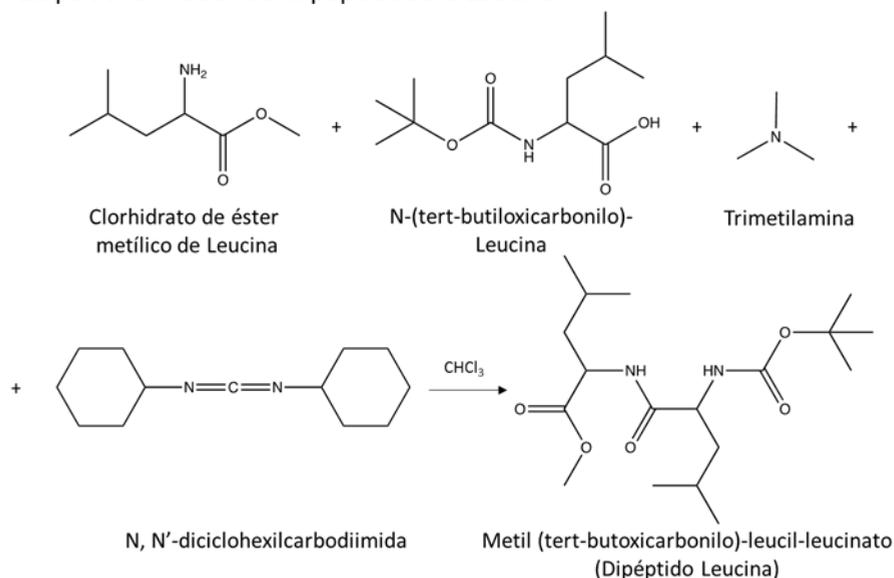
El proceso de alquilación se ha visto dificultado, siendo necesaria la adición de una cantidad de 4 veces más de yodometano del necesario (39.7 g). El yodometano se ha adicionado en varias etapas durante un tiempo total de 72 h. El rendimiento del proceso de síntesis total es del 18.9%, obteniéndose 4.5 g de yoduro de Valina m-Met.

La dificultad mostrada por la amina terciaria derivada de la Valina en el proceso de alquilación con un grupo metilo para formar la sal de haluro, ha descartado llevar a cabo el proceso de alquilación con un grupo etilo.

### 3.2.5. YODURO DE 2,5-DIISOBUTIL-1,1,4-TRIMETILPIPERAZIN-1-IO (LEUCINA M-MET)

El proceso de síntesis del yoduro de 2,5-diisobutil-1,1,4-trimetilpiperazin-1-io (Leucina m-met), ha sido exactamente el mismo que el proceso de síntesis descrito para el yoduro de Valina m-Met. Los reactivos de partida derivados de la Leucina han sido clorhidrato de éster metílico de Leucina (12.7 g, 0.07 moles) y N-N-(tert-butiloxicarbonilo)-Leucina (16.2, 0.07 moles). Las etapas de síntesis se muestran en la Figura 3.12 y Figura 3.13. Únicamente se han empleado reactivos de partida derivados del enantiómero L-Leucina.

Etapa de formación del dipéptido de la Leucina:



Etapa de ciclación del dipéptido de la Leucina tras desproteger el grupo t-boc:

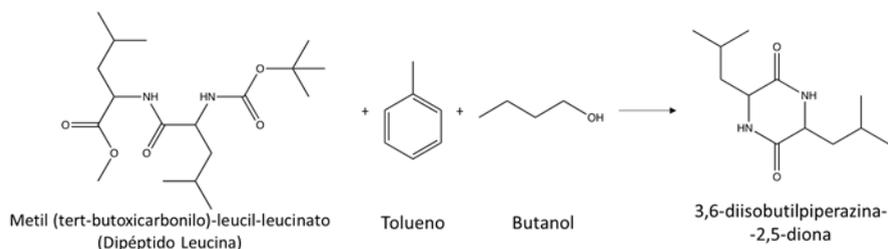
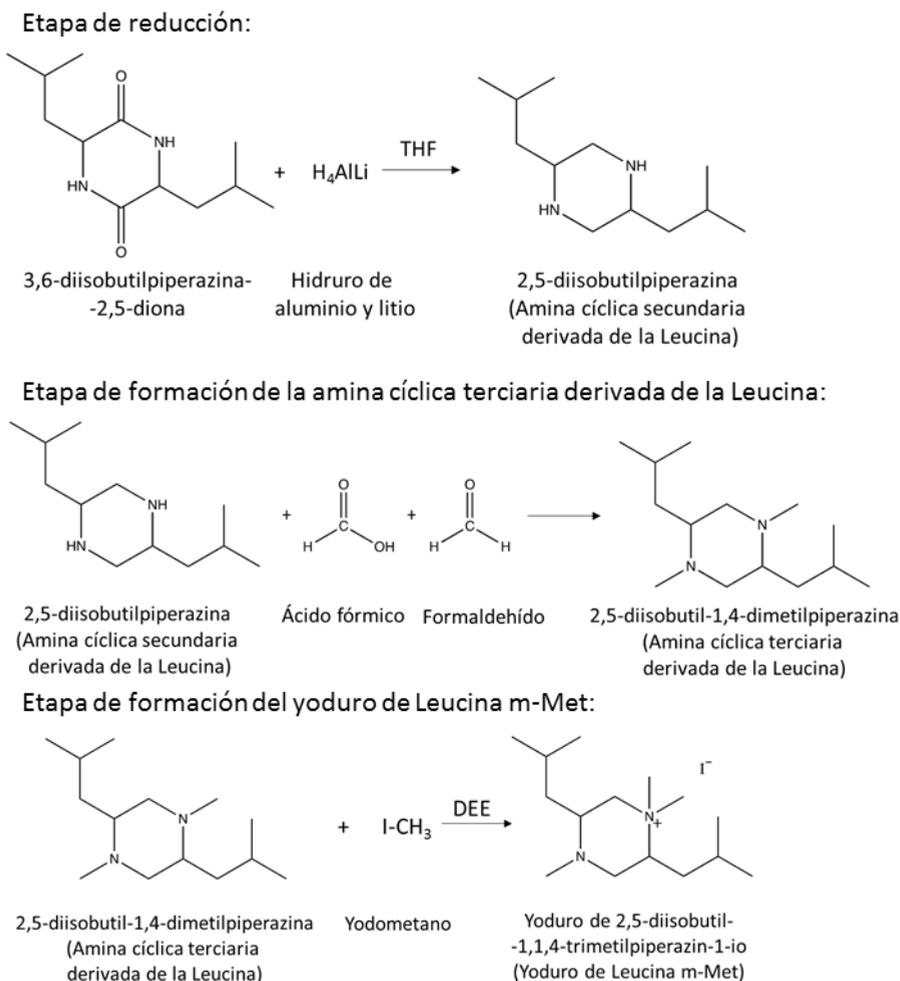


Figura 3.12. Esquema de las etapas de síntesis de formación del dipéptido de la Leucina y de ciclación del mismo.



**Figura 3.13. Esquema de las etapas de síntesis de reducción, formación de la amina cíclica terciaria derivada de la Leucina y del yoduro de Leucina m-Met.**

El rendimiento global del proceso también ha sido bajo, debido principalmente a la última etapa de alquilación. Se han obtenido 5.9 g de yoduro de 2,5-diisobutyl-1,1,4-trimetilpiperazin-1-io (Leucina m-met), que corresponde a un rendimiento del 22.9%.

### 3.2.6. INTERCAMBIO IÓNICO DE HALUROS POR HIDRÓXIDOS EN LOS ADES

Los cationes orgánicos empleados como ADEs en la síntesis de zeolitas se adicionan como sales de hidróxido en disolución. Por ello, tras el proceso de alquilación y caracterización, cada una de las sales de haluro se ha convertido en sales de hidróxido empleando una resina de intercambio iónico con una

capacidad de intercambio  $\geq 1.1$  meq/ml por volumen de lecho húmedo (Amberlite IRN-78, Supelco).

La cantidad de resina de intercambio empleada corresponde a una relación de 1 g de resina por 1 miliequivalente del haluro. Antes de iniciar el proceso de intercambio iónico, la resina es lavada con agua destilada y con agua milliQ hasta pH neutro. La sal de haluro disuelta en agua milliQ se pone en contacto con la resina en una columna de intercambio iónico. La disolución que contiene la sal de haluro se pasa lentamente a lo largo de toda la columna de forma repetida, hasta conseguir un intercambio completo. Tras el intercambio, la disolución se valora con una disolución acuosa de HCl 0.1 N y empleando fenolftaleína como indicador. De esta forma, se determina la concentración de  $\text{OH}^-$  presentes y el rendimiento del proceso de intercambio. Si el rendimiento es inferior al 90%, se vuelve a repetir el proceso de intercambio.

Durante el intercambio iónico de los ADEs Valina m-Met y Leucina m-Met se ha producido la rotura del catión orgánico. Para reducir la basicidad del medio, se ha llevado a cabo el proceso empleando metanol como disolvente en lugar de agua. Mediante esta vía, también se ha observado una degradación del compuesto orgánico tras ser intercambiado. Debido a que el intercambio iónico de ambos ADEs no ha sido posible, se han utilizado en la síntesis hidrotérmal como sales de haluro.

### **3.3. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS**

#### **3.3.1. SÍNTESIS HIDROTÉRMAL DE ZEOLITAS**

El procedimiento general de síntesis hidrotérmal consiste en la preparación de un gel de síntesis que contiene: el agente director de estructura (ADE), una fuente de silicio y agua. Los ADEs empleados en las síntesis de zeolitas de la presente tesis doctoral son los descritos previamente en la Figura 3.1. En algunas de las síntesis llevadas a cabo, se ha introducido en el gel un ADE inorgánico,  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ , además del ADE orgánico. Si la síntesis se lleva a cabo en medio básico, los aniones hidróxidos son directamente adicionados junto con el ADE, ya que se encuentran como aniones de compensación del catión orgánico y/o inorgánico. Si por el contrario la síntesis se lleva a cabo en medio fluoruro, es necesario añadir al gel una fuente de aniones fluoruro,  $\text{NH}_4\text{F}$  o  $\text{HF}$ . Además, se han incorporado a las estructuras zeolíticas sintetizadas heteroátomos diferentes al silicio. Para ello, se han adicionado en el gel de síntesis precursores de germanio, aluminio, boro y/o titanio.

El gel de síntesis se introduce en teflones en el interior de autoclaves o multiautoclaves. El proceso de cristalización del gel de síntesis tiene lugar al calentar los autoclaves o multiautoclaves en el interior de una estufa a la presión

autógena del sistema. Las temperaturas de cristalización con las que se ha trabajado han sido 423 K (150 °C) y 448 K (175 °C).

Transcurrido el tiempo de cristalización necesario, el contenido de los autoclaves o multiautoclaves se lava y se filtra con agua destilada. Posteriormente, se secan los sólidos en una estufa a 373 K (100 °C) durante 24h. Los sólidos obtenidos se caracterizan por difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases formadas. En algunas de las zeolitas sintetizadas se han aplicado tratamientos post-síntesis tras el proceso de síntesis hidrotermal.

Tras cada experimento, los recipientes de teflón utilizados se lavan con agua y jabón y con una disolución acuosa de HF al 40 % en peso. De esta forma, se consigue la completa eliminación de los restos de sílice, evitando que actúen como siembra en experimentos posteriores. Por último, los teflones se vuelven a lavar con agua y jabón y agua destilada.

### 3.3.1.1. Síntesis hidrotermal de zeolitas en multiautoclaves aplicando técnicas de alta capacidad (HT, *high-throughput*)

Los multiautoclaves empleados consisten en un bloque de aluminio con 15 cavidades que forman múltiples autoclaves de pequeño tamaño. En cada una de las cavidades se coloca un recipiente de teflón con un volumen aproximado de 3.5 ml. Para cerrar el sistema, sobre estos recipientes de teflón se coloca una lámina de teflón. El sistema queda sellado completamente colocando en la parte superior una lámina de aluminio y cerrando los 12 tornillos pasantes presentes en la estructura.

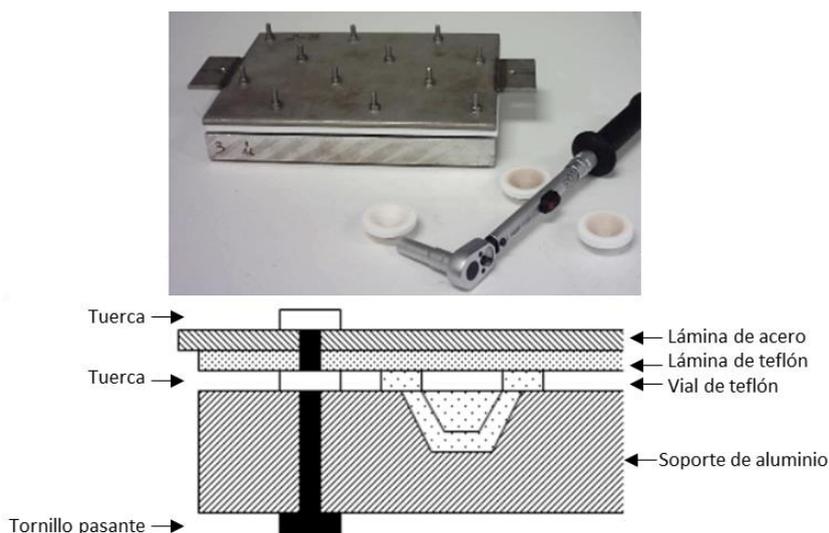


Figura 3.14. Fotografía del multiautoclave empleado junto con los recipientes de teflón y diagrama lateral del multiautoclave.

La síntesis hidrotermal aplicando técnicas de alta capacidad se ha realizado para conocer hacia que estructuras zeolíticas dirige el ADE estudiado. Por ello, se han preparado geles de síntesis con diferentes composiciones. De forma general, las composiciones molares de los geles de síntesis preparados presentan la siguiente fórmula molecular:



Como fuente de silicio se ha empleado LUDOX (dispersión acuosa de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  al 40 % en peso). Cuando se han incorporado elementos trivalentes, se ha adicionado alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como fuente de aluminio o una disolución acuosa de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  al 3.5 % en peso como fuente de boro. En las síntesis en medio flúor, se ha incorporado como fuente de flúor una disolución de  $\text{NH}_4\text{F}$  al 15 % en peso. Si se han introducido cationes alcalinos,  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ , estos se han adicionado como sales de hidróxido en disolución acuosa al 30 % en peso. En las síntesis llevadas a cabo en presencia de  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ , no se ha introducido al gel de síntesis ni germanio ni aniones flúor. Por último, la cantidad de agua necesaria se ha ajustado eliminando el exceso de agua por evaporación.

La preparación de los diferentes geles de síntesis se realiza directamente sobre los recipientes de teflón. Para homogeneizar el gel de síntesis y evaporar el exceso de agua, durante su preparación se introducen pequeños imanes en los recipientes y se colocan sobre una placa multiagitadora. Debido a la forma cónica de los recipientes de teflón, se ha incorporado un soporte sobre la placa multiagitadora. Cuando se han alcanzado las relaciones de síntesis deseadas, se extrae el imán y se introducen los recipientes de teflón en el interior de los multiautoclaves. Se cierran los multiautoclaves y se introducen en la estufa a 448 K en estático. Pasado el tiempo de cristalización establecido, se saca el multiautoclave de la estufa y se deja enfriar. Los sólidos obtenidos se lavan y filtran con agua destilada y se secan a 100 °C durante 24h.

Para cada uno de los ADEs estudiados aplicando técnicas de alta capacidad se ha realizado un diseño factorial de experimentos. Este diseño intenta cubrir un amplio rango de composiciones posibles teniendo en cuenta la importancia de cada una de las variables de síntesis. A continuación, se muestran los diseños factoriales de experimentos de cada uno de los ADEs estudiados mediante esta técnica.

#### 3.3.1.1.1. Síntesis con 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno (MMB) como ADE

En la Tabla 3.1 se muestra el diseño factorial de experimentos estudiado empleando MMB como ADE. Un total de 70 experimentos se han llevado a cabo. El tiempo de cristalización se ha establecido en 10 días en las síntesis en ausencia de germanio y en 7 días en las síntesis con presencia de germanio.

**Tabla 3.1. Variables y niveles seleccionados en el diseño factorial de experimentos empleando MMB como ADE**

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
Si/Ge	4	0	2	5	10
Si/Al	4	0	20	33	50
Si/B	4	0	20	33	50
OH <sub>ADE</sub> /Si	2	0.125	0.250		
F <sup>-</sup> /Si	2	0	0.250		
Na <sup>+</sup> /Si	2	0	0.1		
K <sup>+</sup> /Si	2	0	0.1		
H <sub>2</sub> O/Si	4	3	5	7	15

3.3.1.1.2. *Síntesis con el amonio derivado de la L-Prolina mono metilada (L-Prolina m-Met) y mono etilada (L-Prolina m-Et) como ADEs*

Con la L-Prolina m-Met y con la L-Prolina M-Et como ADEs se ha realizado el estudio con el mismo diseño factorial de experimentos, Tabla 3.2. Con cada ADE se ha realizado un total de 44 experimentos, estableciéndose un tiempo de cristalización de 10 días para todos ellos.

**Tabla 3.2. Variables y niveles seleccionados en el diseño factorial de experimentos empleando L-Prolina m-Met o L-Prolina m-Et como ADE**

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
Si/Ge	4	0	2	5	10
Si/Al	2	0	33		
Si/B	2	0	33		
OH <sub>ADE</sub> /Si	2	0.400	0.500		
F <sup>-</sup> /Si	2	0	0.500		
Na <sup>+</sup> /Si	2	0	0.1		
K <sup>+</sup> /Si	2	0	0.1		
H <sub>2</sub> O/Si	3	7	10	15	

3.3.1.1.3. *Síntesis con el amonio derivado de la L-Valina (L-Valina m-Met) y con el amonio derivado de la L-Leucina (L-Leucina m-Met) como ADEs*

El mismo diseño factorial de experimentos se ha llevado a cabo con la L-Valina m-Met y con la L-Leucina M-Met como ADE, Tabla 3.3. Debido a que en ambos compuestos el intercambio iónico del haluro por hidróxido no ha sido posible por degradación del catión, ambos ADEs se han estudiado como sales de yoduro. Los aniones hidróxido, necesarios por su papel de agente mineralizante, se han introducido por incorporación de las sales de hidróxido sódico o potásico.

Finalmente, 16 condiciones de síntesis diferentes se han estudiado con cada uno de los ADEs a un tiempo de cristalización de 10 días.

**Tabla 3.3. Variables y niveles seleccionados en el diseño factorial de experimentos empleando L-Valina m-Met o L-Leucina m-Met como ADE**

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2
Si/Al	2	0	33
Si/B	2	0	33
ADE/Si	1	0.400	
Na <sup>+</sup> /Si	2	0	0.1
K <sup>+</sup> /Si	2	0	0.1
H <sub>2</sub> O/Si	2	7	15

### 3.3.1.2. Síntesis hidrotermal de zeolitas en autoclaves

La optimización de las condiciones de síntesis de cada una de las zeolitas estudiadas se ha llevado a cabo en autoclaves individuales de acero. En cada uno de estos autoclaves se introduce un recipiente de teflón de 14 ml de capacidad. El recipiente de teflón se cierra con una tapa de teflón y el sistema se sella por completo con una arandela y una tapa de acero unidas por 6 tornillos.

Los geles de síntesis se preparan en vasos de precipitados de polipropileno con agitación constante. Alcanzadas las relaciones de síntesis deseadas, el gel de síntesis se trasvasa al recipiente de teflón y se introduce en el autoclave de acero. El proceso de cristalización tiene lugar en el interior de una estufa a la temperatura deseada con agitación. La agitación es posible gracias a unas gradillas móviles incorporadas en el interior de las estufas que giran a una velocidad de 60 rpm.

A continuación, se describen los procesos de preparación del gel y las condiciones de síntesis hidrotermal establecidas para cada una de las zeolitas sintetizadas tras los estudios de optimización realizados.

#### 3.3.1.2.1. Zeolita ITQ-13 (ITH)

La síntesis hidrotermal de la zeolita ITQ-13 se ha llevado a cabo como borosilicato en medio flúor, zeolita B-ITQ-13. El ADE empleado ha sido dihidróxido de hexametonio, HXM(OH)<sub>2</sub>, en disolución acuosa al 6.86% en peso. Sobre 96.550 g (28 mmol) de la disolución acuosa de HXM(OH)<sub>2</sub> se adicionan 0.247 g (4.0 mmol) de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> y 20.833 g (100 mmol) de TEOS. La mezcla se mantiene en agitación hasta la hidrólisis total del TEOS. Cuando todo el etanol formado se ha evaporado, se adicionan 2.334 g (56 mmol) de una disolución acuosa de HF al 48 % en peso. La mezcla se deja en agitación hasta que se

evapore la cantidad de agua necesaria para alcanzar la siguiente composición molar:



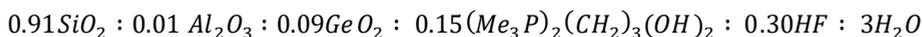
Para favorecer el proceso de cristalización, se adicionan 1.2 g de zeolita ITQ-13 pura sílice como siembra y se homogeniza la mezcla. El gel de síntesis se trasvasa a autoclaves y se calienta a 448 K a la presión autógena del sistema en dinámico durante 12 días. El sólido obtenido, zeolita B-ITQ-13, se filtra y lava con agua destilada y se seca a 373 K durante 24 h.

### 3.3.1.2.2. Zeolita ITQ-34 (ITR)

La síntesis hidrotérmal de la zeolita ITQ-34 se ha realizado como aluminosilicato, Al-ITQ-34, y como borosilicato, B-ITQ-34. En ambos casos se ha realizado en medio flúor, en presencia de germanio y empleando dihidróxido de propano-1,3-bis(trimetilfosfonio),  $((Me_3P)_2(CH_2)_3)(OH)_2$ , como ADE. El ADE se ha adicionado en disolución acuosa al 8.84% en peso.

#### ▪ Zeolita Al-ITQ-34

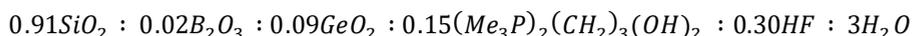
Sobre 28.489 g (11 mmol) de la disolución acuosa de  $((Me_3P)_2(CH_2)_3)(OH)_2$  se adicionan 0.696 g (6.7 mmol) de  $GeO_2$ , 0.100 g (0.7 mmol) de  $Al_2O_3$  al 75 % en peso y 13.868 g (66.6 mmol) de TEOS. Se deja agitando la mezcla hasta que se completa la hidrólisis del TEOS y se evapora todo el etanol formado. Se adicionan 0.916 g (22.0 mmol) de una disolución acuosa de HF al 48 % en peso y se deja en agitación hasta que se evapore la cantidad de agua necesaria para obtener una composición molar de:



Además, se adicionan 0.2 g de zeolita ITQ-34 pura sílice como siembra. El gel de síntesis se trasvasa a autoclaves y se calienta a 448 K a la presión autógena del sistema en dinámico durante 3 días. El sólido obtenido, zeolita Al-ITQ-34, se filtra y lava con agua destilada y se seca a 373 K durante 24 h.

#### ▪ Zeolita B-ITQ-34

0.696 g (6.7 mmol) de  $GeO_2$ , 0.181 g (2.9 mmol) de  $H_3BO_3$  y 13.868 g (66.6 mmol) de TEOS se adicionan sobre 28.489 g (11 mmol) de la disolución acuosa de  $((Me_3P)_2(CH_2)_3)(OH)_2$ . Se agita la mezcla hasta que se evapora todo el etanol formado durante la hidrólisis del TEOS. Se adicionan 0.916 g (22.0 mmol) de una disolución acuosa de HF al 48 % en peso y se deja en agitación hasta alcanzar una composición molar de:



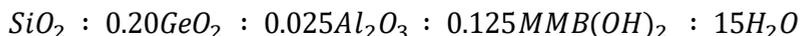
Sobre el gel de síntesis se adicionan 0.4 g de zeolita ITQ-34 pura sílice en forma de siembra. El gel de síntesis se trasvasa a autoclaves y se calienta a 448K a la presión autógena del sistema en dinámico durante 10 días. El sólido obtenido, zeolita B-ITQ-34, se filtra y lava con agua destilada y se seca a 373 K durante 24 h.

### 3.3.1.2.3. Zeolita ITQ-24 (IWR)

La zeolita ITQ-24 se ha sintetizado mediante síntesis hidrotermal como aluminosilicato, Al-ITQ-24, como borosilicato, B-ITQ-24, y como titanosilicato, Ti-ITQ-24. Todas las síntesis se han llevado a cabo en presencia de germanio y empleando dihidróxido de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno, (MMB)(OH)<sub>2</sub>, como ADE. El ADE se ha adicionado en disolución acuosa al 12.51% en peso.

#### ▪ Zeolita Al-ITQ-24

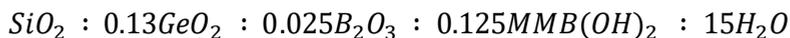
El gel de síntesis de la zeolita Al-ITQ-24 se ha preparado mezclando 8.527 g (4.2 mmol) de la disolución acuosa de (MMB)(OH)<sub>2</sub> con 0.696 g (6.7 mmol) de GeO<sub>2</sub>, 0.340 g (1.7 mmol) de isopropóxido de aluminio (IPA) y 5.000 g (33.3 mmol) de LUDOX. La mezcla se ha mantenido en agitación hasta que se alcanza la siguiente relación molar en el gel de síntesis:



Además, se ha adicionado 0.3 g de zeolita ITQ-24 en forma de siembra. El gel de síntesis se trasvasa a autoclaves y se calienta a 448 K a la presión autógena del sistema en dinámico durante 10 días. El sólido obtenido, zeolita Al-ITQ-24, se filtra y lava con agua destilada y se seca a 373 K durante 24 h.

#### ▪ Zeolita B-ITQ-24

Sobre 8.527 g (4.2 mmol) de la disolución acuosa de (MMB)(OH)<sub>2</sub> se han adicionado 0.464 g (4.4 mmol) de GeO<sub>2</sub>, 0.103 g (1.7 mmol) de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> y 5.000 g (33.3 mmol) de LUDOX. La mezcla se ha mantenido en agitación hasta evaporar la cantidad de agua suficiente que resulte en una composición molar final de:

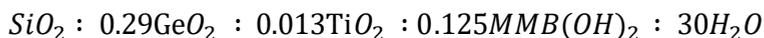


La cantidad de zeolita ITQ-24 adicionada como siembra es de 0.1 g. El gel de síntesis se trasvasa a autoclaves y se calienta a 448 K a la presión autógena del sistema en dinámico durante 3 días. El sólido obtenido, zeolita B-ITQ-24, se filtra y lava con agua destilada y se seca a 373 K durante 24 h.

#### ▪ Zeolita Ti-ITQ-24

Para la síntesis hidrotermal de la zeolita Ti-ITQ-24 se han mezclado 8.527 g (4.2 mmol) de la disolución acuosa de (MMB)(OH)<sub>2</sub> con 0.995 g (9.5 mmol) de GeO<sub>2</sub>, 0.122 g (0.4 mmol) de isopropóxido de titanio y 5.000 g (33.3 mmol) de

LUDOX. La mezcla se mantiene en agitación y, cuando se ha producido la hidrólisis completa del isopropóxido de titanio, se adicionan 7.528 g de H<sub>2</sub>O para obtener una composición molar en el gel de síntesis de:



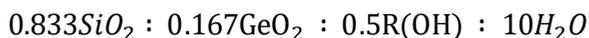
La adición de 0.4 g de zeolita ITQ-24 como siembra es necesaria. El gel de síntesis se trasvasa a autoclaves y se calienta a 448 K a la presión autógena del sistema en dinámico durante 6 días. El sólido obtenido, zeolita Ti-ITQ-24, se filtra y lava con agua destilada y se seca a 373 K durante 24 h.

#### 3.3.1.2.4. Zeolita ITQ-15 (UTL)

La síntesis hidrotermal de la zeolita ITQ-15 se ha llevado a cabo como germanosilicato y como titanogermanosilicato. Como ADEs se han empleado diferentes sales de hidróxido derivados de la L-Prolina y de la D-Prolina.

- Zeolita ITQ-15

La síntesis de la zeolita ITQ-15 como germanosilicato se ha estudiado empleando como ADE: L-Prolina m-Met, D-Prolina m-Met, L-Prolina m-Et, D-Prolina m-Et o una mezcla de 50% L-Prolina m-Met + 50% D-Prolina m-Met. Todos los ADEs se han adicionado en disolución acuosa en una cantidad total igual a 12.0 mmol. Sobre la disolución del ADE empleado se ha añadido 0.418 g (4.0 mmol) de GeO<sub>2</sub> y 3.005 g (20 mmol) de LUDOX. La mezcla se ha dejado agitando hasta alcanzar una composición molar en el gel de síntesis igual a:

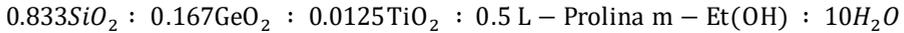


donde R(OH) hace referencia a: L-Prolina m-Met, D-Prolina m-Met, L-Prolina m-Et, D-Prolina m-Et o una mezcla de 50% L-Prolina m-Met + 50% D-Prolina m-Met. Las distintas síntesis se han llevado a cabo tanto sin adición de siembra como adicionando 0.06 g de zeolita ITQ-15 en forma de siembra. El gel de síntesis se trasvasa a autoclaves y se calienta a 448 K a la presión autógena del sistema en dinámico. El tiempo de cristalización es de 4 días para todas las síntesis, a excepción de cuando se ha empleado L-Prolina m-Met o D-Prolina m-Met como ADE en ausencia de siembra, que se ha establecido en 10 días. Los sólidos obtenidos, zeolita ITQ-15, se filtran y lavan con agua destilada y se secan a 373K durante 24 h.

- Zeolita Ti-ITQ-15

La síntesis hidrotermal de la zeolita Ti-ITQ-15 se ha llevado a cabo empleando la sal de hidróxido de L-Prolina m-Et como ADE en disolución acuosa al 13.22 % en peso. Sobre 24.093 g (15.0 mmol) de la disolución del ADE se han adicionado 0.523 g (5.0 mmol) de GeO<sub>2</sub>, 0.107 g (0.4 mmol) de isopropóxido de titanio y 3.756 g (25.0 mmol) de LUDOX. La mezcla se mantiene en agitación

durante la hidrólisis del isopropóxido de titanio y la evaporación del exceso de agua hasta alcanzar una composición molar en el del de síntesis de:



0.15 g de zeolita ITQ-15 como germanosilicato se han adicionado como siembra. El gel de síntesis se trasvasa a autoclaves y se calienta a 448 K a la presión autógena del sistema en dinámico durante 10 días. El sólido obtenido, zeolita Ti-ITQ-15, se filtra y lava con agua destilada y se seca a 373 K durante 24h.

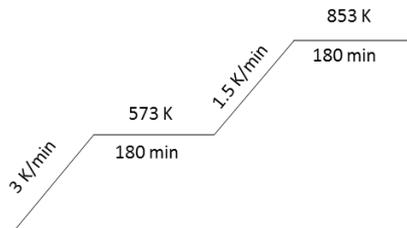
### 3.3.2. TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS APLICADOS

#### 3.3.2.1. Eliminación del ADE por calcinación en aire

Tras la síntesis hidrotérmal de las diferentes zeolitas, el ADE empleado queda alojado en el interior del sistema de canales y cavidades del material zeolítico cristalizado. Con el objetivo de realizar una caracterización más exhaustiva de la zeolita sintetizada, llevar a cabo modificaciones estructurales mediante tratamientos post-síntesis y/o que pueda ser utilizada en los diferentes campos de aplicación, se ha calcinado la zeolita para eliminar el ADE y obtener así la zeolita microporosa. Durante el proceso de calcinación en aire, el ADE se descompone en los óxidos de los elementos que lo forman y es eliminado del interior de la zeolita.

El proceso de calcinación se lleva a cabo depositando la zeolita en un crisol de alúmina y calentándola en el interior de una mufla. El incremento de temperatura se realiza en varias etapas hasta alcanzar la temperatura en la que tiene lugar la descomposición y eliminación total del ADE. La temperatura máxima de calcinación para cada zeolita, así como la rampa de calcinación establecida, se definen a partir de los resultados obtenidos en los análisis termogravimétricos (TG) realizados en aire.

Todas las zeolitas sintetizadas, a excepción de la zeolita Ti-ITQ-15, se han calcinado siguiendo la siguiente rampa de calcinación:



**Figura 3.15.** Rampa de calcinación establecida para las zeolitas ITQ-13, Al-ITQ-34, B-ITQ-34, Al-ITQ-24, B-ITQ-24, Ti-ITQ-24 e ITQ-15.

La temperatura de 573 K corresponde a la temperatura a la que se produce la mayor pérdida de peso. La temperatura de 853 K corresponde a la temperatura a partir de la cual deja de apreciarse pérdida de peso en el análisis termogravimétrico.

La calcinación de la zeolita Ti-ITQ-15 se ha realizado alcanzando las mismas temperaturas, pero con un incremento más lento de la misma:

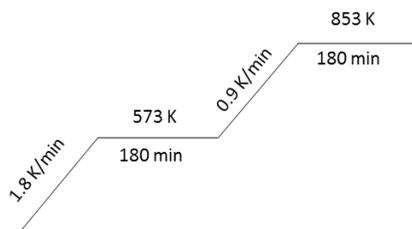


Figura 3.16. Rampa de calcinación establecida para la zeolita Ti-ITQ-15.

### 3.3.2.2. Intercambio isomórfico de boro y/o germanio por aluminio

Determinadas zeolitas son más sencillas de sintetizar como borosilicatos que como aluminosilicatos, ya que la sustitución isomórfica de boro por silicio durante la síntesis hidrotermal se ve más favorecida que la sustitución isomórfica de aluminio por silicio. Sin embargo, las zeolitas como aluminosilicatos presentan una fortaleza ácida mayor y suelen ser más utilizadas como catalizadores ácidos que las zeolitas como borosilicatos. Por ello, tras la síntesis hidrotermal de zeolitas como borosilicatos se pueden aplicar tratamientos post-síntesis de intercambio de boro por aluminio, obteniéndose dichas zeolitas como aluminosilicatos con una gran acidez.<sup>[1-3]</sup>

Por otro lado, la incorporación de germanio facilita la cristalización de una gran variedad de estructuras zeolíticas, especialmente aquellas que presentan tamaño de poro grande y extra-grande. El problema es que las zeolitas obtenidas como germanosilicatos suelen presentar problemas de inestabilidad tras ser calcinadas y, además, la presencia de germanio no aporta ninguna carga a la estructura. Otra vía para obtener zeolitas ácidas, es la sustitución de germanio por aluminio de zeolitas con contenido en germanio, solucionando además los problemas de inestabilidad.<sup>[4,5]</sup>

A continuación, se describen los tratamientos post-síntesis realizados de intercambio de boro y/o germanio por aluminio de las estructuras zeolíticas sintetizadas en la presente tesis doctoral.

3.3.2.2.1. *Intercambio de boro y germanio por aluminio en la zeolita B-ITQ-13 (ITH)*

Cada 0.5 g de zeolita B-ITQ-13 calcinada se pone en contacto con 4 ml de una disolución acuosa de nitrato de aluminio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) al 5 % en peso en un autoclave. La mezcla se calienta en el interior de una estufa en estático a 448 K a la presión autógena del sistema durante 18 h. El sólido obtenido, zeolita Al(B)-ITQ-13, se recupera y se lava por filtración con agua destilada y se seca a 373 K durante 24 h. El procedimiento descrito presenta un intercambio total de boro por aluminio y un intercambio parcial de germanio por aluminio de la zeolita B-ITQ-13 de partida.

3.3.2.2.2. *Intercambio de boro y germanio por aluminio en la zeolita B-ITQ-34 (ITR)*

En un autoclave se ha introducido 4 ml de una disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  al 5% en peso por cada 0.5 g de zeolita B-ITQ-34 calcinada. El proceso de intercambio se ha llevado a cabo en el interior de una estufa en estático a 448 K a la presión autógena del sistema durante 18 h. El sólido obtenido, zeolita Al(B)-ITQ-34, se recupera y se lava por filtración con agua destilada y se seca a 373 K durante 24 h. Mediante este procedimiento, se produce un intercambio total de boro por aluminio y un intercambio parcial de germanio por aluminio de la zeolita B-ITQ-34 de partida.

3.3.2.2.3. *Intercambio de boro y germanio por aluminio en la zeolita B-ITQ-24 (IWR)*

7.5 ml de una disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  al 2% en peso se introducen en un autoclave por cada 0.5 g de zeolita B-ITQ-24 calcinada. El tratamiento se lleva a cabo en el interior de una estufa en estático a 423 K a la presión autógena del sistema durante 18 h. El sólido obtenido, zeolita Al(B)-ITQ-24, se recupera y se lava por filtración con agua destilada y se seca a 373 K durante 24 h. Mediante esta vía, se consigue un intercambio total de boro por aluminio y un intercambio parcial de germanio por aluminio de la zeolita B-ITQ-24 de partida.

3.3.2.2.4. *Intercambio de germanio por aluminio en la zeolita ITQ-15 (UTL)*

Se parte de la zeolita ITQ-15 como germanosilicato sintetizada empleando como ADE el hidróxido de L-Prolina m-Met. Cada 0.5 g de zeolita ITQ-15 calcinada se ponen en contacto con 7.5 ml de una disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  al 5% en peso en un autoclave. El proceso de intercambio se produce en el interior de una estufa en estático a 423 K a la presión autógena del sistema durante 18 h. El sólido obtenido, zeolita Al-ITQ-15, se recupera y se lava por filtración con agua destilada y se seca a 373 K durante 24 h. Se consigue

incorporar un alto contenido de aluminio en la zeolita ITQ-15 por la sustitución isomórfica parcial de germanio por aluminio.

### 3.3.2.3. Eliminación de los residuos de especies fosfato

Como se ha comentado en el “Capítulo 1. Introducción”, durante la calcinación de un ADE fosforado se forma  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{PO}_x$ . Estas especies fosfatadas permanecen en el interior del sistema de canales y cavidades de las zeolitas. Su presencia reduce la capacidad de adsorción del material zeolítico y, en las zeolitas en forma de aluminosilicato, interacciona con los átomos de aluminio reduciendo su fortaleza ácida. Su eliminación puede provocar la desaluminación de la zeolita.<sup>[6-10]</sup>

En la presente tesis doctoral, la zeolita ITQ-34 es la única en la que se ha empleado un catión tetraalquilfosfonio como ADE. En la zeolita Al-ITQ-34, las especies de fósforo formadas durante el proceso de calcinación se han eliminado parcialmente mediante su lavado con una disolución acuosa 3 M de acetato amónico ( $\text{NH}_4\text{Ac}$ ). Cada gramo de zeolita Al-ITQ-34 calcinada se ha lavado con 20 g de una disolución acuosa de  $\text{NH}_4\text{Ac}$  3M. El proceso se ha llevado a cabo a 363 K durante 4 h en agitación. Pasadas las 4 h, se filtra y se lava la zeolita con agua destilada, se seca a 373 K durante 24 h y se vuelve a calcinar en las mismas condiciones, a 853 K durante 180 min.

La zeolita Al(B)-ITQ-34 ha soportado un tratamiento de lavado más agresivo. En este caso, las especies de fósforo formadas durante el proceso de calcinación se han eliminado casi totalmente empleando una disolución acuosa de HCl 0.1N. Cada gramo de zeolita Al(B)-ITQ-34 calcinada se ha lavado con 20 g de una disolución acuosa de HCl 0.1 N. El proceso se ha llevado a cabo a 353 K durante 1 h en agitación. A continuación, se filtra y se lava la zeolita con agua destilada, se seca a 373 K durante 24 h y se vuelve a calcinar en las mismas condiciones, a 853 K durante 180 min.

## 3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 3.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica esencial en la identificación y caracterización de fases cristalinas, ya que cada material presenta un patrón de DRX característico.<sup>[11,12]</sup> Se basa en que la longitud de onda de los rayos X es del orden de magnitud del espacio interplanar de la mayoría de las estructuras cristalinas, provocando fenómenos de difracción. La difracción se produce como consecuencia de las interferencias constructivas debidas a la periodicidad cristalina de la muestra. Para cada línea de difracción, el ángulo de incidencia de

la radiación se relaciona con el espaciado interplanar de acuerdo con la ecuación de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta)$$

donde  $n$  es un número entero ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación X incidente,  $d$  es la distancia entre los planos cristalinos con índices de Miller ( $hkl$ ) y  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos X sobre la muestra.

A partir de patrones de DRX característicos de muestras patrón, es posible conocer la cristalinidad del material sintetizado y el porcentaje de cada fase presente en mezclas de fases por la intensidad de los picos de difracción obtenidos. La posición de los picos de difracción da información de posibles modificaciones en el tamaño o en la forma de la celda unidad. Además, la anchura de dichos picos está relacionada con el tamaño de cristal.<sup>[13,14]</sup>

Las medidas de DRX de los materiales sintetizados aplicando técnicas de alta capacidad, se han realizado según el método de polvo en geometría Bragg-Brentano en un difractómetro Philips modelo X'Pert, equipado con una rendija de divergencia automática, utilizando la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu. En este equipo de difracción es posible introducir múltiples muestras en una única placa, gracias a la presencia de una plataforma con movimiento en los ejes X-Y-Z para depositar las muestras. En un primer estudio, se ha determinado rápidamente si existe la presencia de una o más fases cristalinas en las muestras mediadas empleado tiempos de acumulación pequeños. Posteriormente, si es necesario, se trabaja con tiempos de acumulación mayores para realizar un análisis más detallado de las fases presentes.

Las medidas de DRX de los materiales sintetizados en autoclaves, se han realizado según el método de polvo en geometría Bragg-Brentano en un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Utiliza radiación de rayos X de Cu  $K_{\alpha}$  ( $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$ ,  $I_2/I_1 = 0.5$ ), un voltaje de 45 kV y una intensidad de tubo de 40 mA. La longitud del brazo del goniómetro es de 200 mm, y se emplea una rendija variable con una longitud de muestra irradiada de 5 mm. El rango de medida es de  $2.0^{\circ}$  a  $40.0^{\circ}$  ( $2\theta$ ) con un paso de  $0.020^{\circ}$  ( $2\theta$ ) y el tiempo de medida es de 35 segundos por paso. La medida se realiza a 298 K, rotando la muestra durante la misma a 0.5 revoluciones por segundo.

### 3.4.2. ANÁLISIS QUÍMICO POR ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA Y PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP)

La espectroscopia de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) permite determinar la composición química del material zeolítico. Esta técnica utiliza un plasma de acoplamiento inductivo para producir la excitación de los átomos que se encuentran en una disolución. Los átomos excitados emiten radiación en longitudes de onda características de cada elemento y con una intensidad directamente proporcional a la concentración en la que se encuentra dicho elemento. Permite obtener información cualitativa y cuantitativa comparando los resultados obtenidos con una curva de calibrado realizada previamente a partir de patrones comerciales diferentes para cada elemento.<sup>[15]</sup>

El contenido en Si, Ge, Al, B, Ti y/o P de las zeolitas sintetizadas se han analizado empleando un equipo ICAP Pro XP ICP Optical Emission Spectrometer. Para ello, 30-40 mg de zeolita molturada se disgregan utilizando 5 ml de una disolución ácida de HNO<sub>3</sub> (65%v/v) : HF (40%v/v) : HCl (30%v/v) de proporciones volumétricas 1 : 1 : 3. Esta disolución se enrasa a 60 ml con H<sub>2</sub>O milliQ.

### 3.4.3. ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental da información sobre el porcentaje másico de C, H y N presente en la muestra. Esta técnica ha permitido conocer la fórmula molecular de los ADEs sintetizados, así como el contenido y estabilidad del ADE en el interior de la zeolita tras la síntesis hidrotermal. El análisis elemental se ha realizado con un equipo Fisons EA1108 y sulfanilamida como referencia.

El análisis se lleva a cabo mediante la combustión de una cantidad de muestra conocida (entre 1 y 3 mg) a elevada temperatura (sobre 1100 °C) en atmosfera de oxígeno. De esta forma, se produce la conversión total de C, H y N en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>. Estos gases se separan mediante una columna cromatográfica y son analizados con un detector de conductividad térmica (TCD), el cual origina una señal proporcional a la concentración de cada uno de los elementos.<sup>[15]</sup>

### 3.4.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)

El análisis termogravimétrico (TG) permite conocer los cambios de masa que sufre un material en función de la temperatura en atmosfera controlada. Mediante esta técnica, se ha determinado el contenido en ADE de las zeolitas sintetizadas, así como la temperatura necesaria para su descomposición y eliminación total. También permite conocer la cantidad de agua adsorbida por la zeolita.<sup>[15]</sup>

El análisis termogravimétrico se ha realizado con un equipo NETZSCH/STA 449 F3 Jupiter. Entre 5-10 mg de muestra se tratan a temperaturas comprendidas entre 293 - 1073 K, temperatura a la que generalmente se ha eliminado todo el ADE del interior del sistema de canales de la zeolita. Los experimentos se llevan a cabo con corriente de aire (20 ml/min) y con una velocidad de calentamiento de 283 K/min.

### 3.4.5. PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS SÓLIDOS POR ADSORCIÓN DE NITRÓGENO Y ARGÓN

La porosidad y la elevada área específica de las zeolitas es una de sus propiedades más características. Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) permiten calcular el área específica y el área y volumen de microporo. Las isotermas de alta resolución de adsorción de Ar a la temperatura del argón líquido (86 K) permiten calcular la distribución del tamaño de microporo.<sup>[16]</sup>

Ambas isotermas, la de adsorción de N<sub>2</sub> y la de adsorción de Ar, se han medido en un equipo Micromeritics ASAP-2020 sobre muestras calcinadas y tamizadas a un tamaño de partícula de 0.2 - 0.4 mm. En todos los casos las zeolitas son pretratadas a 673 K a vacío (10<sup>-3</sup> Pa) durante 12 horas.

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

Brunauer, Emmett y Teller desarrollaron un método, método BET, para la determinación de la superficie específica que se basa en dos hipótesis:<sup>[17]</sup>

1. La superficie del adsorbente es uniforme y no porosa. Esta premisa no se cumple en el caso de las zeolitas, por lo que los resultados obtenidos son orientativos. No obstante, los resultados obtenidos para diferentes zeolitas sí que pueden ser comparados entre ellos.
2. Las moléculas de gas se adsorben sobre capas sucesivas, sin considerar las interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato. Por esta razón, sólo es aplicable a presiones relativas muy bajas, entre 0.05 y 0.35.

La ecuación BET se describe como:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \frac{P}{P_0}$$

donde  $V$  es el volumen adsorbido por gramo de adsorbente a la presión  $P$ ,  $V_m$  es el volumen adsorbido de gas cuando toda la superficie está cubierta por una monocapa,  $c$  es una constante relacionada con el calor de adsorción y con la

afinidad del adsorbato con el adsorbente,  $P$  es la presión de equilibrio y  $P_0$  es la presión de saturación del adsorbato.

El valor de  $V_m$  se obtiene a partir de la representación gráfica de los datos de adsorción experimentales  $P/(V(P_0-P))$  frente a  $P/P_0$ . A partir del valor obtenido de  $V_m$  es posible calcular la superficie específica,  $S_{BET}$ , como:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{M}$$

donde  $A_m$  hace referencia al área que ocupa cada molécula de adsorbato sobre la superficie del catalizador y tiene un valor de  $16.2 \text{ \AA}^2$  en el caso del  $N_2$ ,  $N_A$  es el número de Avogadro y  $M$  el volumen que ocupa un mol de gas de adsorbato en condiciones ideales. El valor de  $S_{BET}$  viene dado en  $\text{m}^2/\text{g}_{\text{muestra}}$ .

El área y volumen de microporo se calculan a partir del “método de la curva  $t'$ ” ( $t$ -plot) desarrollado por Boer et al.<sup>[18]</sup> A partir de los datos de adsorción de nitrógeno, se representa el volumen adsorbido de nitrógeno frente al espesor estadístico,  $t$ , de una capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa. Cuando el adsorbato es  $N_2$ , el valor del espesor  $t$  puede obtenerse a partir de la presión relativa mediante la ecuación de Harkins y Jura para óxido de titanio no poroso:<sup>[19]</sup>

$$t (\text{\AA}) = \left[ \frac{13.99}{0.034 - \log(P/P_0)} \right]^{1/2}$$

Mediante la representación del volumen de gas adsorbido frente a  $t$  para un sólido microporoso siguiendo la ecuación propuesta por Boer et al., se obtiene una recta con una ordenada en el origen positiva,  $i$ . Este valor, convertido en volumen líquido, es equivalente al volumen de microporo,  $V_{mp}$ :

$$V_{mp} (\text{cm}^3/\text{g}) = 0.001547 \cdot i$$

#### 3.4.5.2. Determinación de la distribución de tamaño de poro

La distribución del tamaño de poro se ha determinado a partir de las isotermas de Ar y haciendo uso del método de Horvath-Kawazoe,<sup>[20]</sup> el cual se basa en que a una presión relativa dada del adsorbato únicamente se llenan los poros que presentan una dimensión adecuada:

$$\ln \left[ \frac{P}{P_0} \right] = \frac{N_A N_S A_S + N_A A_a}{RT} \left[ \frac{\sigma^4}{3(L - d_0)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(L - d_0)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d_0)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d_0)^9} \right]$$

donde  $L$  es el diámetro de poro del sólido en  $\text{\AA}$ ,  $P/P_0$  la presión relativa,  $N_A$  la constante de Avogadro,  $N_S$  el número de átomos por unidad de área de adsorbente,  $A_S$  la constante de Kirkwood-Mueller del adsorbente,  $A_a$  la constante de Kirkwood-Mueller del adsorbato,  $\sigma$  la distancia entre dos

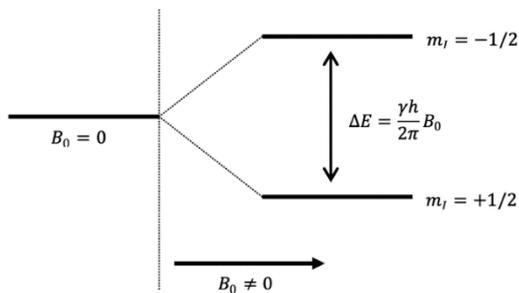
moléculas con energía de interacción cero y  $d_0$  la distancia entre las moléculas del adsorbente y adsorbato

La distribución radial del tamaño de microporo de la zeolita medida se obtiene calculando la derivada del volumen adsorbido en función del diámetro de poro.

### 3.4.6. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica utilizada para el análisis de estructuras moleculares, ya que proporciona información sobre el comportamiento de ciertos núcleos atómicos y de su entorno en presencia de un campo magnético externo.

El fundamento de esta técnica se basa en la interacción que sufren los núcleos atómicos que poseen un número cuántico de espín diferente a 0 ( $I \neq 0$ ) y un momento angular nuclear de espín al exponerlos a un campo magnético externo, intenso, constante y uniforme ( $B_0$ ). La presencia de un campo magnético genera el desdoblamiento de los niveles energéticos de un núcleo, donde los núcleos con espín positivo se orientan en un estado de mínima energía, denominado estado de espín  $\alpha$ , y los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta en un estado de espín  $\beta$ . Entre ambos estados existe una diferencia de energía,  $\Delta E$ , proporcional a la intensidad del campo magnético. La muestra se somete entonces a un campo magnético oscilante adicional,  $B_1$  siendo  $B_1 > B_0$ , mediante una corriente de radiofrecuencia. Esto provoca que los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  sean promovidos al estado de espín  $\beta$ . El espectro de RMN se obtiene por la emisión de señales a diferentes frecuencias cuando los núcleos vuelven a su estado inicial de energía.



**Figura 3.17. Niveles de energía de un núcleo de espín  $\frac{1}{2}$  en un campo magnético.**

La frecuencia de las señales emitidas es función de la diferencia de energía  $\Delta E$  y están influidas por el entorno químico en el que se encuentra situado el átomo. Los núcleos de las moléculas se encuentran rodeados de electrones que generan pequeños campos magnéticos y que se opone al campo magnético

externo. Por tanto, existe un apantallamiento del campo magnético externo que es función de la densidad electrónica existente y de su distribución alrededor del núcleo, lo que permite diferenciar los núcleos de una muestra por su entorno químico. El desplazamiento químico ( $\delta$ , ppm) establece las variaciones en las frecuencias de absorción de RMN debido a los diferentes apantallamientos de los núcleos. Se emplean moléculas con distribuciones electrónicas poco deformadas como referencia para establecer los valores de desplazamiento químico, los cuales suelen ser relativos.<sup>[21]</sup>

La técnica de RMN se puede aplicar tanto en muestras líquidas, lo que ha permitido caracterizar los ADEs sintetizados, como en muestras sólidas, utilizada para caracterizar los materiales zeolíticos. En las muestras líquidas, el rápido movimiento de las moléculas en disolución hace que las distintas interacciones de spin nuclear se promedien, lo que permite obtener espectros de RMN de líquidos con señales estrechas y bien definidas. En el caso de los sólidos, se producen interacciones que dan lugar a señales más anchas y de menor resolución. Las principales interacciones son:<sup>[22]</sup>

- Interacciones dipolares. Interacción dipolo-dipolo entre el núcleo estudiado y los núcleos adyacentes. Pueden ser homonucleares o heteronucleares.
- Interacciones cuadrupolares. Interacción entre los núcleos con  $I > \frac{1}{2}$ , los cuales presentan un momento cuadrupolar eléctrico al tener la carga nuclear distribuida asimétricamente, con los gradientes de campos eléctricos presentes en el sólido.
- Anisotropía de desplazamiento químico. Variaciones en el desplazamiento químico debido a la interacción del núcleo con los electrones de alrededor. Estas variaciones pueden depender de la orientación de la especie que resuena con respecto al campo magnético.

La anchura de las señales obtenidas en los espectros de RMN en sólidos se reduce considerablemente al reducir las interacciones descritas. La reducción de dichas interacciones se consigue mediante el giro de la muestra en un ángulo de  $54^\circ 47'$  (ángulo mágico) con respecto a la dirección del campo magnético externo aplicado (MAS-RMN).<sup>[23,24]</sup> Además, la relación señal/ruido de los espectros se puede aumentar mediante técnicas de polarización cruzada, basada en el acoplamiento dipolar de núcleos poco abundantes con un núcleo abundante y una alta razón giromagnética (CP-RMN).

Se ha estudiado la espectroscopia de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN para caracterizar los ADEs sintetizados en disolución con agua deuterada,  $\text{D}_2\text{O}$ . Los espectros de RMN de líquidos de  $^1\text{H}$  se obtuvieron con un espectrómetro Bruker Avance-300 a una frecuencia de 300 MHz, y el espectro de RMN de líquidos de  $^{13}\text{C}$  con el mismo espectrómetro, pero a una frecuencia de 75 MHz. Los materiales zeolíticos se

han estudiado mediante MAS-RMN aplicada a los núcleos  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$  con un espectrómetro Bruker AV-400-WB. Los espectros obtenidos aportan una gran información sobre las zeolitas sintetizada.

Tanto la espectroscopia en sólidos de  $^{13}\text{C}$  MAS-RMN como la de  $^{31}\text{P}$  MAS-RMN han permitido conocer el estado del ADE en el interior de la zeolita tras su síntesis hidrotérmal y tras su descomposición mediante el proceso de calcinación.<sup>[25,26]</sup>

Las medidas de  $^{19}\text{F}$  MAS-RMN proporcionan información del entorno del anión en la red zeolítica. En función del desplazamiento químico es posible distinguir el tipo de cajas en el que el anión flúor esta ocluido. Las señales de resonancia magnética entre 0y -40 ppm se asocian a flúor presente en el interior de las unidades secundarias de dobles anillos de cuatro miembros (D4R) con diferentes contenidos en germanio.<sup>[27]</sup>

El espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN permite identificar el estado de coordinación en el que se encuentra el Al. Cuando el aluminio se encuentra incorporado a la red zeolítica, aluminio en coordinación tetraédrica, presenta una señal de resonancia magnética alrededor de 52 ppm. El aluminio extra-red, el cual está coordinado octaédricamente, presenta una señal alrededor de 0 ppm. En algunas ocasiones, el aluminio asociado a aluminio extra-red se encuentra en coordinación octaédrica unido a la red cristalina, por lo que puede volver a coordinarse tetraédricamente aplicando tratamientos post-síntesis. Además, el aluminio puede estar en coordinación tetraédrica distorsionada o penta-coordinado, dando lugar a una señal de resonancia magnética muy ancha centrada a 30 ppm.<sup>[28-31]</sup>

En la Tabla 3.4 se muestran las condiciones en las que se han realizado las medidas de los espectros de  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$  MAS-RMN.

**Tabla 3.4. Condiciones generales de adquisición de los espectros de MAS-RMN.**

Núcleo	Frecuencia (MHz)	Ángulo de pulso (rad)	Duración de pulso ( $\mu\text{s}$ )	Tiempo entre pulsos (s)	Referencia de $\delta$	Velocidad de giro (KHz)
$^{13}\text{C}$	100.6	$\pi/4$	6.0	30	Adamantano	5
$^{19}\text{F}$	376.3	$\pi/2$	4.5	100	$\text{CFCl}_3$	25
$^{27}\text{Al}$	104.2	$<\pi/18$	1	1.5	$\text{Al}^{3+} (\text{H}_2\text{O})_6$	10
$^{31}\text{P}$	161.9	$\pi/2$	5	20	$\text{H}_3\text{PO}_4$	10

### 3.4.7. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) permite caracterizar la acidez de las zeolitas sintetizadas. Como molécula sonda se emplea piridina, la cual se adsorbe sobre la zeolita quedando retenida en los centros ácidos. Posteriormente, se trata el material con temperaturas crecientes de desorción, de manera que la piridina retenida en los centros ácidos es desorbida en una cantidad y a una velocidad que depende de la fortaleza ácida de dichos centros. Durante este proceso, el material zeolítico es caracterizado por espectroscopia infrarroja, donde la radiación infrarroja adsorbida está relacionada con la frecuencia de vibración de los grupos funcionales presentes.<sup>[32]</sup> La información aportada por esta técnica de caracterización se divide en dos regiones del espectro:

- Región 1700 – 1400  $\text{cm}^{-1}$ :

Cuando la piridina es adsorbida, esta interacciona con los centros ácidos de Brönsted y de Lewis. En esta región es posible diferenciar la naturaleza del centro ácido. Cuando la piridina interacciona con un centro ácido de tipo Brönsted se produce la protonación de la base, dando lugar al catión piridinio ( $\text{PyH}^+$ ) que presenta frecuencias de vibración a  $1545 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro de FTIR. Por otro lado, cuando la piridina interacciona con un centro ácido de tipo Lewis, la piridina queda coordinada al centro ácido por donación del par electrónico ( $\text{PyL}$ ). En este caso, en el espectro de FTIR se observa una banda a  $1455 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[33,34]</sup>

La concentración de piridina adsorbida en cada uno de los centros ácidos se puede calcular a partir de los coeficientes de extinción propuestos por Emeis:<sup>[35]</sup>

$$C(B) = 1.88 \cdot A(B) \cdot R^2 / W$$

$$C(L) = 1.42 \cdot A(L) \cdot R^2 / W$$

donde  $C(B, L)$  es la concentración de piridina sobre los centros ácidos de Brönsted (B) o sobre los centros ácidos de Lewis (L) ( $\text{mmol}_{\text{piridina}}/\text{g}_{\text{catalizador}}$ ),  $A(B, L)$  es el área obtenida por integración de la banda de absorbancia de centros Brönsted (B) o Lewis (L) ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $R$  es el radio de la pastilla de zeolita (cm) y  $W$  el peso de la pastilla de zeolita (mg).

A partir de la intensidad de las bandas de los centros ácidos de Brönsted y de Lewis a lo largo del proceso de desorción, es posible conocer la cantidad de piridina adsorbida que son capaces de retener ambos centros. Esto define su fortaleza ácida.

- Región 4000 – 3000  $\text{cm}^{-1}$ :

Cuando se trabaja con zeolitas, a la región entre 4000 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  del espectro de FTIR se le denomina región de tensión del enlace OH, ya que proporciona información sobre los tipos de especies OH presentes. En esta región se pueden diferenciar varias bandas:

- Bandas entre 3800 y 3770  $\text{cm}^{-1}$ . Se asocian con grupos OH ácidos enlazados a aluminio extra-red.
- Bandas entre 3745 y 3700  $\text{cm}^{-1}$ . Se asocian con grupos OH superficiales o producidos por defectos estructurales en el interior de las cavidades de la zeolita. Presentan un carácter ácido débil.<sup>[32,36]</sup>
- Bandas entre 3680 y 3660  $\text{cm}^{-1}$ . Se asocian con grupos OH presentes en especies de aluminio extra-red o a grupos hidroxilo de especies P-OH presentes. Presentan un carácter ácido débil.<sup>[37,38]</sup>
- Bandas entre 3680 y 3660  $\text{cm}^{-1}$ . Se asocian con grupos OH presentes en especies de aluminio incorporado a la red zeolítica formando grupos hidroxilo puente Si-OH-Al. Presentan un carácter ácido fuerte.<sup>[39,40]</sup>
- Banda centrada a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Se asocia con especies involucradas en enlaces de hidrogeno con otros silanoles o con oxígenos de la red cristalina. Presentan un carácter ácido débil.<sup>[41]</sup>

Las medidas se han realizado preparando pastillas de 10 mg de peso aproximadamente y 13 mm de diámetro de la zeolita a caracterizar. Para eliminar restos de agua y de materia orgánica, las muestras se han calentado a 400 °C a vacío ( $10^{-3}$  Pa) durante 12 h. La adsorción de piridina se realiza exponiendo la zeolita a una corriente vapor de piridina a 650 Pa y temperatura ambiente. El proceso de desorción de piridina se ha medido a temperatura ambiente, 150, 250 y 350 °C a vacío durante 1 h para cada una de las temperaturas. Para cada una de las temperaturas de desorción se ha registrado el espectro de infrarrojo a temperatura ambiente en un espectrómetro de infrarrojo Nicolet 710 FTIR.

#### 3.4.8. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM)

Mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) es posible obtener información sobre la forma y tamaño de las zeolitas sintetizadas. Mediante esta técnica también es posible detectar la presencia de pequeñas impurezas de otras fases. El microscopio de barrido de emisión de

campo permite trabajar con una elevada resolución, llegando a distinguir tamaños de cristal nanométrico.

Su funcionamiento consiste en focalizar un haz de electrones a través de un sistema de lentes magnéticas que interacciona con la muestra y da lugar a la producción de electrones de Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, etc. A partir de los electrones secundarios y electrones retrodispersados es posible visualizar una imagen directa de la imagen enfocada a través de un monitor. Como fuente de electrones se emplea un cañón de emisión de campo, el cual proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados. Esto permite trabajar a potenciales bajos (0.02 – 5 kV), por lo que el efecto de carga en especies no conductoras y los daños en muestras sensibles es reducido. El FESEM utiliza detectores dentro de la lente (*in lens*). Estos detectores están optimizados para trabajar a elevadas resoluciones y con un bajo potencial de aceleración, permitiendo un máximo rendimiento del equipo.<sup>[14,42,43]</sup>

La muestra no requiere preparación previa, simplemente se dispersa una pequeña cantidad de zeolita molturada sobre una cinta de carbono adhesiva de doble cara adherida al portamuestras. El microscopio empleado es un modelo Ultra 55 (Zeis) y se ha trabajado con un voltaje de 2.0 kV.

#### 3.4.9. ESPECTROSCOPIA DE UV-VISIBLE DE REFLECTANCIA DIFUSA

Mediante espectroscopia de UV-Visible de reflectancia difusa ha sido posible caracterizar el titanio incorporado en la estructura zeolítica. Esta técnica consiste en irradiar la muestra con radiación electromagnética en una longitud de onda comprendida entre 200 y 800 nm, que corresponde a las regiones visible y ultravioleta visible. Los átomos y moléculas presentes en la muestra adsorben dicha energía, dando lugar a transiciones electrónicas. En la región visible del espectro se suelen producir las transiciones entre orbitales d. Por otro lado, en la región UV-Visible se suelen obtener transiciones de transferencia de carga del metal al ligando o viceversa.<sup>[44]</sup>

El titanio es un metal de transición cuya configuración electrónica es  $[Ar]3d^2 4s^2$ . Por tanto, el Ti (IV) no presenta electrones en los orbitales d. Los diferentes estados de coordinación del titanio se detectan por UV-Visible, ya que sí que se producen transiciones por transferencia de carga ligando-metal.<sup>[45,46]</sup> Las bandas detectadas a una longitud de onda alrededor de 205 nm se asocian a titanio aislado en coordinación tetraédrica, el titanio aislado pentacoordinado es detectado a una longitud de onda de 212 nm y el titanio aislado octaédrico a 225 nm. Además, se puede identificar titanio polimerizado coordinado octaédricamente, con una señal a una longitud de onda de 270 nm, y óxido de titanio en forma de anatasa, a una longitud de onda entre 300-500 nm.<sup>[46-48]</sup>

Las medidas de espectroscopia de UV-Visible de reflectancia difusa de las zeolitas se han realizado en un espectrómetro Agilent Cary 7000 equipado con una esfera de integración utilizando BaSO<sub>4</sub> como referencia.

### 3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C.W. Jones, S.I. Zones, M.E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.* 1999, 28, 471.
- [2] T. Mathew, S.P. Elangovan, T. Yokoi, T. Tatsumi, M. Ogura, Y. Kubota, A. Shimojima, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.* 2010, 129, 126.
- [3] S.I. Zones, A. Benin, S.-J. Hwang, D. Xie, S. Elomari, M.-F. Hsieh, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 1462.
- [4] M. V Shamzhy, M. V Opanasenko, F.S. de O. Ramos, L. Brabec, M. Horáček, M. Navarro-Rojas, R.E. Morris, H. de O. Pastore, J. Čejka, *Catal. Sci. Technol.* 2015, 5, 2973.
- [5] M. Opanasenko, M. Shamzhy, Y. Wang, W. Yan, P. Nachtigall, J. Čejka, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2020, 59, 19380.
- [6] R. Simancas, J.L. Jordá, F. Rey, A. Corma, A. Cantín, I. Peral, C. Popescu, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 3342.
- [7] D.L. Dorset, G.J. Kennedy, K.G. Strohmaier, M.J. Diaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 8862.
- [8] J.A. Lercher, G. Rumpelmayr, *Appl. Catal.* 1986, 25, 215.
- [9] R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, M.T. Navarro, A. Cantín, J.L. Jordá, G. Sastre, A. Corma, F. Rey, *Science* (80-. ). 2010, 330, 1219 LP.
- [10] A. Corma, F. Rey García, M.T. Navarro, R. Simancas, N. Velamazán, Á. Cantín, J.L. Jordá Moret, 2010,.
- [11] J.R. Palleiro, *Caracterización de materiales: avances teóricos y experimentales de la metodología de la difracción*, Editorial CSIC-CSIC Press, 1992.
- [12] F. Smith, *Industrial applications of X-ray diffraction*, CRC press, 1999.
- [13] J.H.C. van Hooff, J.W. Roelofsen, Chapter 7 *Techniques of Zeolite Characterization*, in: H. van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C.B.T.-S. in S.S. and C. Jansen (Eds.), *Introd. to Zeolite Sci. Pract.*, Elsevier, 1991, 241.
- [14] S.A. Bradley, R.W. Broach, T.M. Mezza, S. Prabhakar, W. Sinkler, *Zeolites Ind. Sep. Catal.* 2010, 85.
- [15] C. Goberna, M. Faraldos, *Técnicas Análisis y Caracter. Mater.* 2011, 1.
- [16] P.A. Webb, C. Orr, *Analytical methods in fine particle technology*,

- Micromeritics Instrument Corporation, 1997.
- [17] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 309.
- [18] J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T.J. Osinga, *J. Colloid Interface Sci.* 1966, 21, 405.
- [19] W.D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.* 1944, 66, 1366.
- [20] G. Horváth, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Japan.* 1983, 16, 470.
- [21] N.E. Jacobsen, *NMR spectroscopy explained: simplified theory, applications and examples for organic chemistry and structural biology*, John Wiley & Sons, 2007.
- [22] M. Hunger, E. Brunner, *NMR spectroscopy*, in: *Charact. I*, Springer, 2004, 201.
- [23] E.R. ANDREW, A. BRADBURY, R.G. EADES, *Nature.* 1959, 183, 1802.
- [24] I.J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* 1959, 2, 285.
- [25] K. Damodaran, J.W. Wiench, S.M. Cabral de Menezes, Y.L. Lam, J. Trebosc, J.-P. Amoureux, M. Pruski, *Microporous Mesoporous Mater.* 2006, 95, 296.
- [26] M. Göhlich, W. Reschetilowski, S. Paasch, *Microporous Mesoporous Mater.* 2011, 142, 178.
- [27] A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, J.L. Jorda, F. Rey, G. Sastre, K.G. Strohmaier, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 16482.
- [28] A.G. Stepanov, Chapter 4 - Basics of Solid-State NMR for Application in Zeolite Science: Material and Reaction Characterization, in: B.F. Sels, L.M.B.T.-Z. and Z.-L.M. Kustov (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2016, 137.
- [29] M. Hunger, E. Brunner, *Mol. Sieves.* 2004, 4, 201.
- [30] S.M.C. Menezes, V.L. Camorim, Y.L. Lam, R.A.S. San Gil, A. Bailly, J.P. Amoureux, *Appl. Catal. A Gen.* 2001, 207, 367.
- [31] Z. Yan, D. Ma, J. Zhuang, X. Liu, X. Liu, X. Han, X. Bao, F. Chang, L. Xu, Z. Liu, *J. Mol. Catal. A Chem.* 2003, 194, 153.
- [32] W.E. Farneth, R.J. Gorte, *Chem. Rev.* 1995, 95, 615.
- [33] E.P. Parry, *J. Catal.* 1963, 2, 371.
- [34] X. Liu, *Infrared and Raman Spectroscopy BT - Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial*, in: A.W. Chester, E.G. Derouane (Eds.), Springer Netherlands, Dordrecht, 2009, 197.

- [35] C.A. Emeis, *J. Catal.* 1993, 141, 347.
- [36] B.A. Aufdembrink, D.P. Dee, P.L. McDaniel, T. Mebrahtu, T.L. Slager, *J. Phys. Chem. B.* 2003, 107, 10025.
- [37] A. Jentys, G. Rumpfmayr, J.A. Lercher, *Appl. Catal.* 1989, 53, 299.
- [38] B. Rebenstorf, T. Lindblad, S.L.T. Andersson, *J. Catal.* 1991, 128, 293.
- [39] C. Schroeder, V. Siozios, C. Mück-Lichtenfeld, M. Hunger, M.R. Hansen, H. Koller, *Chem. Mater.* 2020, 32, 1564.
- [40] B. Gil, S.I. Zones, S.-J. Hwang, M. Bejblová, J. Čejka, *J. Phys. Chem. C.* 2008, 112, 2997.
- [41] G.L. Woolery, L.B. Alemany, R.M. Dessau, A.W. Chester, *Zeolites.* 1986, 6, 14.
- [42] J.L.G. Fierro, Chapter 1 Surface Spectroscopic Techniques, in: J.L.G.B.T.-S. in S.S. and C. Fierro (Ed.), *Spectrosc. Charact. Heterog. Catal.*, Elsevier, 1990, A1.
- [43] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Springer, 2017.
- [44] J.R. Anderson, K.C. Pratt, *Introduction to characterization and testing of catalysis*, Academic Press, Australia, 1985.
- [45] F. Geobaldo, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, G. Leofanti, G. Petrini, *Catal. Letters.* 1992, 16, 109.
- [46] M.R. Boccuti, K.M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, Spectroscopic Characterization of Silicalite and Titanium-Silicalite, in: C. Morterra, A. Zecchina, G.B.T.-S. in S.S. and C. Costa (Eds.), *Struct. React. Surfaces*, Elsevier, 1989, 133.
- [47] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, A. Ferrero, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, Framework and Extraframework Ti in Titanium-Silicalite: Investigation by Means of Physical Methods, in: P.A. Jacobs, N.I. Jaeger, L. Kubelková, B.B.T.-S. in S.S. and C. Wichterlov' (Eds.), *Zeolite Chem. Catal.*, Elsevier, 1991, 251.
- [48] L.E. Manangon-Perugachi, A. Vivian, P. Eloy, D.P. Debecker, C. Aprile, E.M. Gaigneaux, *Catal. Today.* 2021, 363, 128.



# **CAPÍTULO 4.**

## **INCORPORACIÓN DE ALUMINIO**

### **EN LAS ZEOLITAS ITQ-13 (ITH) E**

### **ITQ-34 (ITR)**

#### **4.1. INTRODUCCIÓN**

Las propiedades físico-químicas que presentan los materiales zeolíticos hacen que dichos materiales tengan un gran interés tecnológico y académico, siendo cada vez mayores sus campos de aplicación. Por ello, se está realizando un gran esfuerzo en la obtención de nuevas estructuras zeolíticas y en modificaciones estructurales de las ya existentes. Entre otras, estas modificaciones estructurales incluyen modificaciones en su fórmula molecular, por eliminación o incorporación de diferentes heteroátomos en la red zeolítica, y modificación del tamaño de cristal.<sup>[1-5]</sup> Tal y como se ha comentado en capítulos anteriores, la catálisis heterogénea es una de las principales aplicaciones en las que el uso de las zeolitas tiene un gran impacto.<sup>[6,7]</sup> El éxito de los materiales zeolíticos como catalizadores heterogéneos se debe principalmente a su red cristalina microporosa, la cual les permite: ser selectivos con los compuestos químicos que intervienen en una reacción por su tamaño y forma y la estabilización en coordinación tetraédrica de diferentes heteroátomos en su estructura.<sup>[8]</sup>

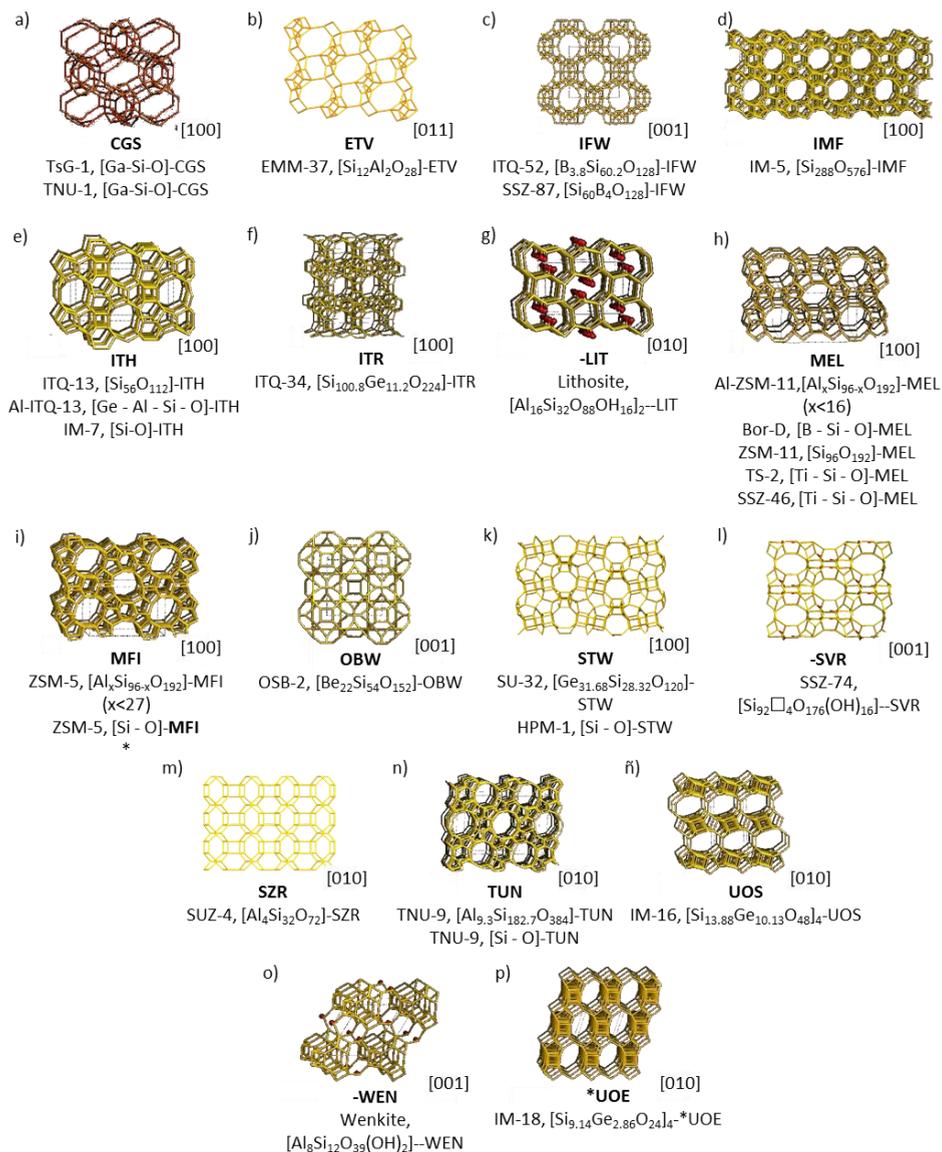
En concreto, las zeolitas con canales tridireccionales de tamaño de poro medio tienen un gran interés en procesos de Craqueo Catalítico Fluido (FCC, en sus siglas en inglés),<sup>[9-11]</sup> como, por ejemplo, la formación de propileno a partir de n-olefinas.<sup>[12,13]</sup> En estos procesos se requiere que la zeolita empleada como catalizador contenga heteroátomos trivalentes en su estructura, los cuales generan una carga negativa que da lugar a centros ácidos Brønsted.<sup>[14,15]</sup> En especial, la incorporación de aluminio permite obtener centros ácidos Brønsted con una gran fuerza catalítica. Además, el aluminio modifica las propiedades de adsorción de las moléculas involucradas en la reacción.<sup>[16,17]</sup> La zeolita ZSM-5 (estructura tipo MFI),<sup>[18]</sup> con canales accesibles de 10 tetraedros en las tres

direcciones y una elevada fuerza ácida, potenciada por la fácil incorporación de aluminio en su estructura, es uno de los catalizadores más utilizados en dicha área.<sup>[19-22]</sup>

Considerando las ventajas que presenta la zeolita ZSM-5 como catalizador selectivo en una gran variedad de procesos catalíticos, es de gran interés el estudio y posible posterior utilización de zeolitas con características similares en dichos procesos.<sup>[23]</sup> Actualmente, la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA, en sus siglas en inglés)<sup>[24]</sup> únicamente recoge 17 estructuras zeolíticas con un sistema de canales tridireccional de tamaño de poro medio (CGS,<sup>[25]</sup> ETV,<sup>[26]</sup> IFW,<sup>[27]</sup> IMF,<sup>[28]</sup> ITH,<sup>[29]</sup> ITR,<sup>[30]</sup> MEL,<sup>[32]</sup> MFI,<sup>[18]</sup> -LIT,<sup>[31]</sup> OBW,<sup>[33]</sup> STW,<sup>[34]</sup> -SVR,<sup>[35]</sup> SZR,<sup>[36]</sup> TUN,<sup>[37]</sup> UOS,<sup>[38]</sup> -WEN<sup>[39]</sup> y \*UOE<sup>[40]</sup>). Sólo 8 de estas estructuras se han sintetizado como aluminosilicatos, conteniendo o no heteroátomos diferentes al silicio y aluminio (Figura 4.1).

Las estructuras de las zeolitas ITQ-13 (estructura tipo ITH)<sup>[29]</sup> e ITQ-34 (estructura tipo ITR)<sup>[30,41]</sup> están formadas por un sistema de canales tridireccional, con dos canales de anillos de 10 tetraedros y un tercer canal de 9 anillos. Ambas estructuras contienen unidades secundarias de dobles anillos de 4 miembros (D4R). Estas zeolitas son polimorfos la una de la otra, ya que sus estructuras se pueden describir como el apilamiento de láminas con el mismo tipo de construcción, pero con una secuencia de apilamiento diferente. Hasta ahora, la zeolita ITQ-13 ha sido sintetizada con aluminio en ausencia de germanio con una relación Si/Al = 80 <sup>[29]</sup> y como germanoaluminosilicato con relaciones Si/Ge entre 10 y 20 y (Si+Ge)/Al inferiores a 50.<sup>[42,43]</sup> Por otro lado, la zeolita ITQ-34 se ha sintetizado únicamente como germanosilicato.<sup>[30,41]</sup>

Por esta razón, hemos considerado de interés sintetizar las zeolitas ITQ-13 e ITQ-34 ricas en aluminio. Al mismo tiempo, se ha buscado evitar la presencia de germanio en la zeolita Al-ITQ-13 y reducir lo máximo posible el contenido en germanio de la zeolita Al-ITQ-34. La presencia de germanio en el gel de síntesis favorece la cristalización de ambas zeolitas debido a la presencia de unidades D4R en sus estructuras.<sup>[44-46]</sup> Sin embargo, un alto contenido de germanio en la red cristalina puede provocar inestabilidad en la estructura zeolítica tras el proceso de calcinación, dificultando su posterior uso como catalizador. La estabilización de las unidades secundarias D4R también puede alcanzarse en ausencia de germanio con la presencia de aniones fluoruro, ya que relajan las fuertes tensiones que provocan los enlaces Si-O-Si al formar este tipo de construcciones.<sup>[47]</sup> En contra, la incorporación de flúor al medio de síntesis disminuye la cantidad de aluminio que puede incorporarse a la estructura zeolítica, debido a que tanto los aniones fluoruro como la incorporación de heteroátomos trivalentes compensan la carga positiva aportada por el ADE.



\*La estructura MFI presenta una larga lista de materiales zeolíticos que llevan incorporados diferentes heteroátomos (Al, B, Fe, Ga, As, Mn) siendo la zeolita ZSM-5 la de mayor relevancia.

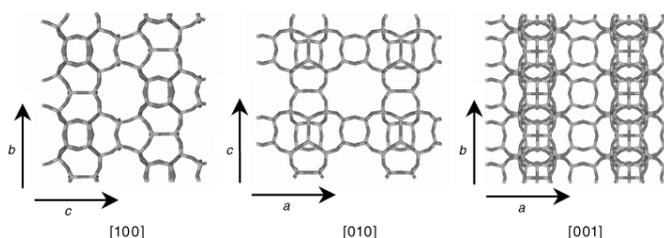
Figura 4.1. Estructuras zeolíticas tridireccionales de tamaño de poro medio aceptadas en la IZA.<sup>[24]</sup>

## 4.2. DESCRIPCIÓN, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA AI-ITQ-13 (ITH)

### 4.2.1. INTRODUCCIÓN

#### 4.2.1.1. Zeolita ITQ-13 (ITH)

La estructura de la zeolita ITQ-13 (ITH) presenta un sistema de canales tridireccional con tamaño de poro medio entrecruzados, 9 x 10 x 10. Su estructura puede describirse como un apilamiento de láminas zeolíticas conectadas formando anillos de 4 miembros (D4R). Dichas láminas se extienden a lo largo del eje cristalográfico  $b$  y  $c$  y se apilan a lo largo del eje  $a$ , con una secuencia de apilamiento AAA..., tal y como se muestra en la Figura 4.2.<sup>[29,41]</sup>



**Figura 4.2. Vista de la estructura zeolítica de la zeolita ITQ-13 a lo largo de los tres ejes cristalográficos.**

Los anillos de 9 tetraedros forman canales con apertura de poro de 4.0 x 4.9 Å paralelamente al eje cristalográfico  $a$ . Anillos de 10 tetraedros definen un canal recto paralelo al eje  $b$  y otro sinusoidal paralelo al eje  $c$ , con aperturas de 4.7 x 5.1 Å y 4.8 x 5.7 Å respectivamente (Figura 4.3).<sup>[29]</sup>



**Figura 4.3. Tamaño y apertura de poro de cada uno de los canales que forman la estructura zeolítica de la zeolita ITQ-13 (Å).**

#### 4.2.1.2. Síntesis de la zeolita ITQ-13 (ITH) descritas en bibliografía

La zeolita ITQ-13 fue sintetizada por primera vez en su forma puramente silíceo por Corma et al.<sup>[29]</sup> Se empleó dihidróxido de hexametonio ( $\text{HXM}(\text{OH})_2$ ) como ADE en medio fluoruro y las siguientes relaciones en el gel de síntesis:



Los aniones F se encuentran localizados dentro de las unidades D4R y de cajas pequeñas que también presentan anillos de 4 tetraedros, cajas [4<sup>15</sup>2<sup>6</sup>2]. Su presencia estabiliza dichas unidades puramente silíceas y compensan prácticamente la totalidad de la carga positiva proporcionada por el ADE, obteniéndose la zeolita con muy pocos defectos.<sup>[47,48]</sup>

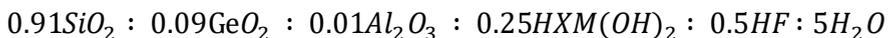
En el mismo trabajo se describe la posibilidad de sintetizar la zeolita ITQ-13 como aluminosilicato.<sup>[29]</sup> Para ello, se sintetiza en primer lugar la zeolita ITQ-13 como borosilicato a partir de la incorporación de boro por adición directa en el gel de síntesis con las siguientes relaciones molares:



Para favorecer el proceso de cristalización fue necesaria la adición de zeolita ITQ-13 pura como siembra. De esta forma, durante el proceso de síntesis hidrotermal se produce la sustitución isomórfica de átomos de silicio por átomos de boro en la estructura cristalina de la zeolita ITQ-13. Tras el proceso de cristalización, se lleva a cabo el intercambio de átomos de boro por átomos de aluminio mediante tratamientos post-síntesis. Mediante esta vía se obtuvo la zeolita Al-ITQ-13 con una relación Si/Al próxima a 80. Aunque tanto el boro como el aluminio aportan carga negativa a la red, el interés de la posterior sustitución isomórfica de boro por aluminio viene dada por la mayor fuerza ácida que presentan las zeolitas en composición de aluminosilicatos frente a los borosilicatos.<sup>[49,50]</sup>

No fue posible la cristalización de la zeolita Al-ITQ-13 sin impurezas por adición directa de alúmina en el gel de síntesis. Por un lado, la diferencia entre los ángulos de enlace Si-O-Al y Si-O-B hacen que el boro tenga una mayor facilidad de incorporación a la estructura zeolítica durante la síntesis hidrotermal. Por otro, el compuesto orgánico HXM(OH)<sub>2</sub> tiene una elevada facilidad para acomodarse y estabilizar estructuras zeolíticas diferentes, ya que se trata de un compuesto orgánico flexible, de pequeño tamaño y que presenta dos cargas positivas. De hecho, el HXM(OH)<sub>2</sub> se ha empleado como ADE en la síntesis de una gran cantidad de zeolitas, un ejemplo son las zeolitas EU-1 (EUO), IM-10 (UOZ), ITQ-22 (IWW), ITQ-24 (IWR) o ITQ-33 (ITT). Estos factores reducen su selectividad a la hora de dirigir a una determinada fase, complicando en este caso la cristalización de la zeolita ITQ-13 sin impurezas.<sup>[51,52]</sup> Por consiguiente, tanto la presencia de aluminio como el uso de HXM(OH)<sub>2</sub> como ADE, favorecen la cristalización de otras fases, especialmente la cristalización de la zeolita EU-1 (EUO).<sup>[53]</sup>

Posteriormente, Castañeda et al. sintetizan la zeolita Al-ITQ-13 por adición directa de alúmina al introducir germanio en el medio de síntesis, empleando también  $HXM(OH)_2$  como ADE:<sup>[42]</sup>



La presencia de  $GeO_2$  favorece la cristalización de la zeolita ITQ-13 frente a la cristalización de la zeolita EU-1, ya que esta última no presenta unidades secundarias D4R en su estructura.<sup>[54]</sup> Por ello, la adición de germanio es necesaria en la síntesis de la zeolita Al-ITQ-13 por síntesis directa.

Mediante esta vía de síntesis, se consiguió reducir la relación (Si+Ge)/Al de la zeolita Al-ITQ-13 de 80 a 50. Aunque se comprobó que todo el aluminio se encontraba incorporado en la red cristalina, se observó una pequeña desaluminización durante el proceso de calcinación.<sup>[42]</sup>

Más tarde, Zeng et al. publicaron la cristalización de la zeolita Al-ITQ-13 por síntesis directa con diferentes relaciones Si/Al e incorporando germanio en el gel de síntesis:<sup>[43]</sup>



La disminución en el contenido en germanio con respecto a la síntesis de la zeolita Al-ITQ-13 llevada a cabo por Castañeda et al. es compensada por una mayor presencia de aniones fluoruro. En este trabajo, únicamente se muestra descrito una incorporación total del aluminio en la red cristalina de la zeolita a partir de relaciones Si/Al = 50.

#### 4.2.2. PLANTEAMIENTO

Para que la zeolita ITQ-13 se emplee como catalizador en reacciones de interés industrial, es necesario que presente una gran fuerza ácida y un bajo contenido en germanio. Esta fortaleza ácida generalmente se obtiene con relaciones Si/Al entre 15 y 30 en la estructura zeolítica. Por ello, hemos tratado de sintetizar la zeolita ITQ-13 evitando la presencia de germanio y con un contenido en aluminio que resulte en una relación Si/Al entre 15 y 30.

Como se describe en bibliografía, no es posible la incorporación por síntesis directa de aluminio en la zeolita ITQ-13 en ausencia de germanio. Por ello, el procedimiento de síntesis desarrollado consta en sintetizar la zeolita ITQ-13 con un alto contenido en boro y en ausencia de germanio, seguido de la aplicación de un tratamiento post-síntesis de intercambio de boro por aluminio.

Además, las propiedades químicas y catalíticas de la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada se han comparado con las propiedades de las zeolitas Al-ITQ-13 descritas en bibliografía.<sup>[29,42,43]</sup> Debido a que el trabajo presentado por Corma et al. no describe con exactitud las propiedades de la zeolita Al-ITQ-13

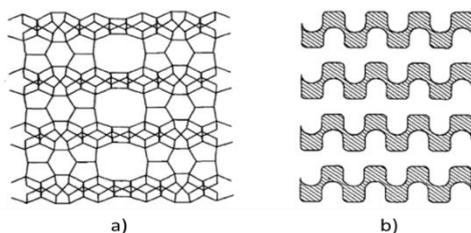
resultante, se ha reproducido dicha síntesis con el objetivo de tener la mayor información posible y realizar una buena comparativa de ambos materiales.

#### 4.2.3. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Al(B)-ITQ-13

En la presente tesis doctoral se ha llevado a cabo la síntesis de la zeolita ITQ-13 rica en aluminio, con una relación Si/Al entre 15 y 30, y en ausencia de germanio. A dicha zeolita se le hará referencia como zeolita Al(B)-ITQ-13. El proceso de síntesis se ha llevado a cabo a partir de una vía de síntesis diferente a las desarrolladas en bibliografía. Para ello, en primer lugar, se ha buscado la síntesis de la zeolita B-ITQ-13 por adición directa que resulte en una relación Si/B entre 15 y 30 en la red zeolítica, sin que tenga lugar la cristalización total o parcial como impureza de una fase diferente. Tras la síntesis hidrotérmal y la calcinación de la zeolita resultante, se han buscado las condiciones óptimas para llevar a cabo el máximo intercambio de boro por aluminio de la estructura zeolítica, intentando evitar la presencia de átomos de aluminio en posiciones extra-red. Se han realizado experimentos para sintetizar la zeolita Al-ITQ-13 por adición directa de aluminio en el gel de síntesis y en ausencia de germanio, sin ser posible la obtención de la misma en ausencia de impurezas, tal y como describen estudios previos.<sup>[29,42,43]</sup>

Como se describe en bibliografía, la incorporación directa de aluminio en el gel de síntesis y en ausencia de germanio resulta en la cristalización de la zeolita EU-1 (estructura tipo EUO) o a la mezcla de fases ITQ-13 y EU-1. De la misma forma, una sustitución isomórfica elevada de silicio por boro durante la síntesis hidrotérmal en ausencia de germanio también puede provocar la cristalización de la zeolita EU-1 y/o de otras fases como impurezas. De hecho, en bibliografía solo se describe la síntesis de la zeolita ITQ-13 como borosilicato en ausencia de germanio con una relación Si/B = 50 en el gel de síntesis.<sup>[29]</sup> Este efecto es debido a que la incorporación de boro o de aluminio aportan carga negativa a la red cristalina y provocan modificaciones en su geometría, ya que existe una diferencia entre los ángulos de unión B-O y Al-O con respecto a los correspondientes a los enlaces Si-O.<sup>[55]</sup> Además, una de las vías de síntesis de la zeolita EU-1 es empleando dihidróxido de hexametonio como ADE (mismo compuesto orgánico que para la síntesis de la zeolita ITQ-13) en un amplio rango de concentraciones de heteroátomos trivalentes (Al, Fe, Ga o B).<sup>[56]</sup>

La zeolita EU-1 (EUO) está formada por un sistema de canales unidireccional de 10 tetraedros (5.8 x 4.1 Å), en la dirección del eje cristalográfico  $a$ , y unos bolsillos laterales en el corte transversal de dichos canales de 6.8 x 5.8 Å y 8.1 Å de profundidad (Figura 4.4).<sup>[57]</sup>



**Figura 4.4. a) Vista de la estructura zeolítica de la zeolita EU-1 en la dirección [100]; b) Esquema de la red de canales y bolsillos de la zeolita EU-1. Los canales se encuentran a lo largo de la dirección [100] y los bolsillos laterales en dirección [001] con respecto a los canales.**

A continuación, se describe con detalle el proceso de síntesis hidrotermal de la zeolita B-ITQ-13 y del tratamiento post-síntesis realizado, que permite la obtención de la zeolita Al(B)-ITQ-13. En cada una de las etapas de síntesis de muestra una caracterización completa de la zeolita.

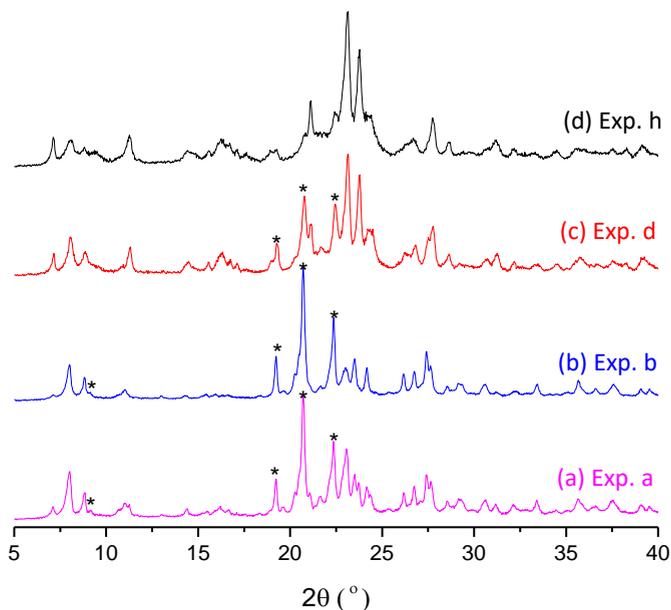
#### 4.2.3.1. Síntesis de la zeolita B-ITQ-13 rica en boro, zeolita B-ITQ-13

La síntesis de la zeolita B-ITQ-13 en ausencia de germanio se ha llevado a cabo buscando la cristalización completa de la zeolita ITQ-13 sin impurezas y con una relación Si/B entre 15 y 30. Para ello, se han realizado numerosos experimentos variando diferentes condiciones de síntesis: relaciones molares, fuente de silicio (TEOS o LUDOX), porcentaje másico de siembra adicionada en el gel de síntesis, temperatura de cristalización y llevar a cabo el proceso de cristalización en dinámico (autoclave con agitación) o en estático (autoclave sin agitación). La cantidad de ADE adicionado se ha mantenido estable en una cantidad igual a  $ADE/Si = 0.28$ . Todos los experimentos se han realizado en medio flúor con una relación F/Si de 0.56. En la Tabla 4.1 se presenta un resumen de las diferentes síntesis llevadas a cabo en el estudio.

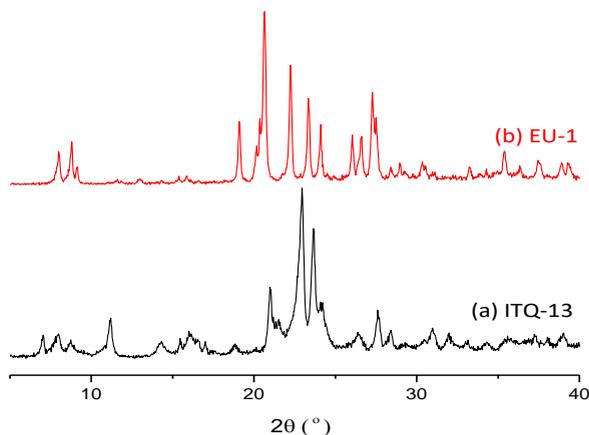
**Tabla 4.1 Resumen de los experimentos llevados a cabo durante el estudio de las condiciones óptimas de cristalización de la zeolita B-ITQ-13. En mezcla de fases, la fase que aparece en primer lugar hace referencia a la fase mayoritaria.**

Exp.	Si/B	Fuente Si	H <sub>2</sub> O/Si	Siembra	T (K)*	Fase
a	25	TEOS	7.0	10 %	448 (D)	ITQ-13 + EU-1
b	25	LUDOX	7.0	10 %	448 (D)	EU-1 + ITQ-13
c	25	TEOS	5.0	10 %	448 (D)	ITQ-13 + impurezas EU-1
d	25	TEOS	4.5	10 %	448 (D)	ITQ-13 + impurezas EU-1
e	25	TEOS	4.5	10 %	423 (D)	Amorfo + siembra
f	25	TEOS	4.5	10 %	473 (D)	EU-1 + Octadecasil
g	25	TEOS	4.5	10 %	448 (E)	ITQ-13 + EU-1
h	25	TEOS	4.5	20 %	448 (D)	ITQ-13
i	22	TEOS	4.5	20 %	448 (D)	EU-1 + ITQ-13

En la Figura 4.5 se muestran los patrones de DRX de polvo obtenidos de los experimentos más representativos realizados en la Tabla 4.1. Los patrones de DRX característicos de las zeolitas ITQ-13 y EU-1, las dos estructuras zeolíticas obtenidas mayoritariamente durante el estudio, pueden observarse en la Figura 4.6.



**Figura 4.5. Patrones de DRX obtenidos tras las síntesis realizadas con las condiciones de síntesis de (a) Exp. a, (b) Exp. b, (c) Exp. d y (d) Exp. h. Los picos marcados (\*) hacen referencia a los picos característicos de la zeolita EU-1 que no se solapan con ningún pico característico de la zeolita ITQ-13.**



**Figura 4.6 Patrones de DRX característicos de las zeolitas (a) ITQ-13 y (b) EU-1.**

En primer lugar, las condiciones de síntesis de partida fueron las empleadas por Corma et al.<sup>[29]</sup> para la síntesis de la zeolita ITQ-13 pura sílice ( $SiO_2 : 0.28HXM(OH)_2 : 0.56HF : 7H_2O$ ), pero adicionando boro, en forma de ácido bórico, en una relación Si/B = 25. Dicha relación Si/B corresponde al doble de lo adicionado previamente en bibliografía.<sup>[29]</sup> Además, con el objetivo de favorecer la cristalización de la zeolita B-ITQ-13, se adicionó cristales de zeolita ITQ-13 como siembra en una cantidad igual a un 10 % de la masa de  $SiO_2$  presente en el gel de síntesis. La síntesis se llevó a cabo en un autoclave con agitación a 448 K, *exp. a* de la Tabla 4.1. Con estas condiciones, se obtuvo la cristalización de la zeolita ITQ-13 junto con impurezas de zeolita EU-1.

El uso de las diferentes fuentes de silicio puede afectar a diferentes aspectos del proceso de cristalización de las zeolitas, así como a las propiedades finales de la misma.<sup>[58,59]</sup> En un estudio anterior, el uso de LUDOX (dispersión acuosa de nanopartículas de  $SiO_2$ ) como fuente de silicio en la síntesis de la zeolita ITQ-13 provocaba una mayor velocidad de cristalización de la misma en comparación con el uso de TEOS (ortosilicato de tetraetilo).<sup>[60]</sup> Por ello, se probó sustituir el uso de TEOS como fuente de silicio por LUDOX, *exp. b*. Como resultado se obtuvo la misma mezcla de fases, ITQ-13 + EU-1, pero con una mayor cantidad de la zeolita EU-1 no deseada con respecto al *exp. a*. Por tanto, se descartó el uso de LUDOX como fuente de silicio en la síntesis de la zeolita B-ITQ-13.

Otro factor importante a tener en cuenta en la síntesis de zeolitas es el contenido en agua del gel de síntesis. La concentración del gel puede ser un factor determinante a la hora de obtener una estructura zeolítica u otra,<sup>[48,61]</sup> por lo que se decidió modificar la relación  $H_2O/Si$ . Al ir disminuyendo el contenido en agua del gel de síntesis se observó la cristalización en una mayor proporción de la zeolita ITQ-13 con respecto a la zeolita EU-1, *exp. c*. Con una relación  $H_2O/Si = 4.5$ , *exp. d*, es con la concentración de agua estudiada con la que se obtuvo una menor proporción de zeolita EU-1 como impurezas.

En cuanto a las modificaciones en las condiciones de cristalización, disminuir la temperatura hasta 423 K, *exp. e*, dificulta el proceso de cristalización de la zeolita ITQ-13, ya que en la medida de DRX se observa únicamente la presencia de fase amorfa junto con la siembra adicionada. Por otro lado, tanto trabajar en condiciones estáticas como aumentar la temperatura hasta 473 K favorece la cristalización de la zeolita EU-1, *exp. g* y *f* respectivamente. Por ello, 448 K con agitación se consideraron las condiciones más óptimas de cristalización.

El aumento del porcentaje de siembra adicionado en el gel de síntesis en forma de cristales de zeolita ITQ-13 pura sílice favorece la cristalización de la zeolita B-ITQ-13, *exp. h*. Al introducir un mayor número de núcleos de cristalización de la zeolita ITQ-13, su crecimiento se ve favorecido con respecto

a la zeolita EU-1. De esta forma, se obtuvo la zeolita ITQ-13 sin impurezas con una relación Si/B = 25 en el gel de síntesis.

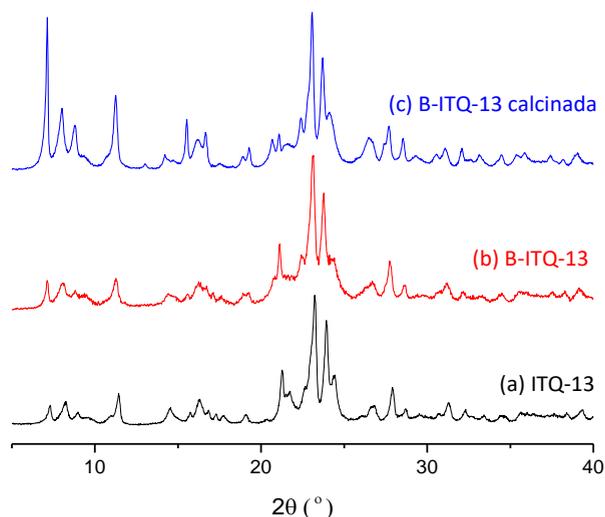
Aumentar la cantidad de boro adicionada al gel de síntesis hasta una relación Si/B = 22, *exp. i*, dirige a la cristalización de la zeolita ITQ-13 junto con impurezas de zeolita EU-1.

Por tanto, la zeolita ITQ-13 rica en boro y en ausencia de germanio se ha sintetizado con las siguientes relaciones molares en el gel de síntesis:



donde HXM(OH)<sub>2</sub> hace referencia al compuesto orgánico dihidróxido de hexametonio empleado como ADE. Además, se han adicionado cristales de ITQ-13 pura sílice en forma de siembra y en una cantidad igual al 20% de la masa de SiO<sub>2</sub> presente en el gel de síntesis. El proceso de cristalización se ha llevado a cabo en autoclaves a 448 K en agitación durante un total de 12 días.

En la Figura 4.7 se muestra la concordancia del patrón de DRX de polvo de la zeolita B-ITQ-13 con el patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-13.



**Figura 4.7** Patrón de DRX (a) característico de la zeolita ITQ-13, (b) de la zeolita B-ITQ-13 sintetizada y (c) de la zeolita B-ITQ-13 tras su calcinación.

La cristalinidad y pureza de la zeolita B-ITQ-13 también se ha confirmado por microscopía electrónica de barrido (FESEM). En la Figura 4.8 se muestran las imágenes obtenidas, donde no se aprecia la presencia de sílice amorfa ni de estructuras con geometrías diferentes a agregados en forma de láminas. Además, se observa un tamaño de cristal homogéneo, alrededor de 0.5 μm de

longitud. El pequeño tamaño de cristal podría favorecer el posterior tratamiento de intercambio de boro por aluminio.

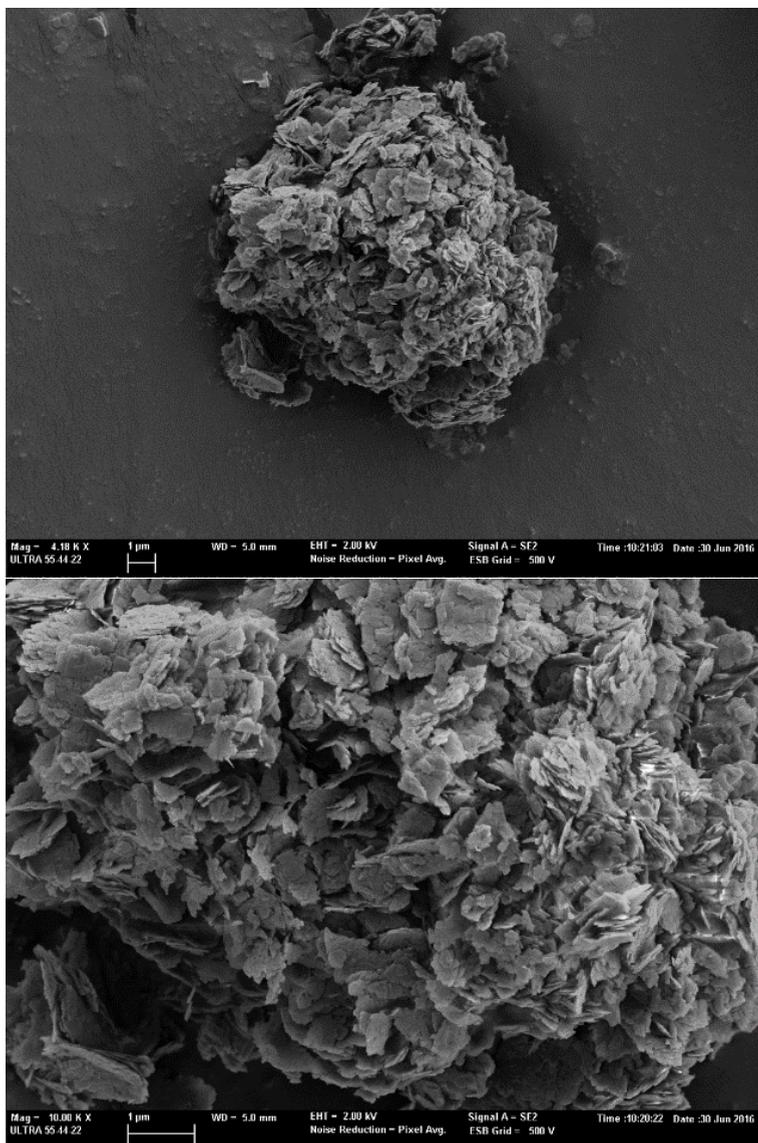


Figura 4.8. Imágenes FESEM de los cristales de la zeolita B-ITQ-13.

Dado que se han modificado las condiciones de síntesis de la zeolita ITQ-13 con respecto a las síntesis descritas,<sup>[29,42,43]</sup> se ha realizado una caracterización completa del material obtenido.

En primer lugar, se ha estudiado si el ADE ( $\text{HXM}(\text{OH})_2$ ) sigue permaneciendo estable en el interior de la estructura zeolítica durante el proceso de

cristalización. Este estudio se ha llevado a cabo por  $^{13}\text{C}$  MAS-RMN (Figura 4.9) y mediante análisis químico (Tabla 4.2). En la Figura 4.9 se observa que el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  de la zeolita B-ITQ-13,  $^{13}\text{C}$  MAS-RMN, presenta los mismos picos que el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del  $\text{HXM}(\text{OH})_2$ . La única diferencia que se observa, es un desdoblamiento en forma de doblete de los picos de resonancia correspondientes a los  $\text{CH}_2$  en el espectro correspondiente a la zeolita. Por tanto, el ADE permanece estable durante el proceso de cristalización.

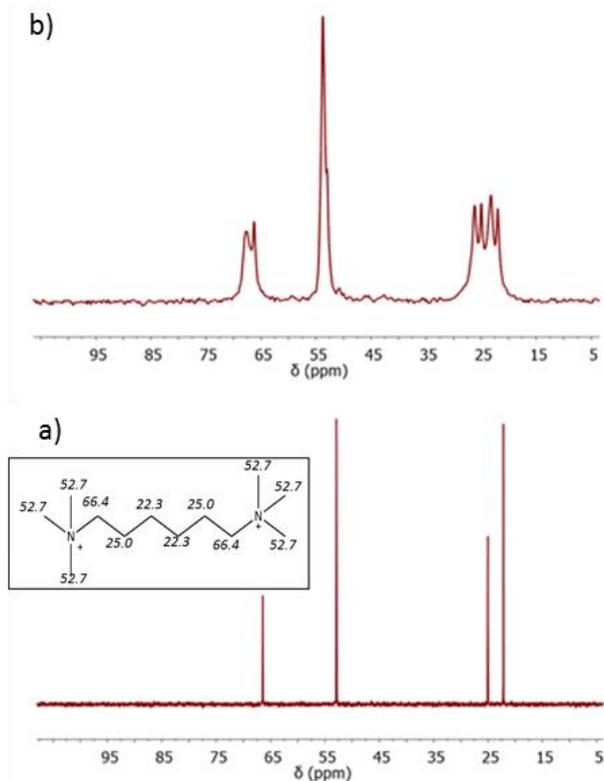


Figura 4.9. Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN de (a)  $\text{HXM}(\text{OH})_2$  en agua deuterada y (b) de la zeolita B-ITQ-13.

La estabilidad del  $\text{HXM}(\text{OH})_2$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_2(\text{OH})_2$ ) en el interior de la zeolita se ha corroborado mediante análisis elemental. En la Tabla 4.2 se describen los resultados de dicho análisis, obteniéndose una relación  $\text{C}/\text{N} = 5.9$  que coincide con la relación real del ADE empleado ( $\text{C}/\text{N}_{\text{HXM}(\text{OH})_2} = 6$ ).

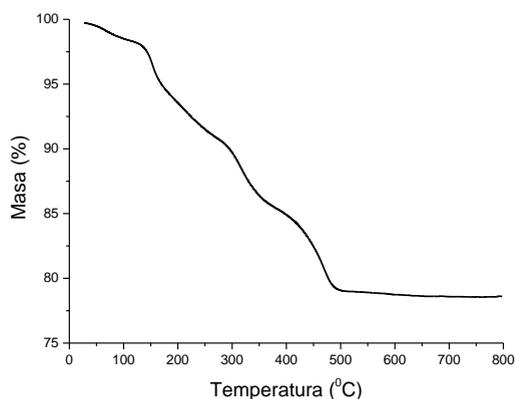
La incorporación de heteroátomos de boro por sustitución isomórfica de átomos de silicio durante el proceso de cristalización de la zeolita B-ITQ-13 se ha confirmado mediante análisis químico por ICP. La muestra de zeolita ITQ-13 tiene una relación  $\text{Si}/\text{B}$  igual a 26 (Tabla 4.2), por lo que prácticamente todo el

boro adicionado en el gel de síntesis se ha incorporado en la estructura zeolítica (Si/B = 25 en el gel de síntesis). De esta forma, se ha conseguido sintetizar la zeolita B-ITQ-13 con más del doble de boro que lo descrito en bibliografía (relación Si/B = 50 en el gel de síntesis) y dentro de los objetivos marcados.

**Tabla 4.2. Análisis termogravimétrico, elemental y químico de la zeolita B-ITQ-13.**

B-ITQ-13					
% pp	% C	% N	% H	% Si	% B
19.7	13.6	2.7	3.4	26.9	0.4
C/N = 5.9				Si/B = 26	
<b>Fórmula molecular de la celda unidad:</b> $[(\text{HXM}^{2+})_5 \text{F}_9] [\text{Si}_{54} \text{B}_2 \text{O}_{112}]$					

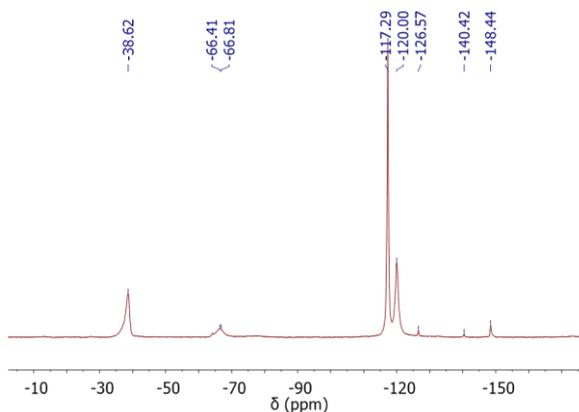
En la Figura 4.10 y en la Tabla 4.2 se muestra también la pérdida de peso (pp) de la zeolita B-ITQ-13 tras el análisis termogravimétrico, que corresponde a un valor de 19.7%. Este valor se ha calculado sin tener en cuenta la pérdida de peso mostrada a una temperatura inferior a 100 °C, que tiene lugar por la evaporación del agua presente en la zeolita. Cuando se alcanza una temperatura próxima a 500 °C, la masa de la zeolita permanece estable. La pérdida de peso detectada coincide con el porcentaje másico de C, N e H obtenido en el análisis elemental, confirmando que dicha pérdida de peso corresponde a la descomposición y eliminación del ADE.



**Figura 4.10. Análisis termogravimétrico de la zeolita B-ITQ-13.**

Por otro lado, las posiciones que ocupan los aniones fluoruro se han determinado por  $^{19}\text{F}$  MAS-RMN, Figura 4.11. La señal a una resonancia magnética de -39 ppm se asigna a aniones  $\text{F}^-$  localizados en las unidades secundarias D4R en ausencia de germanio. La señal a -66 ppm, con una intensidad menor a la anterior, indica la presencia de los mismos en cajas pequeñas que también presentan anillos de 4 tetraedros, en concreto a las  $[4^15^26^2]$ .<sup>[29]</sup> Por tanto, la mayoría de los aniones  $\text{F}^-$  que se encuentran

estabilizando la estructura zeolítica están localizados en el centro de las unidades secundarias D4R. El resto de picos detectados podrían asociarse a fluoruro que actúa de contra anión de  $H^+$  en los canales de la zeolita, formación de enlaces Si-F en forma de silicofluoruros ( $SiF_6^{2-}$ ) y/o fluoruros formando enlaces puente entre el silicio y el boro o unidos con el boro en el interior o en el exterior del cristal.<sup>[62-65]</sup>



**Figura 4.11. Espectros de  $^{19}F$  MAS-RMN de la zeolita B-ITQ-13.**

Tras caracterizar la zeolita B-ITQ-13 sintetizada, se ha eliminado el ADE del interior del sistema de canales de la zeolita mediante calcinación. Para asegurar su total eliminación, las condiciones de calcinación se han establecido de acuerdo con el resultado obtenido del análisis termogravimétrico (Figura 4.10). Por tanto, el proceso de calcinación se ha llevado a cabo en una mufla a 853 K en aire durante 3 h, tal y como se describe en el “Capítulo 3. Procedimiento experimental”. Mediante DRX de polvo se ha comprobado que la estructura de la zeolita B-ITQ-13 permanece estable tras ser calcinada (Figura 4.7).

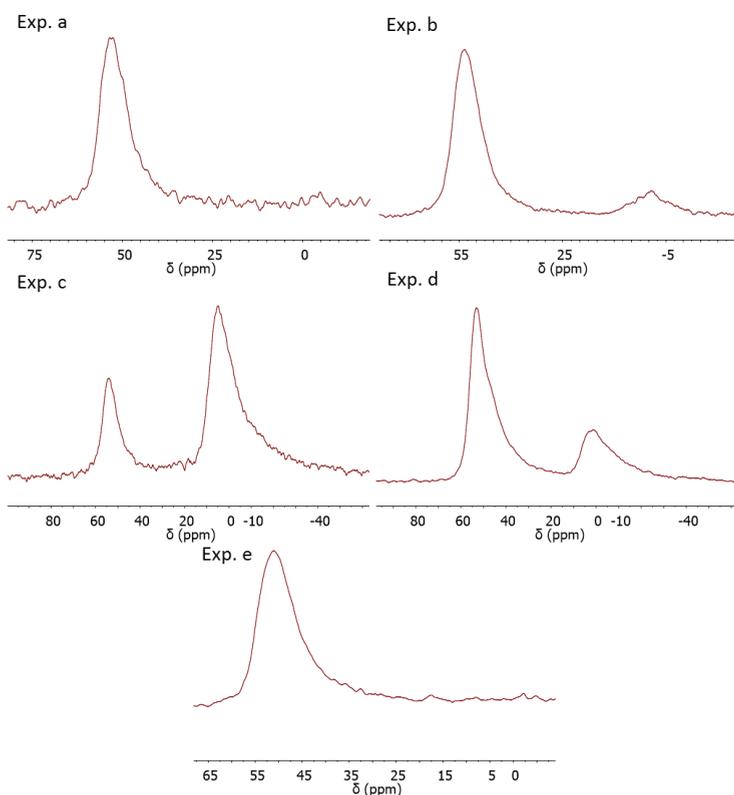
#### 4.2.3.2. Incorporación de aluminio a la zeolita B-ITQ-13, zeolita Al(B)-ITQ-13

La incorporación de aluminio en la zeolita ITQ-13 se ha realizado mediante la aplicación de un tratamiento post-síntesis de intercambio de boro por aluminio en la zeolita B-ITQ-13 calcinada. Con el fin de obtener un intercambio completo y evitar la presencia de un alto contenido de aluminio en posiciones de extra-red, se han realizado diferentes experimentos buscando las condiciones óptimas del proceso. Para ello, se ha puesto en contacto en autoclave 0.5 g de zeolita B-ITQ-13 calcinada con 4ml de diferentes disoluciones acuosas de  $Al(NO_3)_3$  al 3-8 % en peso a diferentes temperaturas, 423 y 448 K, durante 18 h sin agitación. En la Tabla 4.3 se muestra un resumen de los diferentes experimentos llevados a cabo junto con los resultados de los análisis químicos realizados por ICP. En la Figura 4.12 se muestran los espectros de  $^{27}Al$  MAS-RMN obtenidos para cada una de las muestras de zeolita Al(B)-ITQ-13,

dando a conocer si el aluminio detectado por análisis químico se encuentra realmente incorporado a la red cristalina de la zeolita.

**Tabla 4.3. Análisis químicos de la zeolita Al(B)-ITQ-13 tratadas con diferentes concentraciones de disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y diferentes temperaturas.**

Exp.	$[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$	T (K)	t (h)	Si/Al
a	8 %	423	18	66
b	5 %	423	18	44
c	8 %	448	18	12
d	5 %	448	18	14
e	3 %	448	18	73



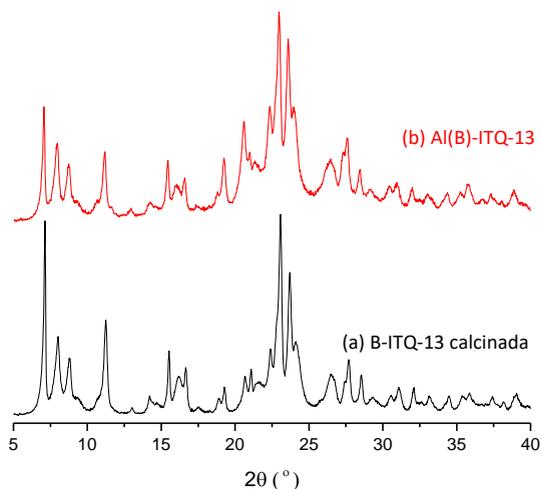
**Figura 4.12 Espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN de las diferentes zeolitas obtenidas tras el intercambio de B por Al de la Tabla 4.3.**

En todos los tratamientos realizados se ha producido un intercambio isomórfico de boro por aluminio en la red cristalina de la zeolita B-ITQ-13, tal y como muestran los resultados de los análisis químicos por ICP. No en todos ellos se ha producido un intercambio completo, ya que se partía de la zeolita B-ITQ-13 con una relación  $\text{Si/B} = 26$ . Se ha observado que, para mismas

concentraciones de disolución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , se consigue una mayor incorporación del aluminio al llevar a cabo el tratamiento a una temperatura de 448 K frente a 423 K.

Al llevar a cabo el proceso a una temperatura de 448 K, el contenido de aluminio detectado por ICP es elevado cuando se emplea una disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  al 8 y 5 %. Parte del aluminio detectado en estos dos casos se encuentra en posiciones de extra-red. Como puede apreciarse en la Figura 4.12, los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN presentan dos picos de resonancia magnética: una banda centrada a 52 ppm, que hace referencia a aluminio en coordinación tetraédrica realmente incorporado a la red cristalina de la zeolita, y otra centrada a 0 ppm, correspondiente a especies de aluminio extra-red en coordinación octaédrica.<sup>[66-68]</sup> Es decir, el empleo de una disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  del 8 % a 448 K, *exp. c*, muestra un alto contenido de especies de aluminio fuera de la estructura zeolítica. Sin embargo, con una disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  del 5% en peso a 448 K, *exp. d*, la proporción de aluminio en coordinación octaédrica no es tan significativa.

Por tanto, el intercambio de boro por aluminio en la zeolita B-ITQ-13 calcinada se ha llevado a cabo con una disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  al 5 % en peso en un autoclave en estático a 448 K durante 18 h. Con una proporción de 4 ml de disolución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  por cada 0.5 g de zeolita se consigue la máxima incorporación de aluminio en la zeolita. De esta forma, se ha sintetizado la zeolita ITQ-13 rica en aluminio, zeolita Al(B)-ITQ-13. Por DRX de polvo se ha comprobado que la estructura zeolítica permanecía estable tras el tratamiento post-síntesis realizado (Figura 4.13).



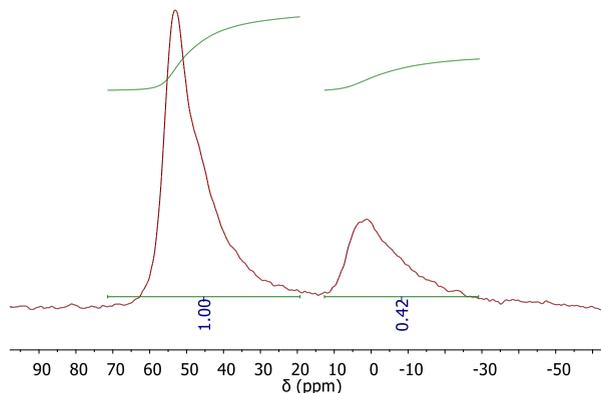
**Figura 4.13** Patrón de DRX de (a) zeolita B-ITQ-13 calcinada y (b) zeolita Al(B)-ITQ-13 tras el tratamiento de intercambio de átomos de B por átomos de Al.

A continuación, se muestra en la Tabla 4.4 el resultado del análisis químico por ICP de la zeolita Al(B)-ITQ-13 obtenida. La efectividad del proceso de intercambio llevado a cabo se comprueba al obtener una concentración de boro prácticamente insignificante, inferior al 0.1 %. La concentración de átomos de aluminio detectados resulta en una relación Si/Al igual a 14, valor muy inferior a los descritos en bibliografía para las diferentes zeolitas Al-ITQ-13.<sup>[29,42,43]</sup>

**Tabla 4.4. Análisis químico de la zeolita Al(B)-ITQ-13.**

Al(B)-ITQ-13		
% Si	% B	% Al
38.8	< 0.1	2.6
Si/B = 1664 ; Si/Al = 14		
<b>Fórmula molecular de la celda unidad: [Si<sub>52</sub> Al<sub>4</sub> O<sub>112</sub>]</b>		

La relación Si/Al en la zeolita Al(B)-ITQ-13 es inferior a la relación Si/B obtenida para la zeolita B-ITQ-13 previamente al tratamiento de intercambio realizado (Si/B = 26). Probablemente sea debido a que, además del completo intercambio de boro por aluminio, parte del aluminio se encuentra en posición de extra-red. Esto se confirma mediante <sup>27</sup>Al MAS-RMN (Figura 4.14), al detectarse un pico de resonancia magnética a 0 ppm.<sup>[66-68]</sup>



**Figura 4.14 Espectro de <sup>27</sup>Al MAS-RMN de la zeolita Al(B)-ITQ-13.**

Aunque los espectros de <sup>27</sup>Al MAS-RMN no son cuantitativos, integrando los dos picos de resonancia magnética es posible conocer de manera aproximada el porcentaje de aluminio realmente incorporado en la estructura zeolítica. Aproximadamente, el 70% del aluminio detectado por análisis químico se encuentra en coordinación tetraédrica, (pico de resonancia magnética a 52 ppm), mientras que cerca de un 30 % se encuentra en coordinación octaédrica (pico de resonancia magnética a 0 ppm).<sup>[66,67]</sup> Por tanto, la relación Si/Al real en

la estructura zeolítica de la zeolita Al(B)-ITQ-13 sintetizada es superior al valor detectado por análisis químico, alrededor de Si/Al = 20.

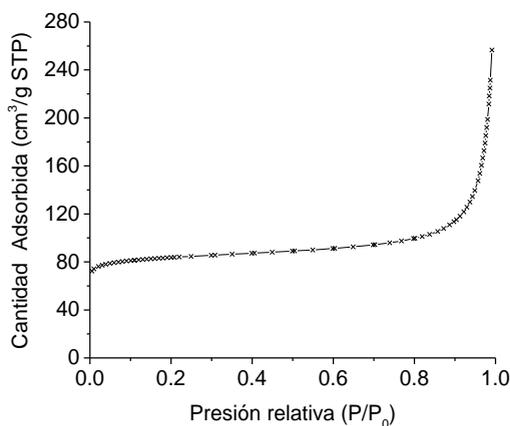
De esta forma se confirma que, mediante el procedimiento de síntesis desarrollado, es posible la obtención de la zeolita ITQ-13 rica en aluminio y en ausencia de germanio. Se ha conseguido incorporar a la estructura zeolítica un contenido en aluminio superior a las síntesis descritas previamente en literatura, incluso en aquellas sintetizadas en presencia de germanio.<sup>[29,42,43]</sup>

A continuación, se muestran las propiedades texturales y propiedades ácidas de la zeolita Al(B)-ITQ-13 sintetizada.

#### 4.2.3.3. Propiedades texturales de la zeolita Al(B)-ITQ-13

Mediante adsorción de N<sub>2</sub> se ha determinado la isoterma de fisisorción y las propiedades texturales de la zeolita Al(B)-ITQ-13.

En la isoterma de fisisorción obtenida para la zeolita Al(B)-ITQ-13, Figura 4.15, se observa una estabilización de la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbida hasta valores de presión relativa elevadas. Según la clasificación establecida por la IUPAC, se asocia con una isoterma de fisisorción de tipo I que hace referencia a materiales microporosos.<sup>[69]</sup>



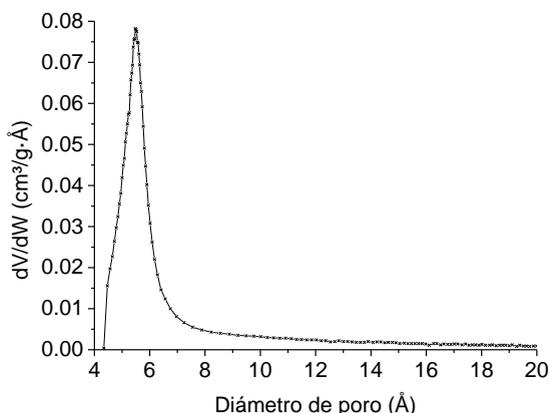
**Figura 4.15. Isotherma de fisisorción por adsorción de N<sub>2</sub> de la zeolita Al(B)-ITQ-13**

Por otro lado, los valores de área BET y área y volumen de microporo obtenidos para la zeolita Al(B)-ITQ-13, mostrados en la Tabla 4.5, son inferiores a los descritos en bibliografía para la zeolita ITQ-13 pura sílice ( $A_{\text{BET}} = 383.0 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $V_{\text{microporo}} = 0.169 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).<sup>[42,70]</sup> Esta diferencia puede ser debida a la presencia de alúmina en posiciones extra-red y que ha sido detectada previamente en el análisis de <sup>27</sup>Al MAS-RMN.

**Tabla 4.5. Propiedades texturales de la zeolita Al(B)-ITQ-13.**

Al(B)-ITQ-13	
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	269.7
Área microporo (m <sup>2</sup> /g)	233.5
Volumen microporo (cm <sup>3</sup> /g)	0.114

La distribución del tamaño de poro de la zeolita Al(B)-ITQ-13 se encuentra en torno a 5.5 Å, tamaño establecido para zeolitas de tamaño mediano. Dicho valor se ha obtenido a partir de medidas de adsorción de argón y haciendo uso del formalismo de Horvarth-Kawazoe, Figura 4.16.

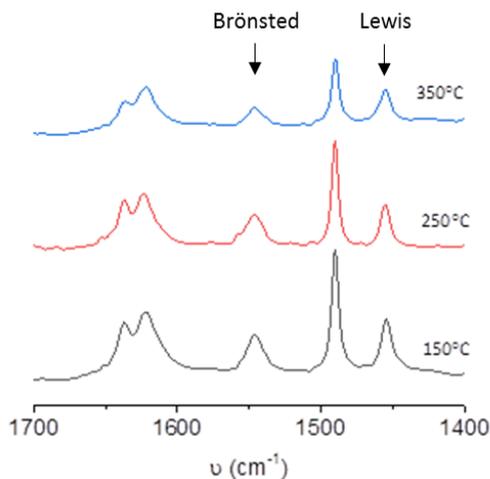


**Figura 4.16. Distribución del tamaño de poro de la zeolita Al(B)-ITQ-13.**

#### 4.2.3.4. Propiedades ácidas de la zeolita Al(B)-ITQ-13

Una vez sintetizada la zeolita Al(B)-ITQ-13, se ha estudiado su fuerza ácida mediante adsorción/desorción de piridina por espectroscopia de FTIR.

En la Figura 4.17 se muestran los espectros de IR en la región de las vibraciones características de la tensión C-C del anillo de piridina a diferentes temperaturas de desorción de la misma, correspondiendo la banda centrada a 1550 cm<sup>-1</sup> a los centros ácidos Brönsted de la zeolita y la banda centrada a 1450 cm<sup>-1</sup> a los centros ácidos Lewis.<sup>[71,72]</sup> Tanto la banda asociada a los centros ácidos Brönsted como la asociada a los centros ácidos Lewis, disminuyen ligeramente al aumentar la temperatura de desorción de piridina de 150 °C a 250 °C. Estas bandas vuelven a presentar una ligera disminución al seguir aumentando la temperatura hasta 350 °C, indicativo de una presencia significativa de centros ácidos fuertes de Brönsted y centros ácidos Lewis.



**Figura 4.17.** Espectro de IR de la zeolita Al(B)-ITQ-13 tras la desorción de piridina a 150, 250 y 350 °C.

En la Tabla 4.6 se muestra el valor de la integración de las áreas asociadas a los centros ácidos Brönsted y centros ácidos Lewis, para cada una de las temperaturas de desorción de piridina de la Figura 4.17. A partir de ellas se ha calculado la concentración de piridina sobre ambos centros ácidos a cada una de las temperaturas de desorción,<sup>[73]</sup> así como la fortaleza de los centros ácidos de Brönsted y los centros ácidos de Lewis. La fortaleza de los centros ácidos indica la capacidad de la zeolita de retener piridina. Por tanto, se calcula como la relación entre la concentración de piridina retenida a la mayor temperatura de desorción, 350 °C, con respecto a la concentración de piridina adsorbida inicialmente. Como puede observarse, la presencia de piridina en cada uno de los centros ácidos a las diferentes temperaturas de desorción es notable, dando como resultado una zeolita con un significativo carácter ácido. La fortaleza ácida de los centros ácidos de Brönsted es de  $C(B)_{350}/C(B)_{150} = 0.46$ .

**Tabla 4.6. Propiedades ácidas de la zeolita Al(B)-ITQ-13.**

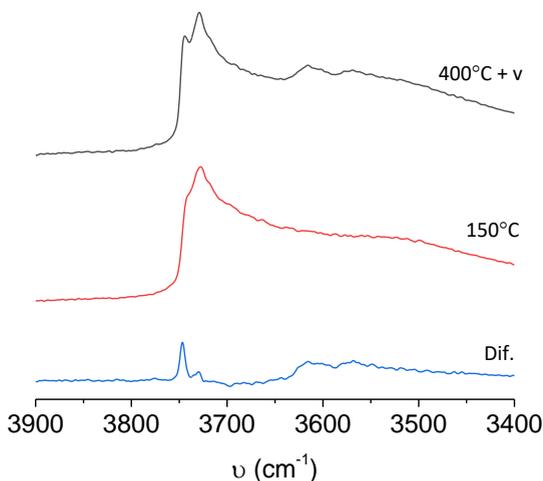
Al(B)-ITQ-13				
	Área Brönsted	Área Lewis	C(B) (μmol py/g)	C(L) (μmol py/g)
350 °C	0.655	0.865	44	44
250 °C	1.178	0.980	79	49
150 °C	1.431	1.455	96	73

$$C(B)_{350}/C(B)_{150} = 0.46$$

$$C(L)_{350}/C(L)_{150} = 0.59$$

Por espectroscopia de FTIR también se han determinado los tipos de especie OH presentes en la zeolita tras evacuar la misma a 400 °C y tras adsorber piridina

y desorberla a 150 °C. Los resultados de los espectros de IR obtenidos en la región de las vibraciones características de los grupos OH se muestra en la Figura 4.18.



**Figura 4.18** Espectro de IR de la zeolita Al(B)-ITQ-13 tras evacuar la muestra a 400 °C, tras desorber piridina en la zeolita a 150 °C y la resta entre ambas.

En la región comprendida entre 3745 y 3700  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda correspondiente a grupos OH terminales debido a defectos estructurales, por tanto, se tratan de especies OH por la presencia de grupos silanoles externos (Si-OH).<sup>[74,75]</sup> Estas especies OH presentan un carácter ácido débil, de hecho, los espectros de IR muestran que la piridina no queda retenida en la zeolita tras el proceso de desorción, permaneciendo dicha banda en el espectro a 150 °C.

En el espectro de IR obtenido tras evacuar la zeolita Al(B)-ITQ-13 a 400 °C se observan también bandas entre 3650 y 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas se relacionan con la presencia de aluminio en la red cristalina debido a la formación de grupos hidroxilo puente Si-OH-Al, asociadas a la presencia de centros ácidos de Brønsted y que presentan un carácter ácido fuerte.<sup>[14,76]</sup> De hecho, dichas bandas no permanecen en el espectro tras adsorber y desorber piridina a 150°C, indicativo de que la piridina queda retenida y, por tanto, del fuerte carácter ácido de estas especies OH. La presencia de dos bandas en esta región probablemente se deba a que existe aluminio localizado en distintos canales o cristalográficamente no equivalentes.

En definitiva, se puede concluir que la zeolita Al(B)-ITQ-13 sintetizada rica en aluminio y en ausencia de germanio, resulta en una zeolita con un carácter ácido fuerte y que puede ser empleada como catalizador ácido en aplicaciones catalíticas. Debido a su carácter ácido y a su peculiar sistema de poros, la zeolita Al(B)-ITQ-13 presenta excelentes propiedades catalíticas para la producción de

propileno en FCC, así como para la desproporción de tolueno, alquilación de aromáticos e isomerización de alquilaromáticos.<sup>[70,77-80]</sup>

#### 4.2.4. COMPARACIÓN DE LA ZEOLITA Al(B)-ITQ-13 SINTETIZADA CON LAS DESCRITAS EN BIBLIOGRAFÍA

Las propiedades químicas y catalíticas de la zeolita Al(B)-ITQ-13 sintetizada en la presente tesis doctoral se han comparado con las propiedades que presentan las diferentes zeolitas Al-ITQ-13 descritas en bibliografía.<sup>[29,42,43]</sup>

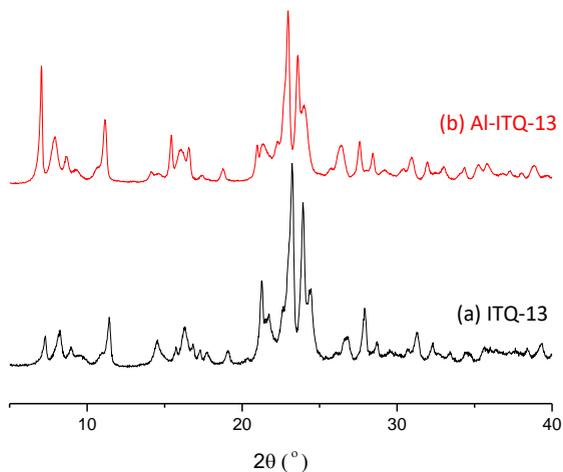
Debido a que el trabajo presentado por Corma et al. no describe con exactitud las propiedades de la zeolita Al-ITQ-13 resultante, previamente al estudio comparativo se ha reproducido dicha síntesis con el objetivo de tener la mayor información posible y realizar una buena comparativa de los materiales. Los trabajos descritos por Castañeda et al. y Zeng et al. sí que presentan una caracterización completa de las zeolitas Al-ITQ-13 sintetizadas.<sup>[42,43]</sup>

##### 4.2.4.1. Caracterización de la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada por Corma et al.

La zeolita Al-ITQ-13 se ha sintetizado siguiendo el procedimiento de síntesis descrito en bibliografía por Corma et al.<sup>[29]</sup> y se ha caracterizado completamente. El objetivo ha sido conocer con exactitud la cantidad de aluminio incorporada en la estructura de la zeolita ITQ-13, así como sus propiedades catalíticas.

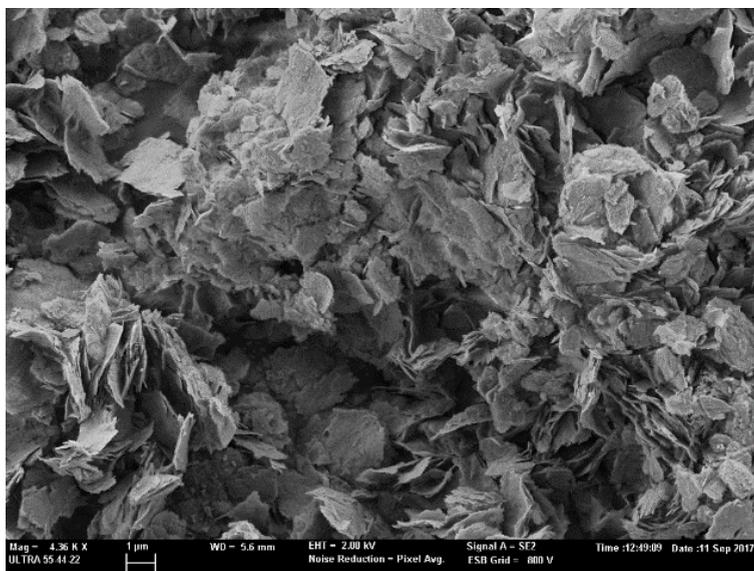
Siguiendo el procedimiento experimental tal y como está descrito,<sup>[29]</sup> la síntesis de la zeolita Al-ITQ-13 se ha obtenido incorporando, en primer lugar, boro a su estructura por síntesis directa. Para ello, se ha adicionado ácido bórico con una relación Si/B = 50 en el gel de síntesis y se ha llevado a cabo la síntesis hidrotermal a 448 K. Tras la calcinación de la zeolita B-ITQ-13 resultante, los átomos de boro se han intercambiado por átomos de aluminio empleando una disolución acuosa de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> al 8 % a 408 K en un autoclave.<sup>[29]</sup> Debido a que dicho procedimiento está ya descrito, únicamente se van a mostrar con detalle los resultados de caracterización de la zeolita Al-ITQ-13 final.

La cristalinidad y pureza de la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada se ha comprobado mediante DRX de polvo y por microscopía electrónica de barrido (FESEM). En la Figura 4.19 se muestra la perfecta concordancia del patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-13 con el patrón de DRX de la zeolita sintetizada.



**Figura 4.19** Patrones de DRX (a) característico de la zeolita ITQ-13 y (b) de la zeolita Al-ITQ-13 siguiendo el procedimiento de síntesis descrito por Corma et al.<sup>[29]</sup>

En las imágenes de microscopía de barrido (FESEM), Figura 4.20, se muestra la presencia de agregados en forma de láminas con un tamaño longitudinal alrededor de 2  $\mu\text{m}$ . Se observa la ausencia de impurezas y una homogeneidad con respecto a la geometría y tamaño de cristal obtenido.



**Figura 4.20.** Imágenes FESEM de los cristales de la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada siguiendo el procedimiento de síntesis descrito por Corma et al.<sup>[29]</sup>

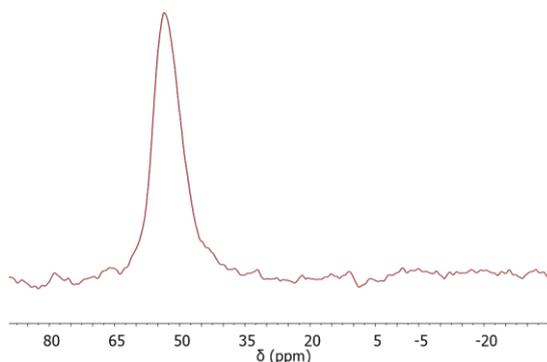
La composición química se ha analizado mediante análisis químico por ICP. Tras la síntesis hidrotérmica de la zeolita B-ITQ-13 y posterior aplicación del

tratamiento de intercambio de boro por aluminio, en la Tabla 4.7 se muestra que la relación Si/Al obtenida es de 68. El intercambio de boro por aluminio ha sido completo ya que se ha detectado una presencia de boro inferior al 0.1 %.

**Tabla 4.7. Análisis químico de la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada siguiendo el procedimiento de síntesis descrito por Corma et al.<sup>[29]</sup>**

Al-ITQ-13 siguiendo el procedimiento de síntesis descrito por Corma et al. <sup>[29]</sup>		
% Si	% B	% Al
42.1	< 0.1	1.5
$Si/B = \infty$ ; $Si/Al = 68$		
<b>Fórmula molecular de la celda unidad:</b> $[Si_{55} Al_1 O_{112}]$		

El espectro de  $^{27}Al$  MAS-RMN confirma que los átomos de aluminio se encuentran incorporados en la red cristalina de la zeolita. En la Figura 4.21 se observa una única señal de resonancia magnética a  $\delta = 52$  ppm.



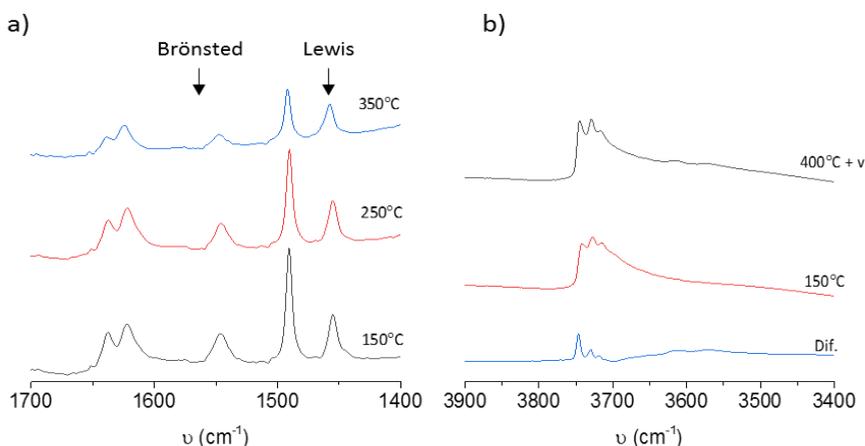
**Figura 4.21 Espectro de  $^{27}Al$  MAS-RMN de la zeolita Al-ITQ-13 siguiendo el procedimiento de síntesis descrito por Corma et al.<sup>[29]</sup>**

La fuerza ácida de la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada siguiendo el procedimiento de síntesis descrito por Corma et al.<sup>[29]</sup> se ha analizado por adsorción/desorción de piridina mediante espectroscopia de FTIR.

En la Figura 4.22 se muestran los espectros de IR en la región de las vibraciones características de la tensión C-C del anillo de piridina a diferentes temperaturas de desorción de la misma y en la región de las vibraciones características de los grupos OH tras evacuar la zeolita a 400 °C y tras adsorber piridina y desorberla a 150 °C.

En la Figura 4.22 a) se observa como tanto la intensidad de la banda asociada a los centros ácidos Brönsted (banda a  $1550\text{ cm}^{-1}$ ) como la asociada a los centros ácidos Lewis (banda a  $1450\text{ cm}^{-1}$ ) disminuyen a la temperatura de desorción de

250 °C con respecto a la obtenida a 150 °C, y vuelve a disminuir de manera más significativa a 350°C. Esta disminución es más acusada en las bandas asociadas a los centros ácidos de Brönsted. Que la piridina no quede retenida al ir aumentando la temperatura de desorción es indicativo de una pequeña presencia de centros ácidos o una leve fortaleza ácida de los mismos. Además, en la Figura 4.22 b) no se observa ninguna banda entre las regiones 3650 y 3500 $\text{cm}^{-1}$ , asociadas a la presencia de centros ácidos fuertes de Brönsted por la formación de grupos hidroxilo puente Si-OH-Al.<sup>[14,81]</sup> Únicamente se observan bandas en la región entre 3745 y 3700  $\text{cm}^{-1}$ , característicos de grupos OH terminales con un carácter ácido débil debidos a defectos estructurales.<sup>[74,75]</sup>



**Figura 4.22. Espectros de IR de la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada siguiendo el procedimiento de síntesis descrito por Corma et al.<sup>[29]</sup> (a) en la región de las vibraciones características de la tensión C-C del anillo de piridina y (b) en la región de las vibraciones características de los grupos OH.**

El cálculo de las concentraciones de piridina sobre los centros ácidos Brönsted y centros ácidos Lewis a las diferentes temperaturas de desorción se presentan en la Tabla 4.8.<sup>[73]</sup> En esta misma tabla, se da información sobre la fortaleza de ambos centros ácidos. Como puede observarse, se obtiene una mayor fortaleza ácida de los centros ácidos de Lewis ( $C(L)_{350}/C(L)_{150} = 0.75$ ) frente a los centros ácidos de Brönsted ( $C(B)_{350}/C(B)_{150} = 0.35$ ).

Tras la caracterización completa de la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada siguiendo el procedimiento desarrollado por Corma et al., es posible realizar una buena comparación de todas las zeolitas Al-ITQ-13 descritas en bibliografía con la zeolita Al(B)-ITQ-13 sintetizada en la presente tesis doctoral.

**Tabla 4.8. Propiedades ácidas de la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada siguiendo el procedimiento de síntesis descrito por Corma et al. [29]**

Al-ITQ-13 siguiendo el procedimiento de síntesis descrito por Corma et al. [29]				
	Área Brönsted	Área Lewis	C(B) (μmol py/g)	C(L) (μmol py/g)
<b>350 °C</b>	0.239	0.540	18	30
<b>250 °C</b>	0.612	0.663	45	37
<b>150 °C</b>	0.678	0.717	50	40

$$C(B)_{350}/C(B)_{150} = 0.35$$

$$C(L)_{350}/C(L)_{150} = 0.75$$

#### 4.2.4.2. Comparación de la composición estructural

A continuación, se muestran las relaciones molares (Si+Ge)/Al y Si/Ge de la zeolita Al(B)-ITQ-13 sintetizada en la presente tesis doctoral, de la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada siguiendo el procedimiento de síntesis descrito por Corma et al. [29] y de las zeolitas Al-ITQ-13 descritas en bibliografía por Castañeda et al. [42] y Zeng et al. [43].

**Tabla 4.9. Relaciones molares de las diferentes zeolitas Al-ITQ-13.**

	(Si+Ge)/Al	Si/Ge
<b>Al(B)-ITQ-13</b>	> 14	∞
<b>Al-ITQ-13 Corma et al. [29]</b>	68	∞
<b>Ge-Al-ITQ-13 Castañeda et al. [42]</b>	> 50	10
<b>Ge-Al-ITQ-13 Zeng et al. [43]</b>	50	22

La zeolita Al-ITQ-13 sintetizada en la presente tesis doctoral por un procedimiento de síntesis diferente a los descritos en bibliografía es la que presenta un mayor contenido en aluminio. Mediante esta vía de síntesis, se obtiene una zeolita con una relación Si/Al de 14, encontrándose alrededor de un 70 % de dicho aluminio en coordinación tetraédrica con la red cristalina de la zeolita. La incorporación de aluminio obtenida en la zeolita Al(B)-ITQ-13 es más del doble del aluminio incorporado en la zeolita ITQ-13 mediante las vías de síntesis descritas en bibliografía. [29,42,43] Además, la síntesis de las zeolitas Al-ITQ-13 descritas en bibliografía por Castañeda et al. y Zeng et al. requerían la presencia de germanio. En este caso, se ha sintetizado la zeolita Al(B)-ITQ-13 en ausencia de germanio, lo que reduce sus gastos de síntesis y evita problemas de inestabilidad y de reducción de acidez del material final.

Tanto con el método de síntesis desarrollado como con el llevado a cabo por Corma et al. se consigue la obtención de la zeolita Al-ITQ-13 evitando el empleo de germanio. Para ello, en ambos procesos se sintetiza en primer lugar la zeolita

ITQ-13 en su forma borosilicato y, posteriormente, se aplica un tratamiento de intercambio de átomos de boro por átomos de aluminio. La diferencia principal de ambos procesos ha sido la optimización de las condiciones de síntesis, con el fin de alcanzar una elevada incorporación de boro a la estructura zeolítica durante la síntesis hidrotérmal.

#### 4.2.4.3. Comparación de las propiedades ácidas

En la Tabla 4.10 se muestran las propiedades ácidas de las cuatro zeolitas Al-ITQ-13 comparadas en la tabla anterior, Tabla 4.9. Dichas propiedades se han calculado a partir de medidas realizadas por espectroscopia de FTIR empleando piridina como molécula sonda.

**Tabla 4.10. Propiedades ácidas de las diferentes zeolitas Al-ITQ-13**

		Al(B)-ITQ-13	Al-ITQ-13 Corma et al. [29]	Al-ITQ-13 Castañeda et al. [42]
<b>C(B)</b> ( $\mu\text{mol py/g}$ )	150 °C	96	50	63
	250 °C	79	45	55
	350 °C	44	18	28
<b>C(L)</b> ( $\mu\text{mol py/g}$ )	150 °C	73	40	48
	250 °C	49	37	32
	350 °C	44	30	27
<b>C(B)<sub>350</sub>/C(B)<sub>150</sub></b>		0.46	0.35	0.44
<b>C(L)<sub>350</sub>/C(L)<sub>150</sub></b>		0.59	0.75	0.56

		Al-ITQ-13 Zeng et al. [43]
<b>C(B)</b> ( $\mu\text{mol py/g}$ )	150 °C	55
	300 °C	37
<b>C(L)</b> ( $\mu\text{mol py/g}$ )	150 °C	64
	300 °C	18
<b>C(B)<sub>350</sub>/C(B)<sub>150</sub></b>		0.7
<b>C(L)<sub>350</sub>/C(L)<sub>150</sub></b>		0.3

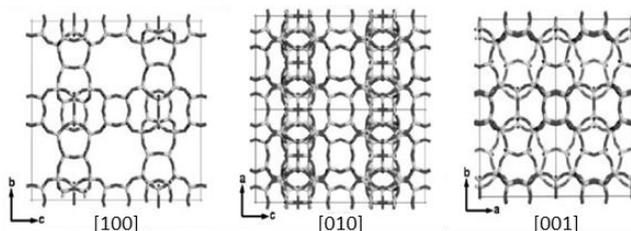
Como puede observarse, la zeolita Al(B)-ITQ-13 es la que presenta una mayor concentración de piridina adsorbida y retenida, tanto en los centros ácidos Brönsted como en los centros ácidos Lewis. Dicha zeolita es la que presenta también mayor fortaleza ácida de Brönsted, relación  $C(B)_{350}/C(B)_{150}$ . En este último caso, la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada por Zeng et al. no puede compararse, ya que las medidas de desorción se realizaron hasta alcanzar una temperatura de 300 °C y no de 350 °C, como para el resto de zeolitas comparadas.

### 4.3. DESCRIPCIÓN, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA AI-ITQ-34 (ITR)

#### 4.3.1. INTRODUCCIÓN

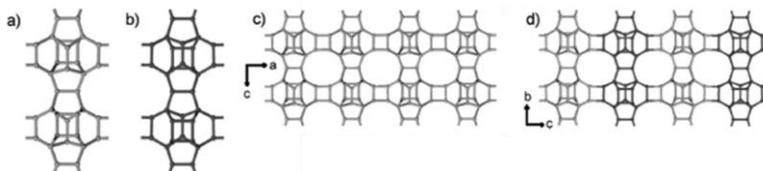
##### 4.3.1.1. Descripción de la zeolita ITQ-34 (ITR)

La zeolita ITQ-34 (ITR) es considerada el polimorfo B de la zeolita ITQ-13 (ITH), por lo que su estructura también puede describirse como un apilamiento de láminas zeolíticas conectadas formando dobles anillos de 4 tetraedros (D4R). La zeolita ITQ-34 presenta un sistema de canales tridireccional con tres canales entrecruzados de tamaño de poro medio, Figura 4.23.<sup>[30,41]</sup>



**Figura 4.23.** Vista de la estructura zeolítica de la zeolita ITQ-34 a lo largo de los tres ejes cristalográficos.

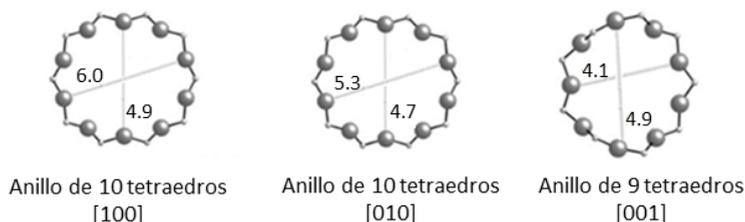
En este caso, la secuencia del apilamiento es ABABAB..., donde B corresponde a la lámina A tras aplicarle una rotación de 180° alrededor del eje cristalográfico *b* y una traslación de ½ a lo largo del eje *c*, descripción más detallada en la Figura 4.24.



**Figura 4.24.** Láminas de construcción en las estructuras zeolíticas de la familia ITQ-13/ITQ-34: (a) lámina básica de la zeolita ITQ-13 (lámina A) a lo largo del eje [010]; (b) misma lámina tras aplicarle la rotación y traslación (lámina B); (c) secuencia de apilamiento AAA... en la zeolita ITQ-13; (d) secuencia de apilamiento ABABAB... en la zeolita ITQ-34.

A lo largo del eje cristalográfico *a*, la zeolita ITQ-34 presenta canales rectos formados por anillos de 10 tetraedros con tamaño de poro 6.0 x 4.9 Å. Otro canal constituido por anillos circulares de 10 miembros se encuentra situado en el plano *ab*, con aperturas de poro de 5.3 x 4.7 Å. Finalmente, paralelamente al eje

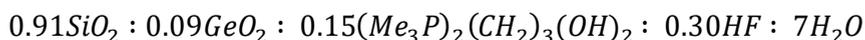
c se extienden de forma alternada canales de 9 anillos con aperturas de 4.9 x 4.1Å, Figura 4.25.<sup>[30,41]</sup>



**Figura 4.25. Tamaño y apertura de poro de cada uno de los canales que forman la estructura zeolítica de la zeolita ITQ-34.**

#### 4.3.1.2. Síntesis de la zeolita ITQ-34 (ITR) descrita en bibliografía

Empleando ADEs con fosfonio, en concreto dihidróxido de propano-1,3-bis(trimetilfosfonio)  $((Me_3P)_2(CH_2)_3(OH)_2)$ , Corma et al. sintetizaron la zeolita ITQ-34 (ITR) en medio fluoruro con las siguientes relaciones molares en el gel de síntesis:<sup>[30]</sup>



La síntesis se llevó a cabo en autoclaves con agitación a 448 K durante 6 días.

El reemplazo isomórfico de los átomos de silicio por átomos de germanio se encuentra preferentemente en las unidades D4R. Al intentar sintetizar la zeolita ITQ-34 pura sílice, es decir, en ausencia de germanio, se obtenía con mezclas de otras fases. Por otro lado, no está descrita en bibliografía la cristalización de la zeolita ITQ-34 en forma borosilicato o aluminosilicato.

#### 4.3.2. PLANTEAMIENTO

La estructura de la zeolita ITQ-34 presenta propiedades físicas que pueden resultar en un catalizador muy selectivo en procesos de FCC. Con el objetivo de que presente propiedades ácidas y pueda actuar como catalizador ácido selectivo, se ha considerado de interés la introducción de aluminio y la reducción del contenido en germanio en su red cristalina.

La síntesis de la zeolita ITQ-34 con aluminio, un bajo contenido en germanio y un fuerte carácter ácido se ve dificultada principalmente por dos razones. Por un lado, la presencia de germanio en el gel de síntesis favorece altamente la cristalización de las estructuras secundarias D4R que forman su red cristalina.<sup>[45,46]</sup> Por otro, para la síntesis de la zeolita ITQ-34 se emplea dihidróxido de propano-1,3-bis(trimetilfosfonio) como ADE. Como se ha comentado en el “Capítulo 1. Introducción”, tras el proceso de calcinación de zeolitas sintetizadas con moléculas fosfonio como ADE, se forman especies

fosfatadas. Estas especies  $PO_x$  permanecen depositadas en el interior de la zeolita reduciendo su capacidad de adsorción e interaccionando con los átomos de aluminio. Estos compuestos fosfatados son difíciles de eliminar y el proceso de lavado para su eliminación puede provocar la desaluminación parcial de la zeolita.<sup>[27,82-85]</sup>

La síntesis de la zeolita ITQ-34 con aluminio se ha llevado a cabo mediante dos vías de síntesis diferentes: por síntesis directa por adición de alúmina en el gel de síntesis, zeolita denominada Al-ITQ-34, y mediante la síntesis en primer lugar de la zeolita B-ITQ-34 y posterior empleo de tratamientos post-síntesis de intercambio de boro por aluminio, a la cual se hace referencia como zeolita Al(B)-ITQ-34. El objetivo es sintetizar la zeolita ITQ-34 con una relación Si/Al entre 15 y 30, así como reducir lo máximo posible su contenido en germanio. Además, se ha buscado eliminar por completo los compuestos  $PO_x$  formados durante el proceso de calcinación con la mínima desaluminización posible.

#### 4.3.3. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Al-ITQ-34 POR ADICIÓN DIRECTA

La síntesis de la zeolita ITQ-34 con aluminio se ha estudiado por adición directa de alúmina en el gel de síntesis, zeolita Al-ITQ-34. De esta forma, sería posible conseguir la introducción de aluminio en la red cristalina de la zeolita ITQ-34 de forma rápida y mediante un método de síntesis sencillo.

##### 4.3.3.1. Síntesis de la zeolita Al-ITQ-34

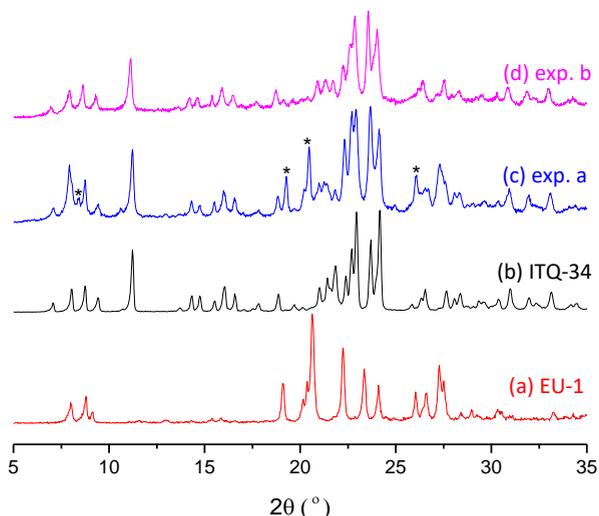
Este estudio se inició adicionando una pequeña cantidad de alúmina a un gel de síntesis con las mismas relaciones que las descritas para la síntesis de la zeolita ITQ-34 como germanosilicato ( $0.91SiO_2:0.09GeO_2:0.15Ade(OH)_2:0.03HF:7H_2O$ ). La cantidad de alúmina adicionada corresponde a una relación  $(Si+Ge)/Al = 50$ , con el fin de comprobar si es posible la incorporación de aluminio en la zeolita ITQ-34 por síntesis directa. Para favorecer la cristalización de la zeolita deseada, se añadió también un 5 % de zeolita ITQ-34 como siembra del total de masa de  $SiO_2$  presente en el gel de síntesis. De dicha síntesis (*exp. a* de la Tabla 4.11) se obtuvo la cristalización incompleta de la zeolita ITQ-34 junto con impurezas. Por la posición de los picos no correspondientes a la zeolita ITQ-34 y por las condiciones de síntesis con las que se está trabajando, las impurezas se han asociado a la zeolita EU-1, Figura 4.26.

A partir de este resultado, se han ido modificando algunas de las condiciones de síntesis. En la Tabla 4.11 se muestra un resumen de las síntesis más representativas llevadas a cabo. En todos los experimentos realizados se ha mantenido una relación  $Ade/(Si+Ge) = 0.15$  y una relación  $F/(Si+Ge) = 0.3$ . En la Figura 4.26 se muestran los patrones de DRX de los experimentos más

representativos junto con los patrones de DRX característicos de la zeolita ITQ-34 y de la zeolita EU-1.

**Tabla 4.11. Resumen de los experimentos llevados a cabo durante el estudio de las condiciones de cristalización de la zeolita Al-ITQ-34 por síntesis directa, Al-ITQ-34.**

Exp.	(Si+Ge)/Al	Si/Ge	H <sub>2</sub> O/(Si+Ge)	Siembra	Fase
a	50	10	7	5%	ITQ-34 + impurezas
b	50	10	3	5%	ITQ-34
c	50	10	3	0%	ITQ-34 + amorfo
d	25	10	3	5%	ITQ-34 + impurezas



**Figura 4.26 Patrones de DRX característicos de las zeolitas (a) EU-1 y (b) ITQ-34 y los obtenidos tras las síntesis realizadas con las condiciones de síntesis de (c) Exp. a y (d) Exp. b. Las señales marcadas (\*) hacen referencia a señales características de la zeolita EU-1 que no se solapan con ningún pico característico de la zeolita ITQ-34.**

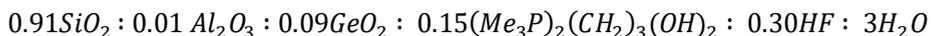
De la misma forma que durante la síntesis de la zeolita B-ITQ-13 descrita anteriormente, la disminución del contenido en agua resulta en una disminución del contenido en impurezas. La cristalización completa y sin impurezas de la zeolita Al-ITQ-34 se alcanzó al disminuir la concentración del gel de síntesis hasta una relación H<sub>2</sub>O/(Si+Ge) igual a 3, *exp. b* de la Tabla 4.11. Dicha síntesis se llevó a cabo a 448 K en dinámico durante 3 días. Un proceso de cristalización más largo lleva a la formación de impurezas y/o fases densas.

Eliminando la adición de zeolita ITQ-34 como siembra no fue posible la cristalización de la zeolita Al-ITQ-34 en ausencia de fase amorfa, *exp. c*. Alargando el tiempo de cristalización se consigue eliminar la fase amorfa por la formación de impurezas y/o fases densas.

Se probó también a aumentar el contenido en aluminio presente en gel de síntesis. De este experimento, *exp. d*, realizado con una relación (Si+Ge)/Al = 25, se obtuvo la cristalización de la zeolita ITQ-34 junto con las impurezas detectadas anteriormente, independientemente del resto de condiciones de síntesis.

Cabe destacar que también se estudió como afectaba reducir el contenido en germanio e incluso eliminarlo. Los resultados mostraron una incompleta cristalización de la zeolita ITQ-34 al disminuir el contenido en germanio y la formación de fases densas y/o clatrasiles, concretamente octadecasil, al eliminarlo o reducir mucho su contenido.

En definitiva, la síntesis de la zeolita Al-ITQ-34 por adición directa de alúmina se ha alcanzado siguiendo las siguientes relaciones molares en el gel de síntesis:



donde  $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CH}_2)_3(\text{OH})_2$  hace referencia al compuesto orgánico dihidróxido de propano-1,3-bis(trimetilfosfonio) empleado como ADE. Se ha adicionado además zeolita ITQ-34 pura como siembra en una cantidad igual al 5 % en masa del contenido de  $\text{SiO}_2$  presente en el gel de síntesis. La síntesis hidrotermal se ha llevado a cabo en autoclave a 448 K en dinámico durante 3 días.

La cristalinidad y pureza de la zeolita Al-ITQ-34 tras el proceso de síntesis hidrotermal se ha comprobado por DRX de polvo. En la Figura 4.27 se muestra la concordancia del patrón de DRX de polvo de la zeolita Al-ITQ-34 sintetizada con el patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-34.

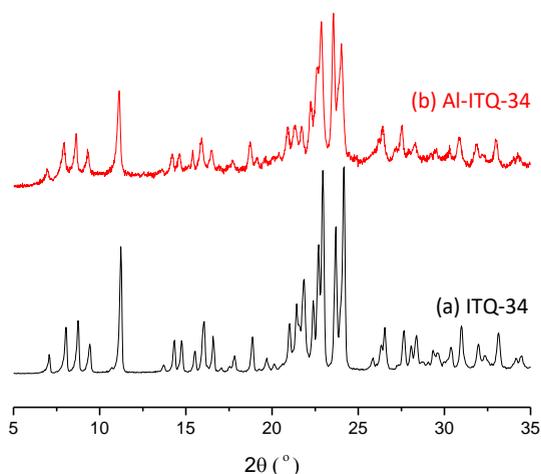


Figura 4.27 Patrón de DRX (a) característico de la zeolita ITQ-34 y (b) de la zeolita Al-ITQ-34 sintetizada.

En las imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido (FESEM), Figura 4.28, se comprueba la ausencia de sílice amorfa y de cristales con morfologías diferente a los agregados en forma de láminas apiladas rectangulares. El tamaño de cristal observado no es totalmente homogéneo, apreciándose láminas apiladas más grandes, con una longitud alrededor de  $1\mu\text{m}$ , y láminas apiladas de menor tamaño, próximos a  $0.2\mu\text{m}$ .

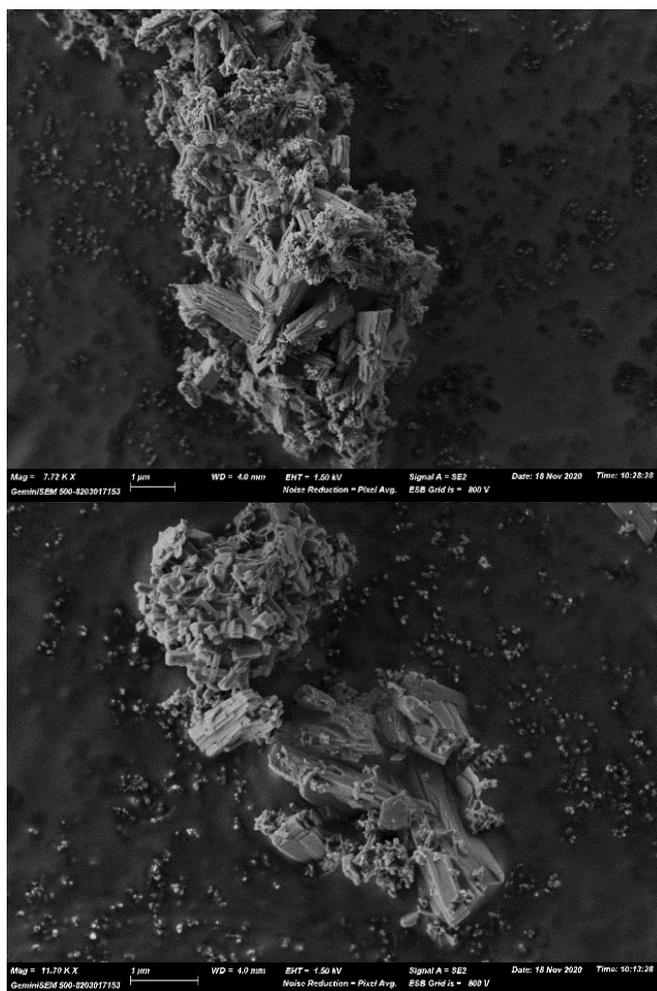
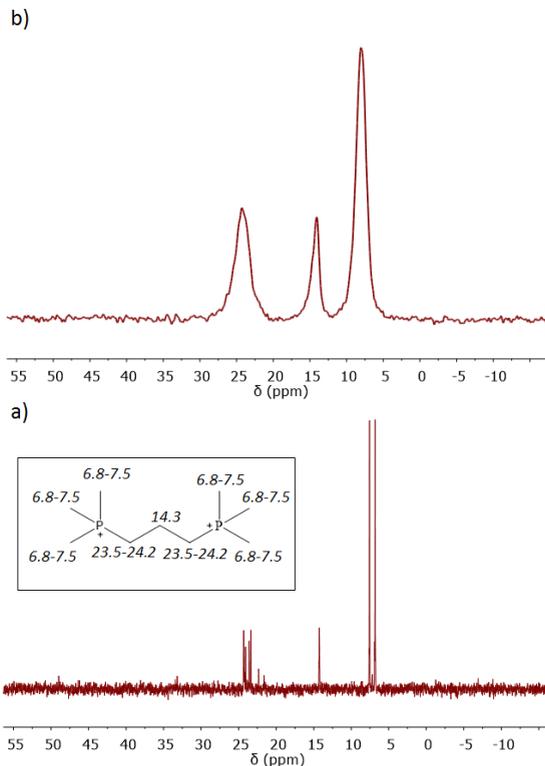


Figura 4.28. Imágenes FESEM de los cristales de la zeolita Al-ITQ-34.

Confirmada la total cristalización y pureza de la zeolita Al-ITQ-34 se ha procedido a su caracterización.

En primer lugar, se ha estudiado la estabilidad del ADE en el interior de la zeolita Al-ITQ-34. En la Figura 4.29 se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  de la zeolita Al-ITQ-34,  $^{13}\text{C}$  MAS-RMN, y el del ADE, dihidróxido de propano-1,3-bis(trimetilfosfonio), en agua deuterada. La

concordancia de ambos espectros muestra que el ADE no se ha descompuesto durante el proceso de cristalización.



**Figura 4.29. Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN de (a) dihidróxido de propano-1,3-bis(trimetilfosfonio) en agua deuterada y (b) de la zeolita Al-ITQ-34.**

La permanencia del ADE en el interior de la zeolita Al-ITQ-34 durante la síntesis hidrotérmica también se ha comprobado mediante análisis elemental y análisis químico. Dado que el compuesto orgánico empleado se trata de un fosfonio, las fracciones másicas de carbono e hidrógeno se han determinado por análisis elemental y la de fósforo por análisis químico. Los resultados muestran una relación  $\text{C/P} = 4$  (Tabla 4.12), lo que confirma la estabilidad de la molécula dihidróxido de propano-1,3-bis(trimetilfosfonio) ( $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{P}_2(\text{OH})_2$ ).

**Tabla 4.12. Análisis termogravimétrico, elemental y químico de la zeolita Al-ITQ-34.**

Al-ITQ-34 tras la síntesis hidrotérmica						
% pp	% C	% H	% P	% Si	% Ge	% Al
13.8	7.4	2.0	4.7	30.6	6.7	0.6
C/P = 4.0				Si/Ge = 12 ; (Si+Ge)/Al = 49		
<b>Fórmula molecular de la celda unidad:</b>						
((Me <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>7</sub> F <sub>12</sub>  [Si <sub>101</sub> Ge <sub>9</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>224</sub> ]						

Del análisis químico por ICP también se ha conocido que la relación (Si+Ge)/Al obtenida es de 49, lo que indica la posibilidad de incorporar átomos de aluminio a la estructura de la zeolita ITQ-34. Además, la cantidad de aluminio incorporada a la zeolita coincide con la cantidad adicionada en el gel de síntesis. El contenido en germanio corresponde a una relación Si/Ge = 12.

De los resultados mostrados en la Tabla 4.12 se conoce la cantidad de ADE en el interior de la zeolita Al-ITQ-34 tras su cristalización. Cada molécula de ADE aporta dos cargas positivas, ya que se encuentra como  $((\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CH}_2)_3)^{2+}$  en el interior de las cavidades y canales de la zeolita. Cada una de estas cargas es compensada por las cargas negativas aportadas por los aniones  $\text{F}^-$  y por la incorporación de aluminio en la red zeolítica. En ausencia de aniones fluoruro, toda la carga positiva del ADE sería compensada por los átomos de aluminio presentes en la estructura de la zeolita, que correspondería a una incorporación máxima de aluminio resultante en una relación (Si+Ge)/Al = 7.

Mediante análisis termogravimétrico se observa una pérdida de peso (pp) del 13.8 %. Esta pérdida de peso tiene lugar de forma escalonada hasta alcanzar una temperatura alrededor de 700 °C, a partir de la cual el peso de la muestra empieza a permanecer estable, Figura 4.30. La pérdida de peso que tiene lugar a una temperatura inferior a 100 °C hace referencia a la eliminación de agua retenida en la zeolita y, por tanto, no se ha tenido en cuenta. Por otro lado, la pérdida de peso obtenida por análisis termogravimétrico es inferior a la suma del porcentaje correspondiente al C, H y P obtenidos por análisis elemental y análisis químico. Este hecho puede ser debido a la formación de especies  $\text{PO}_x$  por descomposición del ADE al calentar la zeolita hasta temperaturas elevadas en flujo de aire, las cuales quedan retenidas en el interior de las cavidades y canales de la zeolita.

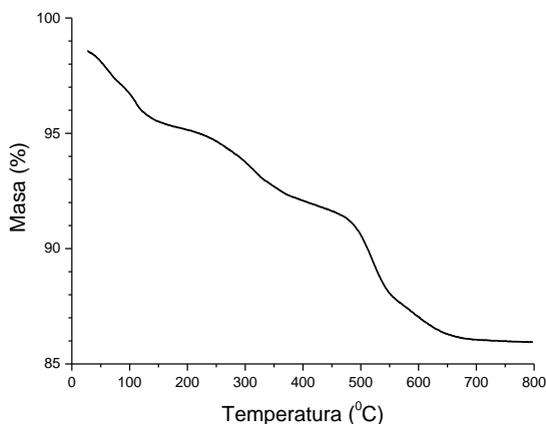


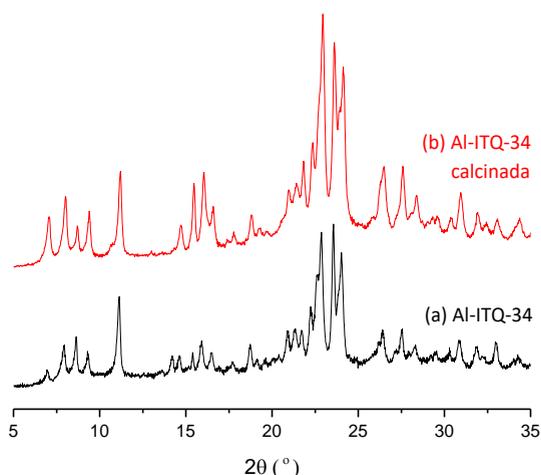
Figura 4.30. Análisis termogravimétrico de la zeolita Al-ITQ-34.

#### 4.3.3.2. Calcinación de la zeolita Al-ITQ-34

La zeolita Al-ITQ-34 se ha calcinado para obtener la zeolita en forma microporosa. El proceso de calcinación se ha llevado a cabo en un crisol de alúmina en el interior de una mufla a 853 K en aire durante 3 h, siguiendo el perfil de temperaturas mostrado en el “Capítulo 3. Procedimiento experimental”.

Como se ha comentado con anterioridad, durante el proceso de calcinación puede tener lugar la descomposición del ADE dando lugar a la formación de especies  $PO_x$ , los cuales pueden reducir las propiedades ácidas y de adsorción de la zeolita. Por ello, la zeolita Al-ITQ-34 calcinada se ha caracterizado completamente.

En primer lugar, se ha estudiado por DRX de polvo la estabilidad de la estructura de la zeolita Al-ITQ-34 tras el proceso de calcinación, comprobando que no tiene lugar la amorfización de la misma (Figura 4.31).



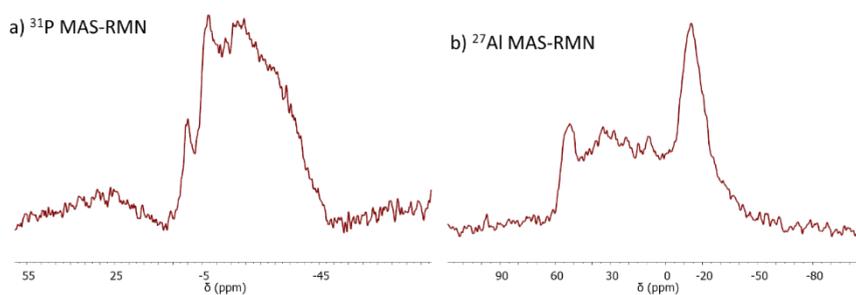
**Figura 4.31** Patrón de DRX de la zeolita Al-ITQ-34 (a) sintetizada y (b) calcinada.

La composición de la zeolita Al-ITQ-34 calcinada se ha determinado mediante análisis químico por ICP. En la Tabla 4.13 se observa que el contenido en aluminio permanece estable y que el contenido en fósforo corresponde a un 2.5 %. Es decir, aunque el contenido en fósforo es inferior al detectado previamente al proceso de calcinación (%P = 4.7, Tabla 4.12), parte del ADE se ha descompuesto formando especies de fósforo que se han quedado retenidas en el interior de la zeolita.

**Tabla 4.13. Análisis químico de la zeolita Al-ITQ-34 calcinada.**

Al-ITQ-34 tras el proceso de calcinación			
% Si	% Ge	% Al	% P
35.2	8.4	0.8	2.5
Si/Ge = 11 ; (Si+Ge)/Al = 46			
<b>Fórmula molecular de la celda unidad:</b> $[(PO_x)_6] [Si_{101} Ge_9 Al_2 O_{224}]$			

En la Figura 4.32 se muestran los espectros de  $^{31}P$  y  $^{27}Al$  MAS-RMN obtenidos para la zeolita Al-ITQ-34 tras el proceso de calcinación. Estas medidas corroboran la permanencia de especies  $PO_x$  en el interior de la zeolita y dan información sobre el estado de coordinación de los átomos de aluminio y fósforo en la estructura zeolítica.



**Figura 4.32. Espectro de (a)  $^{31}P$  MAS-RMN y (b)  $^{27}Al$  MAS-RMN de la zeolita Al-ITQ-34 calcinada.**

En el análisis de  $^{31}P$  MAS-RMN, Figura 4.32 (a), se observa una banda ancha de resonancia magnética entre 0 y -40 ppm, correspondiente a la presencia de especies  $PO_x$  formadas durante el proceso de calcinación. Esta banda ancha está formada por el solapamiento de varios picos de resonancia magnética, observándose la presencia tanto de especies de fósforo libres (señal de resonancia magnética a 0 ppm) como de diferentes grupos de polifosfatos enlazados y no enlazados con átomos de aluminio (bandas de resonancia magnética entre -6 y -40 ppm).<sup>[86-88]</sup>

En cuanto al análisis del espectro de  $^{27}Al$  MAS-RMN, Figura 4.32 (b), se observa que únicamente una pequeña parte del aluminio detectado se encuentra en coordinación tetraédrica con la estructura zeolítica (señal de resonancia magnética a 52 ppm). No se observa ninguna señal de resonancia magnética a 0 ppm, asociada a aluminio en coordinación octaédrica, aunque posiblemente se encuentre solapada junto con la gran cantidad de picos de banda ancha presentes entre 45 y -12 ppm.<sup>[66-68]</sup> Entre las señales de resonancia magnética a 0 y 45 ppm, se observa una banda ancha correspondiente a aluminio en coordinación tetraédrica distorsionada presente en la estructura

zeolítica por la presencia de fósforo y/o especies de aluminio pentacoordinado (banda entre 36 y 45 ppm), así como a especies de aluminio pentacoordinado enlazados a especies  $PO_x$  (banda entre 13 y 30 ppm).<sup>[86-88]</sup> La señal de mayor intensidad, señal de resonancia magnética centrada a -12 ppm, se asocia a aluminio que esta interaccionando con las especies extra-red de fósforo, sin ser posible confirmar si dicho aluminio se encuentra incorporado o no a la red zeolítica.<sup>[89]</sup>

En definitiva, la cantidad de fósforo en el interior de la zeolita Al-ITQ-34 es significativa. Mediante medidas de  $^{31}P$  y  $^{27}Al$  MAS-RMN se ha comprobado que la presencia de especies  $PO_x$  interfiere con el estado de coordinación del aluminio. Por ello, se ha llevado a cabo un proceso de limpieza de la zeolita con el objetivo de eliminar el fósforo retenido en la misma.

#### 4.3.3.3. Eliminación de P de la zeolita Al-ITQ-34

En las zeolitas que presentan un tamaño de poro medio o superiores, la eliminación de especies fosfato es posible mediante el lavado de las mismas con una disolución acuosa 3M de acetato amónico ( $NH_4Ac$ ). De esta forma, el fósforo es eliminado en forma de fosfato amónico.<sup>[84,85]</sup> Por ello, cada gramo de zeolita Al-ITQ-34 calcinada se ha lavado con 20 g de una disolución acuosa de  $NH_4Ac$  3M en agitación a 363 K durante 4 h. Tras el proceso de lavado, la zeolita se ha vuelto a calentar en las mismas condiciones, 853 K en aire durante 3h, para tratar de eliminar por completo los restos de fósforo. Tras el lavado se ha comprobado, en primer lugar, que la estructura de la zeolita Al-ITQ-34 ha permanecido estable, Figura 4.33.

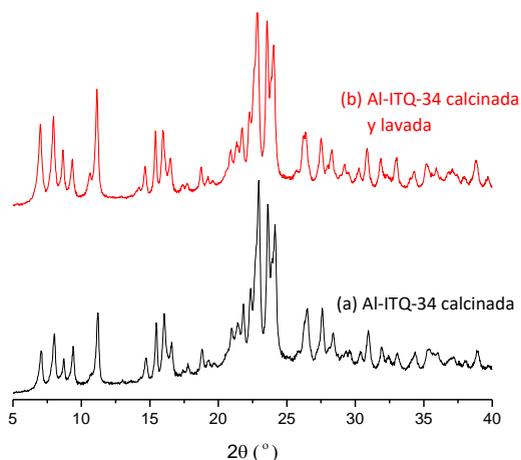


Figura 4.33 Patrón de DRX de la zeolita Al-ITQ-34 (a) calcinada y (b) tras el proceso de lavado con  $NH_4Ac$  3M.

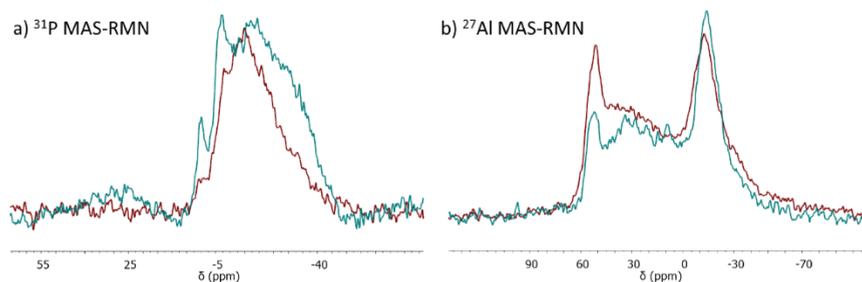
En la Tabla 4.14 se muestran los resultados del análisis químico realizado por ICP de la zeolita Al-ITQ-34 tras el proceso de lavado con una disolución acuosa de  $\text{NH}_4\text{Ac}$  3M. Se observa que la relación  $(\text{Si}+\text{Ge})/\text{Al}$  permanece estable, por lo que no ha tenido lugar la desaluminación parcial de la zeolita. Además, se ha reducido su contenido en especies fosfato alrededor de un 50 %. Se partía de la zeolita Al-ITQ-34 calcinada con un contenido en fósforo del 2.5 % y se ha conseguido reducir hasta un valor del 1.2 %.

**Tabla 4.14. Análisis químico de la zeolita Al-ITQ-34 tras el proceso de calcinación y lavado con una disolución acuosa de  $\text{NH}_4\text{Ac}$  3M.**

Al-ITQ-34 tras el proceso de lavado con $\text{NH}_4\text{Ac}$			
% Si	% Ge	% Al	% P
40.1	7.1	0.9	1.2
$\text{Si}/\text{Ge} = 15$ ; $(\text{Si}+\text{Ge})/\text{Al} = 44$			
<b>Fórmula molecular de la celda unidad:</b> $ (\text{PO}_x)_3 [\text{Si}_{103}\text{Ge}_7\text{Al}_2\text{O}_{224}]$			

El contenido en fósforo sigue siendo elevado, por lo que se ha probado, por un lado, realizar un segundo ciclo de lavado y, por otro, llevar a cabo el procedimiento de lavado descrito aumentando el tiempo y temperatura del mismo. En todos los casos, la estructura de la zeolita no permanece estable.

En la Figura 4.34 se muestran los resultados de las medidas de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN tras el proceso de lavado con la disolución acuosa de  $\text{NH}_4\text{Ac}$  3M (espectros en rojo) comparados con los obtenidos tras el proceso de calcinación, previamente al lavado, y que se mostraban anteriormente en la Figura 4.32 (espectros en verde).



**Figura 4.34. Espectros de (a)  $^{31}\text{P}$  MAS-RMN y (b)  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN de la zeolita Al-ITQ-34 calcinada (en verde) y tras el proceso de lavado con  $\text{NH}_4\text{Ac}$  3M (en rojo).**

Del espectro  $^{31}\text{P}$  MAS-RMN obtenido, se confirma que la presencia de especies  $\text{PO}_x$  en las cavidades y canales de la zeolita Al-ITQ-34 ha disminuido ligeramente. Aunque el área de todas las señales es inferior, se sigue observando la presencia tanto de fósforo libre como de grupos de polifosfatos no enlazados o enlazados con átomos de aluminio.

Por otro lado, en el espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN se observa una mayor proporción del aluminio en coordinación tetraédrica con respecto al espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN obtenido previamente al lavado de la zeolita. Además, han disminuido las señales entre 0 y 52 ppm, correspondientes a aluminio en posición tetraédrica distorsionada y/o pentacoordinado por la presencia de especies  $\text{PO}_x$ . Posiblemente, al lavar la zeolita y eliminar parte del fósforo, parte del aluminio cuyo estado de coordinación se encontraba distorsionado es detectado en este punto como aluminio tetracoordinado. La señal correspondiente a aluminio en coordinación octaédrica que está interaccionando con las especies extra-red de fósforo (señal de resonancia magnética a -12 ppm), ha disminuido pero muy ligeramente.<sup>[89]</sup>

Por tanto, a pesar del proceso de lavado, la zeolita Al-ITQ-34 sigue teniendo una cantidad importante de fósforo en su interior, el cual interfiere en el estado de coordinación del aluminio.

Con el objetivo de una mayor eliminación de las especies  $\text{PO}_x$  presentes en el interior de la zeolita Al-ITQ-34, se ha probado el lavado de la misma con una disolución de mayor acidez. Para ello, la zeolita Al-ITQ-34 calcinada se ha lavado con una disolución acuosa de HCl 0.1N. Como resultado se ha obtenido la desaluminización parcial de la zeolita Al-ITQ-34 y una eliminación de fósforo muy similar a la obtenida empleando la disolución acuosa  $\text{NH}_4\text{Ac}$  3M.

Del estudio realizado se concluye que sí que es posible la incorporación de aluminio en la zeolita ITQ-34, sintetizada hasta ahora únicamente como germanosilicato. Mediante síntesis directa se ha obtenido la zeolita Al-ITQ-34 con una relación  $(\text{Si}+\text{Ge})/\text{Al} = 44$ , aunque no todo este aluminio se encuentra coordinado tetraédricamente. Una disminución significativa del contenido de germanio en la estructura zeolítica no ha sido posible. Además, no se ha conseguido eliminar por completo las especies  $\text{PO}_x$  formadas por descomposición del ADE durante el proceso de calcinación con aire. Por esta razón, se decidió estudiar la síntesis de la zeolita Al-ITQ-34 por una vía de síntesis diferente.

#### 4.3.4. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Al(B)-ITQ-34 EMPLEANDO TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS DE INTERCAMBIO

Dada la dificultad de alcanzar los objetivos marcados por síntesis directa de la zeolita Al-ITQ-34, se ha decidido estudiar otra vía de síntesis. Para ello, se ha incorporado en primer lugar boro en la red cristalina de la zeolita ITQ-34, que posteriormente ha sido intercambiado por aluminio empleando métodos post-síntesis de intercambio. A esta zeolita se le ha nombrado Al(B)-ITQ-34.

Como ya se ha comentado, una de las vías para incorporar aluminio en la red cristalina de una zeolita es por adición previa de boro en el gel de síntesis.

El boro puede incorporarse en posiciones cristalográficas en las que la incorporación de aluminio no es posible. Posteriormente, empleando tratamientos post-síntesis, el boro se extrae fácilmente de la estructura zeolítica y es reemplazado por átomos de aluminio,<sup>[90,91]</sup> los cuales presentan una mayor fortaleza ácida.<sup>[49,50]</sup>

Además, aunque directamente en la síntesis de la zeolita B-ITQ-34 se emplee una cantidad considerable de germanio, es posible su sustitución isomórfica por aluminio mediante tratamientos post-síntesis.<sup>[92]</sup> De esta forma, al llevar a cabo la sustitución de átomos de boro por átomos de aluminio, cabe la posibilidad de que se produzca al mismo tiempo un intercambio de germanio por aluminio. Consiguiéndose mediante esta vía de síntesis la obtención de la zeolita ITQ-34 más rica en aluminio y con un menor contenido en germanio.

Por otro lado, al llevar a cabo la calcinación de la zeolita ITQ-34 en forma borosilicato en vez de en forma aluminosilicato, se evita la formación de especies fosfato en el interior de la zeolita interaccionando con átomos de aluminio. Además, para el tratamiento post-síntesis de intercambio isomórfico de átomos de boro por átomos de aluminio se emplea una disolución acuosa de  $Al(NO_3)_3$ , solución ácida que en algunas ocasiones también ayuda a la eliminación del fósforo presente en la zeolita.

#### 4.3.4.1. Síntesis de la zeolita B-ITQ-34

Como paso previo a la incorporación de aluminio en la red cristalina de la zeolita ITQ-34, esta se sintetizó como borosilicato. El estudio de la síntesis de la zeolita B-ITQ-34, se inició siguiendo las mismas condiciones de síntesis que anteriormente para la zeolita Al-ITQ-34 por síntesis directa ( $0.91SiO_2 : 0.01 Al_2O_3 : 0.09GeO_2 : 0.15Ade(OH)_2 : 0.30HF : 3H_2O$  con un 5% de siembra). En lugar de alúmina se adicióno ácido bórico en una mayor cantidad, en una relación (Si+Ge)/B igual a 25, debido a que el boro tiene una mayor facilidad de incorporación en la estructura zeolítica que el aluminio. De esta síntesis, *exp. a* de la Tabla 4.15, se obtuvo la zeolita ITQ-34 sin impurezas pero sin una total cristalinidad.

A partir del resultado obtenido, se modificaron algunos de los parámetros de síntesis con el objetivo de obtener la zeolita B-ITQ-34 totalmente cristalina y sin impurezas. En todos los experimentos realizados se ha mantenido una relación  $Ade/(Si+Ge) = 0.15$  y una relación  $F/(Si+Ge) = 0.3$ . En la Tabla 4.15 se muestra un resumen de los experimentos más representativos llevados a cabo. Los patrones de DRX obtenidos en cada síntesis se muestran en la Figura 4.35 junto con el patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-34 y el de la zeolita EU-1, fase que se ha obtenido como impureza en algunos de los experimentos llevados a cabo.

Tabla 4.15. Resumen de los experimentos llevados a cabo durante el estudio de las condiciones de cristalización de la zeolita B-ITQ-34 por síntesis directa.

Exp.	(Si+Ge)/B	Si/Ge	H <sub>2</sub> O/(Si+Ge)	Siembra	Fase
a	25	10	3	5%	ITQ-34 + amorfo
b	25	10	3	10%	ITQ-34
c	15	10	3	10%	ITQ-34 + amorfo
d	25	∞	3	10%	EU-1
e	25	50	3	10%	ITQ-34 + amorfo

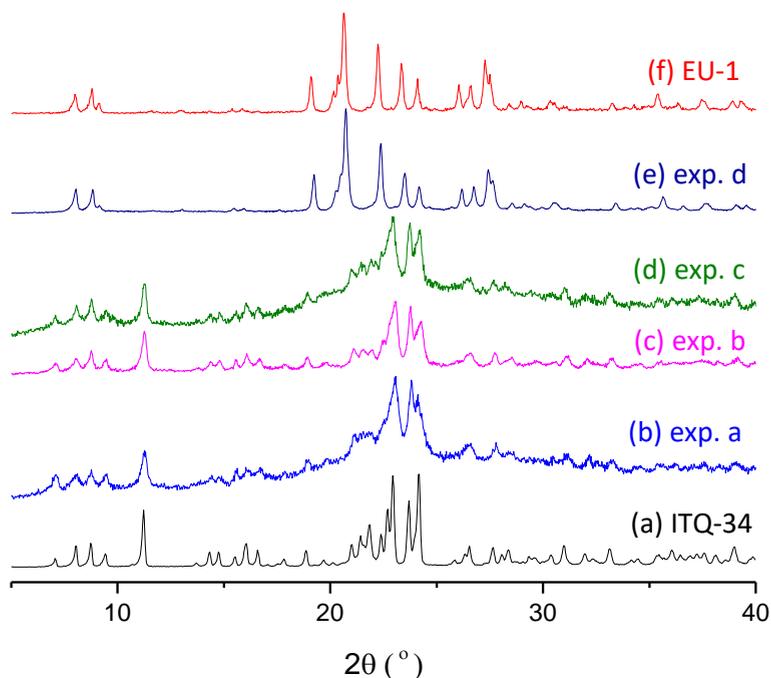


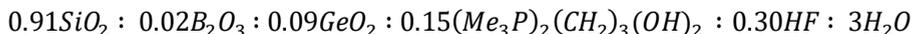
Figura 4.35 Patrones de DRX característicos de (a) la zeolita ITQ-34 y (f) zeolita EU-1 y los obtenidos tras las síntesis con las condiciones de (b) Exp. a, (c) Exp. b, (d) Exp. c y (e) Exp. d.

La adición de un mayor contenido de zeolita ITQ-34 en forma de siembra genera un mayor número de núcleos de cristalización y, por tanto, favorece y aumenta la velocidad de cristalización de la zeolita de interés. De esta forma, en la Tabla 4.15 se observa como al aumentar de un 5% a un 10% la cantidad de siembra adicionada en relación con la masa de SiO<sub>2</sub> presente en el gel de síntesis, se consiguió la formación de la zeolita B-ITQ-34 totalmente cristalina, *exp. b*.

No fue posible la síntesis de la zeolita B-ITQ-34 totalmente cristalina al aumentar el contenido en boro hasta una relación (Si+Ge)/B igual a 15, *exp. c.*

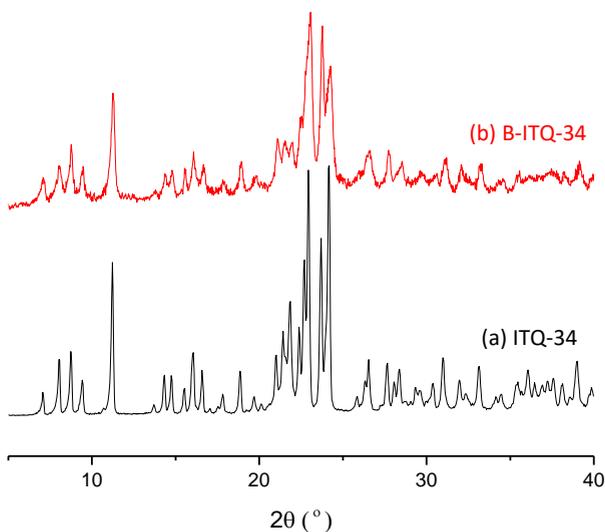
Por otro lado, la eliminación del contenido en germanio resulta en la cristalización de la zeolita EU-1, *exp. d.*, y la reducción de su contenido en el gel de síntesis dificulta la cristalización completa de la zeolita ITQ-34, *exp. e.*

Por tanto, la zeolita ITQ-34 (ITR) con un alto contenido en boro, zeolita B-ITQ-34, se ha sintetizado siguiendo la siguiente relación molar en el gel de síntesis:



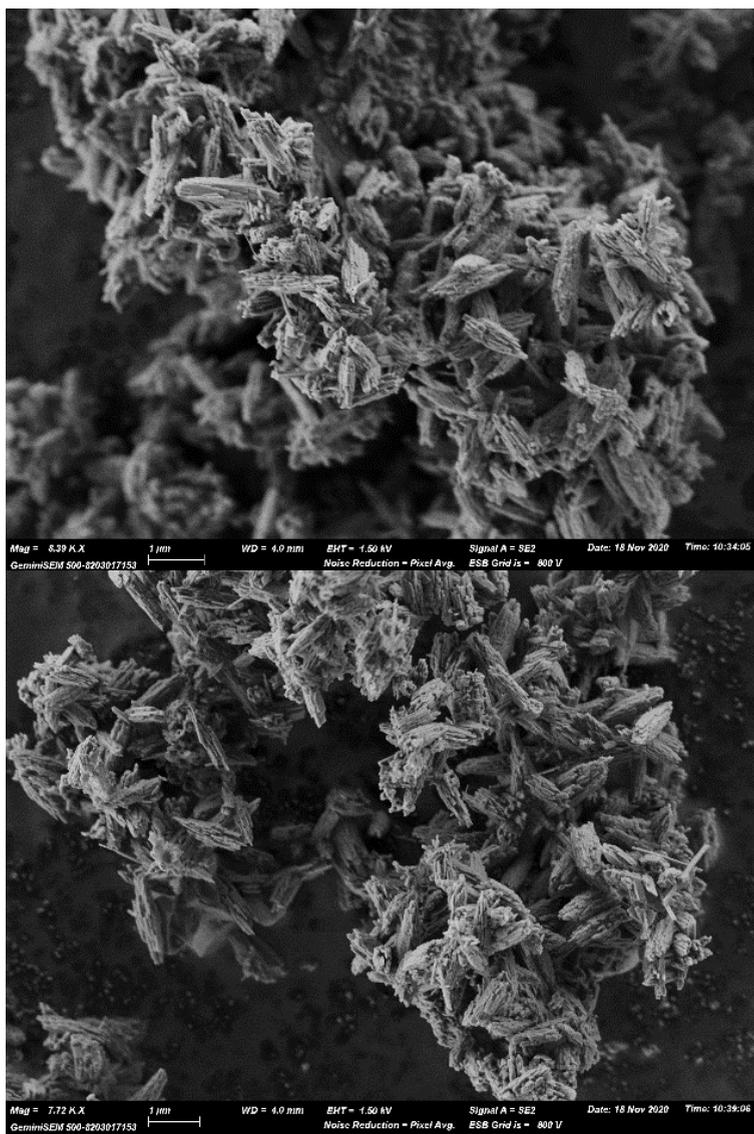
donde  $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CH}_2)_3(\text{OH})_2$  hace referencia al dihidróxido de propano-1,3-bis(trimetilfosfonio) empleado como ADE. La síntesis se ha llevado a cabo en autoclaves a 448 K en dinámico durante 10 días, siendo necesaria la adición de un 10 % de zeolita ITQ-34 como siembra del total de la masa de  $\text{SiO}_2$  presente en el gel de síntesis.

En la Figura 4.36 se muestra claramente la concordancia entre el patrón de DRX de la zeolita sintetizada con el característico de la zeolita ITQ-34.



**Figura 4.36 Patrón de DRX de la zeolita (a) ITQ-34 y (b) B-ITQ-34 sintetizada.**

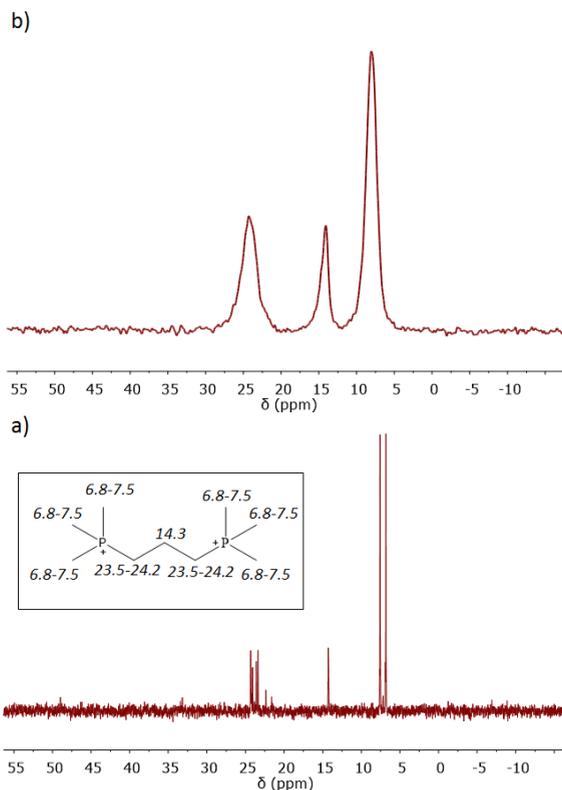
La pureza de la zeolita B-ITQ-34 se ha comprobado también mediante microscopía electrónica de barrido (FESEM). Las imágenes de la Figura 4.37 muestran la presencia de agregados en forma de láminas apiladas rectangulares en ausencia de sílice amorfa o cristales con diferente morfología. El tamaño de cristal es homogéneo con una longitud constante próxima a  $0.5 \mu\text{m}$ .



**Figura 4.37. Imágenes FESEM de los cristales de la zeolita B-ITQ-34**

De la misma forma que para la zeolita Al-ITQ-34, la zeolita B-ITQ-34 se ha caracterizado completamente. En primer lugar, se ha considerado de interés comprobar la estabilidad del ADE durante el proceso de cristalización. Para ello, se ha medido por resonancia magnética nuclear las posiciones de  $^{13}\text{C}$  presentes en la zeolita B-ITQ-34 sintetizada,  $^{13}\text{C}$  MAS-RMN. El espectro obtenido se ha comparado con el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de líquidos correspondientes a la molécula orgánica empleada como ADE, dihidróxido de propano-1,3-bis(trimetilfosfonio), en agua deuterada. Ambos espectros de resonancia

magnética se muestran en la Figura 4.38, a partir de la cual es posible afirmar la estabilidad y permanencia del ADE en el interior de la zeolita tras el proceso de cristalización.



**Figura 4.38. Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN de (a) dihidróxido de propano-1,3-bis(trimetilfosfonio) en agua deuterada y (b) de la zeolita B-ITQ-34.**

La estabilidad del ADE en el interior de la zeolita B-ITQ-34 tras la síntesis hidrotérmica también se ha determinado por análisis elemental y por análisis químico. Tal y como se muestra en la Tabla 4.16, se ha obtenido una relación C/P = 4.9, muy similar a la relación real C/P = 4.5 de la molécula orgánica dihidróxido de propano-1,3-bis(trimetilfosfonio) ( $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{P}_2(\text{OH})_2$ ).

Del análisis químico también se ha conocido que la relación Si/Ge presente en la zeolita sintetizada es de 12, así como que se ha obtenido una incorporación de átomos de boro en la estructura zeolítica igual a una relación (Si+Ge)/B de 43 (Tabla 4.16). Por tanto, a pesar de haber adicionado una cantidad de boro en el gel de síntesis correspondiente a una relación (Si+Ge)/B = 25, únicamente un poco más de la mitad del boro adicionado se ha incorporado en la estructura. Las relaciones Si/Ge y (Si+Ge)/T<sup>III</sup> obtenidas son similares a las obtenidas anteriormente tras la síntesis hidrotérmica de la zeolita Al-ITQ-34 por adición

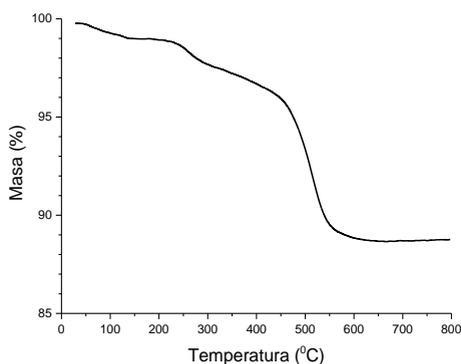
directa de alúmina en el gel de síntesis ( $\text{Si/Ge} = 12$  y  $(\text{Si+Ge})/\text{Al} = 49$  para la zeolita Al-ITQ-34, Tabla 4.12).

**Tabla 4.16. Análisis termogravimétrico, elemental y químico de la zeolita B-ITQ-34 tras la síntesis hidrotérmal.**

B-ITQ-34 tras la síntesis hidrotérmal						
% pp	% C	% H	% P	% Si	% Ge	% B
10.2	6.8	1.6	3.6	32.4	7.1	0.3
C/P = 4.9			Si/Ge = 12 ; (Si+Ge)/B = 43			
<b>Fórmula molecular de la celda unidad:</b> $ ((\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CH}_2)_3)^{2+}_5 (\text{F}^-)_8   [\text{Si}_{101} \text{Ge}_9 \text{B}_2 \text{O}_{224}]$						

Todas las cargas positivas aportadas por el ADE,  $((\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CH}_2)_3)^{2+}$ , deben ser compensadas por cargas negativas durante el proceso de cristalización. En ausencia de aniones F<sup>-</sup>, la totalidad de dichas cargas positivas se vería compensada por las cargas negativas que provocan la incorporación de boro en la red zeolítica. De esta forma, teniendo en cuenta el ADE que se ha incorporado en la zeolita, la máxima incorporación de átomos de boro en la red cristalina de la zeolita B-ITQ-34 mediante la vía de síntesis descrita, correspondería a una relación  $(\text{Si+Ge})/\text{B} = 11$ .

En la Tabla 4.16 también se muestra la pérdida de peso mostrada por la zeolita B-ITQ-34 durante el análisis termogravimétrico, Figura 4.39.



**Figura 4.39. Análisis termogravimétrico de la zeolita B-ITQ-34.**

En la zeolita B-ITQ-34 la pérdida de peso tiene lugar de una forma mucho más continua, no tan escalonada, en comparación con la pérdida de peso registrada para la zeolita Al-ITQ-34 (Figura 4.30). Esta pérdida de peso (pp) corresponde a un 10.2 % de la masa total de la zeolita, valor obtenido sin tener en cuenta la pérdida de peso mostrada a una temperatura inferior a 100 °C que corresponde a la eliminación del agua retenida. Esta pérdida de peso es inferior a la suma de las fracciones másicas de C, H y P obtenidas por análisis elemental

y análisis químico. Seguramente esto sea debido a la formación y permanencia de especies  $PO_x$  en el interior de la zeolita al calentar la misma hasta temperaturas elevadas con flujo de aire.

En cuanto a las diferentes posiciones que ocupan los aniones flúor en el interior de la zeolita B-ITQ-34, en la Figura 4.40 se muestra el espectro de  $^{19}F$  MAS-RMN. Las señales de resonancia magnética entre 0 y -40 ppm indican la presencia de fluoruros en los centros de las unidades secundarias D4R. En concreto, la señal a -10 ppm se atribuye a fluoruro en el centro de las unidades D4R que contienen cuatro átomos de germanio, la señal a -20 ppm cuando el contenido en germanio de dichas unidades es de un átomo y la señal a -39 ppm en ausencia de germanio.<sup>[30]</sup> La presencia de boro y su aporte de carga negativa a la estructura zeolítica, provoca la presencia de aniones fluoruro en los canales de la zeolita contrarrestando la carga positiva de  $H^+$ , a la formación de enlaces Si-F en forma de silicofluoruros ( $SiF_6^{2-}$ ) y/o enlaces B-F en el interior del cristal ( $BF_6^{2-}$ ).<sup>[62-65]</sup>

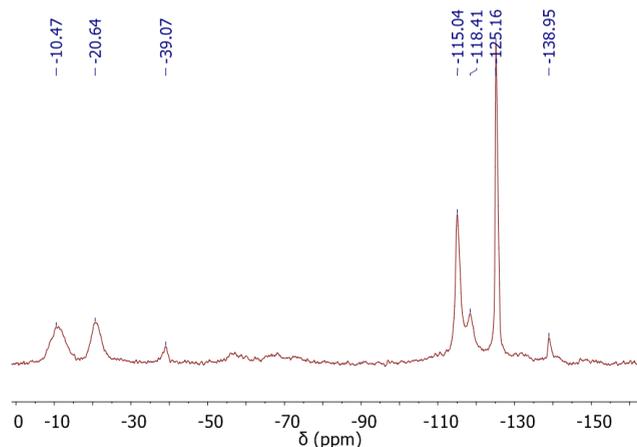


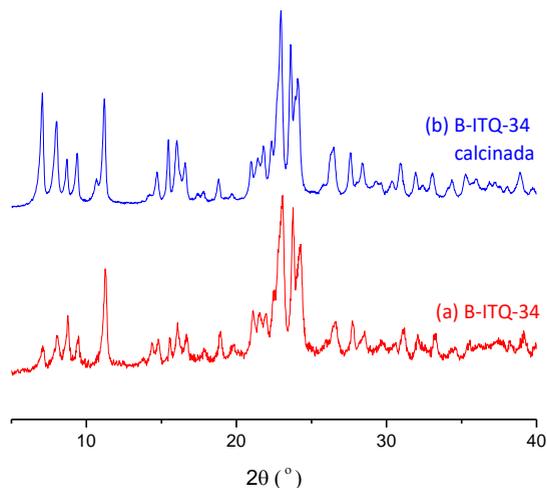
Figura 4.40. Espectro de  $^{19}F$  MAS-RMN de la zeolita B-ITQ-34.

#### 4.3.4.2. Calcinación de la zeolita B-ITQ-34

La zeolita B-ITQ-34 se ha calcinado previamente al proceso de intercambio de boro y germanio por aluminio en la red cristalina. El proceso de calcinación se ha llevado a cabo colocando la zeolita en un crisol de alúmina en el interior de una mufla y calentando la misma hasta 853 K durante 3 h. El perfil de temperatura para el proceso de calcinación, el cual está descrito en el “Capítulo 3. Procedimiento experimental”, se ha establecido a partir de los resultados mostrados en el análisis termogravimétrico (Figura 4.39).

La zeolita B-ITQ-34 calcinada se ha caracterizado completamente con el fin de comprobar si se han formado y retenido especies fosfato y, en caso afirmativo, conocer en qué proporción y estado de coordinación se encuentran.

En primer lugar, se ha confirmado la estabilidad de la estructura de la zeolita B-ITQ-34 calcinada (Figura 4.41).



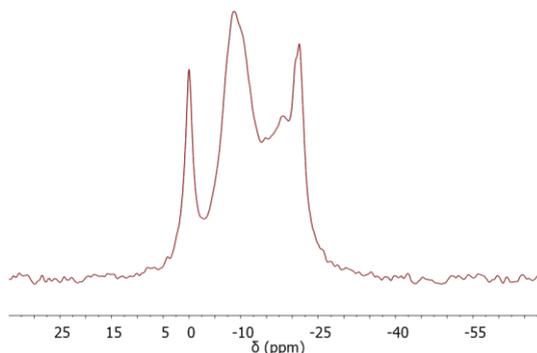
**Figura 4.41 Patrón de DRX de (a) zeolita B-ITQ-34 sintetizada y (b) zeolita B-ITQ-34 calcinada.**

En la Tabla 4.17 se muestran los resultados del análisis químico por ICP realizado a la zeolita B-ITQ-34 calcinada. En dicho análisis se ha detectado una presencia igual a un 1.0 % de fósforo. Este fósforo detectado seguramente sea debido a la retención de especies  $PO_x$  formadas por la descomposición del ADE durante el proceso de calcinación en aire. En este caso, la presencia de fósforo es considerablemente inferior con respecto a la cantidad detectada de fósforo tras calcinar la zeolita Al-ITQ-34 (correspondiente a un 2.5 %). Posiblemente sea debido a que no se han quedado especies fosfatos retenidas interaccionando con aluminio presente en la red cristalina de la zeolita. Por otro lado, las relaciones Si/Ge y (Si+Ge)/B se han mantenido estables.

**Tabla 4.17. Análisis químico de la zeolita B-ITQ-34 tras el proceso de calcinación**

B-ITQ-34 tras el proceso de calcinación			
% Si	% Ge	% B	% P
35.2	8.1	0.3	1.0
Si/Ge = 11 ; (Si+Ge)/B = 45			
<b>Fórmula molecular de la celda unidad:</b> $[(PO_x)_2][Si_{101}Ge_9Al_2O_{224}]$			

Con el fin de determinar el tipo de especies  $PO_x$  presentes en el interior de las cavidades y canales de la zeolita B-ITQ-34 calcinada, se ha llevado a cabo el análisis de  $^{31}P$  MAS-RMN. En la Figura 4.42 se observan 3 picos parcialmente solapados, lo que confirma la presencia de diferentes especies de fosfatos en el interior de la zeolita. La señal de resonancia magnética a 0 ppm indica la presencia de fósforo libre. Las señales centradas a una resonancia magnética de -8 y -24 ppm indican la presencia de diferentes grupos de polifosfatos no enlazados a átomos de aluminio.<sup>[86-88]</sup>



**Figura 4.42** Espectro de  $^{31}P$  MAS-RMN de la zeolita B-ITQ-34 calcinada.

Por tanto, se confirma la presencia significativa de especies  $PO_x$  en el interior de las cavidades y canales de la zeolita. Para que su presencia no interfiera en las propiedades físicas y químicas de la zeolita como catalizador, estos compuestos tienen que ser eliminados mediante un proceso de lavado.

#### 4.3.4.3. Incorporación de Al en la zeolita B-ITQ-34 y eliminación de especies $PO_x$ , zeolita Al(B)-ITQ-34

Calcinada la zeolita B-ITQ-34 se ha buscado: un intercambio completo de boro por aluminio, un intercambio parcial de germanio por aluminio y una eliminación total de las especies de fosfatos retenidas en su interior tras el proceso de calcinación. Para ello, la zeolita B-ITQ-34 calcinada se ha sometido a varios tratamientos post-síntesis de intercambio y de lavado en condiciones diferentes. El tratamiento post-síntesis de intercambio se ha llevado a cabo empleando una disolución acuosa de  $Al(NO_3)_3$ , disolución ácida que también puede favorecer la eliminación parcial del fósforo presente. Por ello, los procesos post-síntesis de intercambio y de lavado se han realizado simultáneamente. Se ha estudiado como afecta en la zeolita final llevar a cabo en primer lugar el proceso de intercambio y posterior lavado, así como iniciar el tratamiento post-síntesis con el lavado y posterior intercambio. En la Tabla 4.18 y Tabla 4.19 se muestran los experimentos más representativos realizados en este estudio. En la Figura 4.43 se presentan los espectros de  $^{27}Al$  MAS-RMN

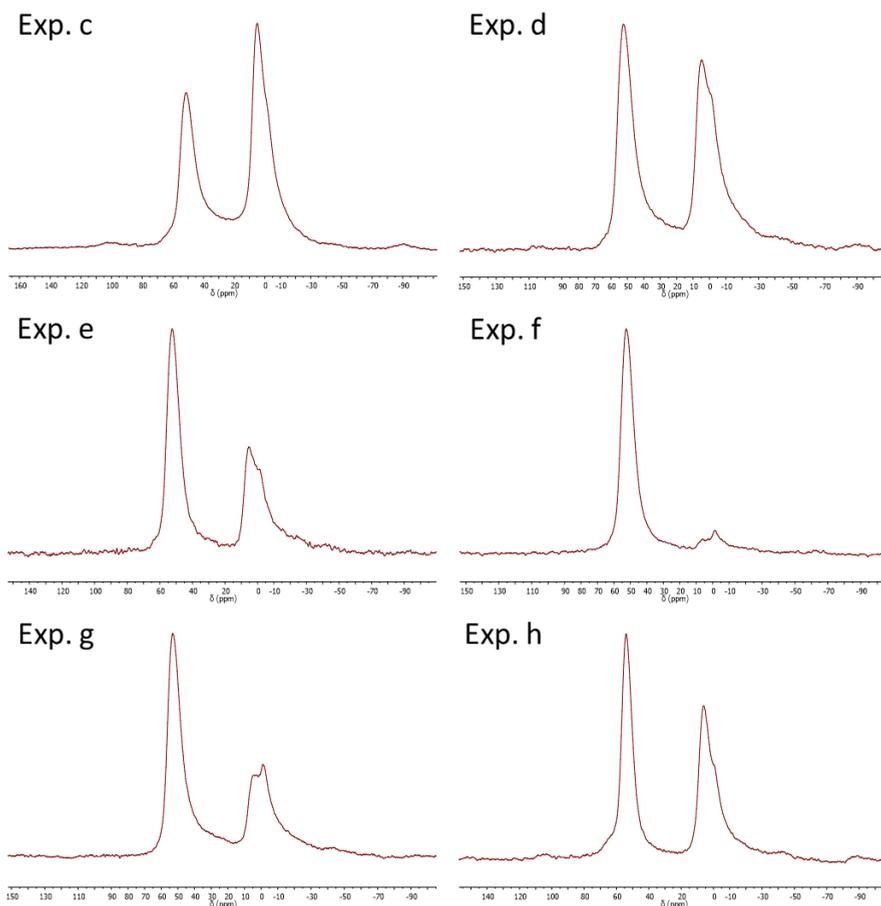
obtenidos en cada experimento para la zeolita final, permitiendo conocer el estado de coordinación del aluminio incorporado.

**Tabla 4.18. Tratamientos post-síntesis de intercambio de átomos de B por átomos de Al y eliminación de P llevados a cabo para la obtención de la zeolita Al(B)-ITQ-34 libre de P.**

Exp.	1º Intercambio B por Al			2º Lavado de P			Caracterización	
	dis. Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	T (K)	t (h)	dis.	T (K)	t (h)	% P	$\frac{Si + Ge}{Al}$
a	5%	353	18	-----			1.10	263
b	8%	423	18	-----			1.10	36.4
c	8%	448	18	-----			1.10	5.4
d	5%	448	18	3 M NH <sub>4</sub> Ac	363	3	1.10	10.8
e	5%	448	18	0.1 N HCl	353	3	0.09	19.5
f	5%	448	18	0.1 N HCl	353	1	0.11	21.2

**Tabla 4.19 Tratamientos post-síntesis de eliminación de P e intercambio de átomos de B por átomos de Al llevados a cabo para la obtención de la zeolita Al(B)-ITQ-34 libre de P.**

Exp.	1º Lavado de P			2º Intercambio B por Al			Caracterización	
	dis.	T (K)	t (h)	dis. Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	T (K)	t (h)	% P	$\frac{Si + Ge}{Al}$
g	0.1 N HCl	353	2	5%	448	18	0.09	11.0
h	0.1 N HCl	353	2	8%	448	18	0.09	9.4



**Figura 4.43. Espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN de las diferentes zeolitas obtenidas tras los tratamientos post-síntesis de intercambio y lavado de la Tabla 4.18.**

Al realizar primero el proceso de incorporación de aluminio en la zeolita B-ITQ-34, en la Tabla 4.18 se muestra la necesidad de llevar a cabo el tratamiento de intercambio de boro y germanio por aluminio a una temperatura como mínimo de 448 K en autoclave. Llevar a cabo el proceso de intercambio a temperaturas inferiores no es suficiente para alcanzar los objetivos marcados, relación (Si+Ge)/Al inferior a 30 en la zeolita Al(B)-ITQ-34 final, *exp. a* y *exp. b* de la Tabla 4.18.

Por otro lado, el empleo de una disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  al 8% en peso a 448 K da lugar a la incorporación de una elevada proporción del aluminio en posiciones de extra-red. En el espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN correspondiente al *exp. c* se detecta un pico de área significativa a 0 ppm. La presencia de especies de aluminio extra-red o de alúmina depositada en la zeolita se reduce significativamente al emplear una disolución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  al 5% en peso.

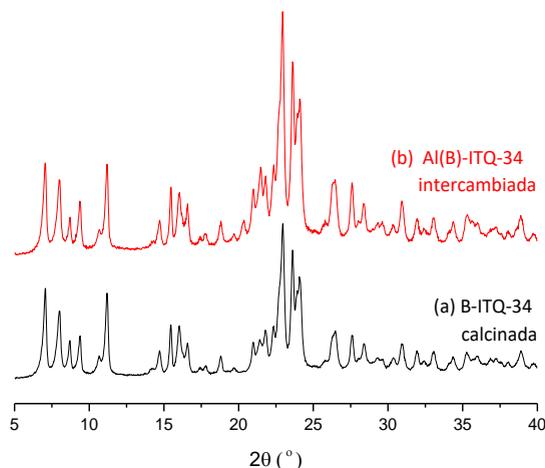
Tras realizar el tratamiento post-síntesis con una disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  al 5% en peso y a 448K, se lleva a cabo el proceso de eliminación de las especies fosfato. En bibliografía está descrita la posible eliminación de estas especies en zeolitas que presentan un tamaño de poro medio o superior con una disolución de acetato amónico  $(\text{NH}_4\text{Ac})_3 \text{ M}$ .<sup>[84,85]</sup> El uso de una disolución  $\text{NH}_4\text{Ac}$  3 M dio como resultado una nula eliminación de fósforo. Además, alargar el tiempo de lavado provoca la desaluminización parcial de la zeolita sin que se favorezca la eliminación de las especies  $\text{PO}_x$ , *exp. d*. Por tanto, una disolución  $\text{NH}_4\text{Ac}$  3 M parece no ser suficiente para eliminar los restos de fósforo presentes. Por esta razón se decidió emplear una disolución más ácida, una disolución de HCl 0.1 N. Mediante esta vía se consigue reducir significativamente el contenido en fósforo de la zeolita. Con un proceso de lavado de 1 h es suficiente para eliminar prácticamente la totalidad de las especies  $\text{PO}_x$  sin que tenga lugar la desaluminización parcial de la zeolita, *exp. f* de la Tabla 4.18.

Por otro lado, se estudió llevar a cabo en primer lugar el proceso de lavado de la zeolita B-ITQ-34 y posterior intercambio de boro y germanio por aluminio, Tabla 4.19. De esta forma, se buscaba evitar que el lavado provocara desaluminización en la zeolita. Tras varios ensayos siguiendo este procedimiento a diferentes condiciones, no se consiguió incorporar aluminio en la estructura de la zeolita ITQ-34 sin presencia de aluminio en posiciones extra-red, *exp. g* y *h*.

Por tanto, la síntesis de la zeolita Al(B)-ITQ-34 se ha llevado a cabo sintetizando la zeolita ITQ-34 como borosilicato y empleando dos tratamientos post-síntesis:

1. El primer tratamiento post-síntesis realizado corresponde a la incorporación de aluminio en su red cristalina por sustitución de boro y germanio. Para ello se ha empleado una disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  al 5 % en peso a 448 K durante 18 h.
2. El segundo tratamiento post-síntesis consiste en la eliminación de las especies  $\text{PO}_x$  empleando una disolución acuosa de HCl 0.1 N durante 1h. Durante el tratamiento de lavado se ha buscado que no se produjera la desaluminización parcial de la zeolita.

La estabilidad de la zeolita Al(B)-ITQ-34 tras ambos procedimientos post-síntesis se ha corroborado mediante DRX de polvo, Figura 4.44.



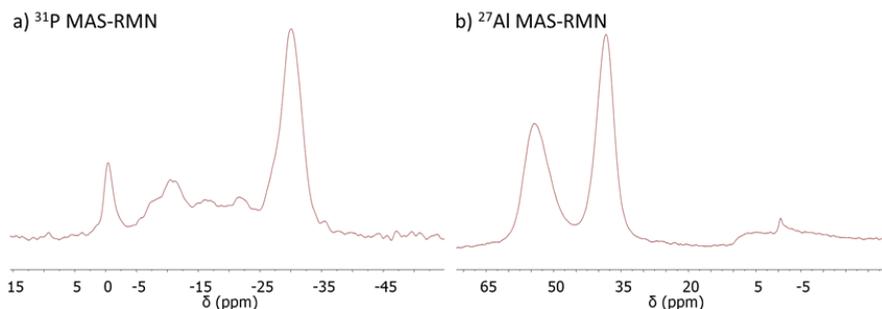
**Figura 4.44 Patrón de DRX de (a) zeolita B-ITQ-34 calcinada y (b) zeolita Al(B)-ITQ-34 resultante tras los procesos de intercambio y lavado.**

En la Tabla 4.20 se muestra los resultados obtenidos mediante análisis químico por ICP de la zeolita Al(B)-ITQ-34 tras la sustitución de átomos de boro y de germanio por átomos de aluminio. La relación (Si+Ge)/Al obtenida para la zeolita Al(B)-ITQ-34 ha sido de 15.1. La sustitución de átomos de boro por aluminio ha sido completa, ya que el porcentaje de átomos de boro mostrados en el análisis por ICP es inferior al 0.1 %. Además, se ha conseguido una sustitución parcial de átomos de germanio por aluminio, debido a que la relación Si/Ge ha aumentado significativamente hasta un valor de 24 (relación Si/Ge igual a 11 en la zeolita B-ITQ-34 calcinada previamente al proceso de intercambio). Por otro lado, el empleo de una disolución ácida para llevar a cabo el proceso de intercambio descrito, no provoca una eliminación parcial de las especies  $PO_x$ , permaneciendo el contenido en fósforo en un 1.1 %.

**Tabla 4.20. Análisis químico de la zeolita Al(B)-ITQ-34 tras el proceso post-síntesis de intercambio de átomos de boro y germanio por átomos de aluminio**

Al(B)-ITQ-34 tras el proceso post-síntesis de intercambio				
% Si	% Ge	% Al	% B	% P
34.5	3.7	2.3	< 0.1	1.1
Si/Ge = 24 ; (Si+Ge)/Al = 15 ; (Si+Ge)/B = 1526				
<b>Fórmula molecular de la celda unidad:</b> $[(PO_x)_3] [Si_{101} Ge_4 Al_7 O_{224}]$				

En la Figura 4.45 se muestran los espectros de  $^{31}P$  MAS-RMN y  $^{27}Al$  MAS-RMN obtenidos tras el proceso de intercambio de átomos de boro y germanio por aluminio.



**Figura 4.45** Espectros de (a)  $^{31}\text{P}$  MAS-RMN y (b)  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN de la zeolita Al(B)-ITQ-34 tras el proceso de intercambio de boro y germanio por aluminio.

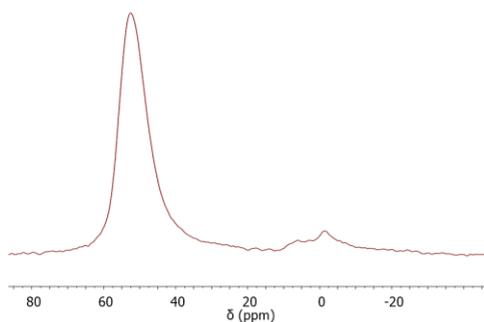
En el espectro de  $^{31}\text{P}$  MAS-RMN se observa que la mayor parte del fósforo está presente en forma de polifosfatos enlazados o no a aluminio, señal de resonancia magnética entre -12 y -30 ppm. Además, se observan otras dos señales de menor intensidad: una señal a una resonancia magnética de 0 ppm, correspondiente a especies de fósforo libres, y otra entre -6 y -8 ppm, asociada a grupos terminales de polifosfatos no enlazados con átomos de aluminio.<sup>[86-88]</sup> En el espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN se observa que la mayor parte del aluminio incorporado en la zeolita Al(B)-ITQ-34 se encuentra en coordinación tetraédrica en la red cristalina de la zeolita (banda de resonancia magnética a 52 ppm) y en coordinación tetraédrica distorsionada o pentacoordinado por la presencia de compuestos  $\text{PO}_x$  (banda de resonancia magnética que se asocia entre 36 y 45 ppm). Únicamente una pequeña parte del aluminio se ha quedado en posiciones de extra red (señal de resonancia magnética a 0 ppm).<sup>[66-68]</sup>

Como se muestra en la Tabla 4.21, es tras el proceso de lavado con una disolución acuosa de HCl 0.1 N cuando se consigue eliminar prácticamente por completo el fósforo retenido. El porcentaje de fósforo detectado es tan solo de un 0.1%. Además, tras el proceso de lavado se observa también una disminución del contenido en germanio. Probablemente esta disminución se deba a la eliminación del germanio que continuaba presente en el interior de la zeolita fuera de la red tras su sustitución por átomos de aluminio. Por otro lado, el contenido en aluminio se ha reducido ligeramente, pasando de un valor de la relación (Si+Ge)/Al de 15 a 21.

**Tabla 4.21.** Análisis químico de la zeolita Al(B)-ITQ-34 tras ambos procesos post-síntesis

Al(B)-ITQ-34 tras el proceso post-síntesis de intercambio y lavado			
% Si	% Ge	% Al	% P
38.0	1.6	1.7	0.1
Si/Ge = 60 ; (Si+Ge)/Al = 21			
<b>Fórmula molecular de la celda unidad:</b> $[\text{Si}_{105}\text{Ge}_2\text{Al}_5\text{O}_{224}]$			

En la Figura 4.46 se muestra el espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN obtenido tras el proceso de lavado con una disolución acuosa de HCl 0.1 N. Todo el aluminio asociado anteriormente a aluminio en coordinación tetraédrica distorsionada o pentacoordinado por la presencia de compuestos  $\text{PO}_x$  ha pasado a posiciones de coordinación tetraédrica (banda de resonancia magnética a 52 ppm). La banda de resonancia magnética a 0 ppm, que corresponde a aluminio extra-red, es prácticamente insignificante<sup>[66-68]</sup> y ligeramente inferior a la obtenida en el espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN previamente al lavado (Figura 4.45 (a)). Por esta razón, la reducción en el contenido de aluminio tras el proceso de eliminación de fósforo puede ser debido a que también ha tenido lugar un lavado del aluminio presente en la superficie de la zeolita. El espectro de  $^{31}\text{P}$  MAS-RMN tras el proceso de lavado con una disolución acuosa de HCl 0.1 N no se ha medido debido al bajo contenido en P detectado en el análisis químico, tal y como se muestra en la Tabla 4.21 (%P = 0.1).



**Figura 4.46 Espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN de la zeolita Al(B)-ITQ-34 tras ambos tratamientos post-síntesis**

Por tanto, siguiendo el procedimiento de síntesis y tratamientos post-síntesis descritos, es posible la obtención de la zeolita ITQ-34 rica en aluminio. Se ha obtenido la zeolita Al(B)-ITQ-34 con una relación  $(\text{Si}+\text{Ge})/\text{Al} = 21$  y una presencia prácticamente insignificante de aluminio en posiciones extra-red. Además, se ha conseguido reducir el contenido en germanio de su estructura zeolítica hasta un valor de  $\text{Si}/\text{Ge} = 60$ . En cuanto a las especies fosfato formadas y retenidas durante el proceso de calcinación en aire por descomposición del ADE, se ha conseguido su completa eliminación.

#### 4.3.5. COMPARACIÓN DE LAS ZEOLITAS Al-TQ-34 Y Al(B)-ITQ-34

A continuación, se comparan los resultados obtenidos tras la síntesis de la zeolita ITQ-34 con aluminio mediante las dos vías de síntesis descritas: por adición directa de aluminio en el gel de síntesis (zeolita Al-ITQ-34) y a partir de la síntesis de la zeolita B-ITQ-34 y posterior aplicación de tratamientos post-síntesis (zeolita Al(B)-ITQ-34).

Se va a realizar una comparación de la composición química de la estructura de ambas zeolitas sintetizadas, para poder apreciar de forma clara las diferencias entre ambas. Además, se ha estudiado como afectan las diferentes composiciones químicas en las propiedades estructurales y propiedades catalíticas de la zeolita final.

#### 4.3.5.1. Comparación de la composición estructural

Tal y como se muestra en la Tabla 4.22, la zeolita Al(B)-ITQ-34 es la que presenta una mayor incorporación de aluminio en la red cristalina. Esta zeolita se ha sintetizado a partir de la síntesis hidrotermal de la zeolita ITQ-34 como borosilicato y posteriormente se han aplicado tratamientos post-síntesis de intercambio y lavado. Mediante esta vía de síntesis se alcanza una relación  $(\text{Si}+\text{Ge})/\text{Al} = 21$ , mientras que, por síntesis directa, en la zeolita Al-ITQ-34 el contenido en aluminio detectado es de la mitad,  $(\text{Si}+\text{Ge})/\text{Al} = 44$ . Además, no todo el aluminio detectado en la zeolita Al-ITQ-34 se encuentra en coordinación tetraédrica. En cuanto al germanio, en la zeolita Al(B)-ITQ-34 se consigue reducir hasta cuatro veces su contenido con respecto a la zeolita Al-ITQ-34. Por otro lado, aunque en ambos procedimientos de síntesis se ha llevado a cabo un proceso de lavado, por síntesis directa no se ha conseguido una eliminación completa de las especies  $\text{PO}_x$  formadas durante el proceso de calcinación. En la zeolita Al(B)-ITQ-34 final sí que ha sido posible, detectándose únicamente un 0.1% de fósforo.

**Tabla 4.22. Relaciones molares de las zeolitas Al-ITQ-34 y Al(B)-ITQ-34.**

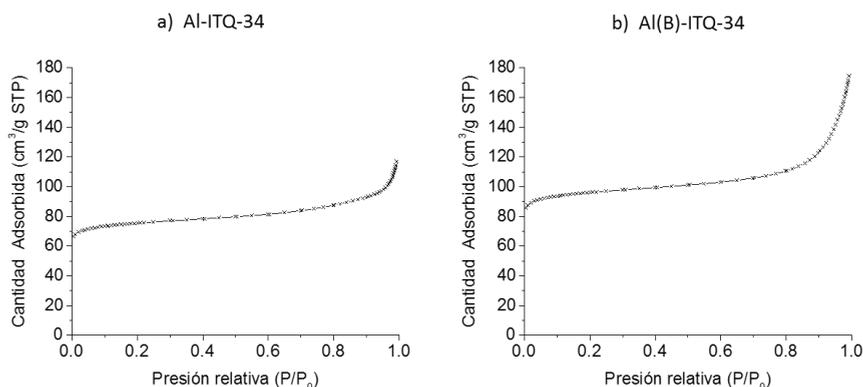
	(Si+Ge)/Al	Si/Ge	% P
<b>Al-ITQ-34</b> (por síntesis directa)	44	15	1.2
<b>Al(B)-ITQ-34</b> (aplicando tratamientos post-síntesis)	21	60	0.1

#### 4.3.5.2. Comparación de las propiedades de adsorción

Por adsorción de  $\text{N}_2$  se ha determinado la isoterma de fisisorción y las propiedades texturales de ambas zeolitas sintetizadas, zeolitas Al-ITQ-34 y Al(B)-ITQ-34.

Las isotermas de fisisorción (Figura 4.47) presentan una estabilización de la cantidad de  $\text{N}_2$  adsorbida por la zeolita hasta alcanzar valores de presión relativa elevadas. Esto indica que se tratan de isotermas de fisisorción tipo I (siguiendo la clasificación establecida por la IUPAC) y que se asocian a materiales microporosos.<sup>[69]</sup> La cantidad de  $\text{N}_2$  adsorbida por la zeolita Al(B)-ITQ-34 (zeolita

sintetizada aplicando tratamientos post-síntesis) es superior a la adsorbida por la zeolita Al-ITQ-34 (zeolita sintetizada por adición directa). Este efecto es debido a que en la zeolita Al-ITQ-34 se ha detectado la permanencia de especies  $PO_x$  retenidas en el interior de sus canales, los cuales provocan su parcial obturación y, por tanto, reducen su capacidad de adsorción. Al contrario, en la zeolita Al(B)-ITQ-34 ha sido posible la completa eliminación de las especies  $PO_x$ , quedando desbloqueado su sistema de canales y cavidades.



**Figura 4.47. Isothermas de fisisorción por adsorción de nitrógeno de las zeolitas (a) Al-ITQ-34, zeolita sintetizada por adición directa de alúmina, y (b) Al(B)-ITQ-34, zeolita sintetizada a partir de la síntesis en su forma borosilicato y posterior aplicación de tratamientos post-síntesis.**

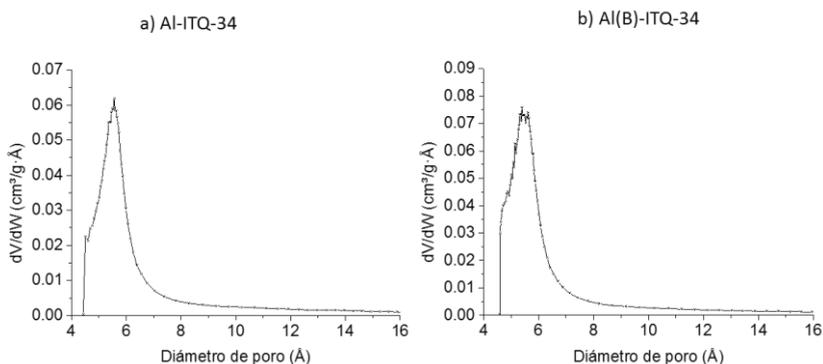
Como puede observarse en la Tabla 4.23, tanto el área BET como el área y volumen de microporo medido para la zeolita Al-ITQ-34 presentan un valor inferior a los obtenidos para la zeolita Al(B)-ITQ-34. Como se ha comentado en las isothermas de fisisorción, esta diferencia es debido a que en la zeolita Al-ITQ-34 han quedado especies  $PO_x$  obturando parcialmente su sistema de canales. El volumen de microporo obtenido para la zeolita Al(B)-ITQ-34 es de  $0.135 \text{ cm}^3/\text{g}$ , valor cercano al volumen de microporo aceptado para la zeolita ITQ-34 ( $0.150 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).<sup>[30]</sup>

**Tabla 4.23. Propiedades texturales de las zeolitas Al-ITQ-34 y Al(B)-ITQ-34.**

	Al-ITQ-34 (por síntesis directa)	Al(B)-ITQ-34 (aplicando tratamientos post-síntesis)
Área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	242.1	308.0
Área microporo ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	214.3	274.5
Volumen microporo ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.105	0.135

Por adsorción de argón y haciendo uso del formalismo de Horvath-Kawazoe, se ha determinado para ambas zeolitas un valor de distribución del

tamaño de poro alrededor de 5.5 Å, Figura 4.48. Dicho valor corresponde a zeolitas de tamaño de poro mediano.



**Figura 4.48. Distribución del tamaño de poro de las zeolitas (a) Al-ITQ-34, zeolita sintetizada por adición directa de alúmina, y (b) Al(B)-ITQ-34, zeolita sintetizada a partir de la síntesis en su forma borosilicato y posterior aplicación de tratamientos post-síntesis.**

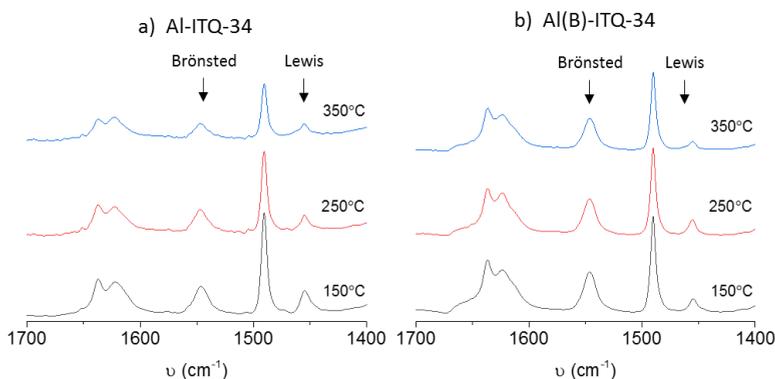
A partir de los resultados obtenidos tras adsorber  $N_2$  en ambas zeolitas sintetizadas, queda comprobado que la capacidad de adsorción es mayor siguiendo la vía de síntesis descrita para la zeolita Al(B)-ITQ-34. Esto es debido principalmente a que ha sido posible la eliminación total de las especies  $PO_x$  formadas por descomposición del ADE. Probablemente, la total eliminación de dichas especies se vea favorecida al formarse durante la calcinación de la zeolita como borosilicato, es decir, en ausencia de aluminio. Aunque el tratamiento de intercambio de boro por aluminio se realice previamente a la eliminación de las especies  $PO_x$ , la interacción entre el fósforo y el aluminio es menor que cuando la zeolita calcinada se encuentra como aluminosilicato.

#### 4.3.5.3. Comparación de las propiedades ácidas

La fuerza ácida de ambas zeolitas ITQ-34 con aluminio sintetizadas se ha estudiado por espectroscopia de FTIR a diferentes temperaturas, empleando piridina como molécula sonda.

En la Figura 4.49 se muestra la región de las vibraciones características de la tensión C-C del anillo de piridina de IR a las temperaturas de desorción de piridina correspondientes a 150, 250 y 350 °C. En ella se observa cómo, en ambas zeolitas, tanto para los centros ácidos de Brönsted (banda centrada a 1550 ppm) como para los centros ácidos de Lewis (banda centrada a 1450 ppm), la cantidad de piridina que interacciona con dichos centros decrece ligeramente conforme se aumenta la temperatura de desorción.<sup>[71,72]</sup> El espectro de IR correspondiente a la zeolita Al(B)-ITQ-34 presenta una mayor área tanto de centros ácidos Brönsted como de centros ácidos de Lewis. La zeolita Al(B)-ITQ-

34 muestra también una disminución menor de ambas bandas a lo largo del análisis, sobretodo en la banda correspondiente a los centros ácidos de Brönsted, indicativo de la presencia de centros ácidos fuertes.



**Figura 4.49. Espectros de IR tras la desorción de piridina a 150, 250 y 350 °C de las zeolitas (a) Al-ITQ-34, zeolita sintetizada por adición directa de alúmina, y (b) Al(B)-ITQ-34, zeolita sintetizada a partir de la síntesis en su forma borosilicato y posterior aplicación de tratamientos post-síntesis.**

Las conclusiones obtenidas de la Figura 4.49 se ven más claras en la Tabla 4.24 y Tabla 4.25, donde se muestra el cálculo de la cantidad de piridina retenida en cada uno de los centros ácidos a las diferentes temperaturas de desorción.<sup>[73]</sup> En ellas se observa como la cantidad de piridina presente en la zeolita Al(B)-ITQ-34 (Tabla 4.25), zeolita sintetizada aplicando tratamientos post-síntesis, es mucho mayor que en la zeolita Al-ITQ-34 (Tabla 4.24), zeolita sintetizada por adición directa de aluminio. Además, la zeolita Al(B)-ITQ-34 es capaz de retener una mayor proporción de la piridina adsorbida al inicio del análisis, relación  $C(B)_{350}/C(B)_{150}$  y  $C(L)_{350}/C(L)_{150}$ . Este hecho se traduce en una mayor fortaleza ácida. Para ambas zeolitas, los centros ácidos de Brönsted presentan una mayor fuerza que los centros ácidos de Lewis. En concreto, los centros ácidos de Brönsted de la zeolita Al(B)-ITQ-34 son capaces de retener un 75% de la piridina adsorbida.

**Tabla 4.24. Propiedades ácidas de la zeolita Al-ITQ-34.**

	Al-ITQ-34 (por síntesis directa)			
	Área Brönsted	Área Lewis	C(B) (μmol py/g)	C(L) (μmol py/g)
<b>350 °C</b>	0.297	0.172	20	9
<b>250 °C</b>	0.486	0.210	33	11
<b>150 °C</b>	0.661	0.366	45	19

$$C(B)_{350}/C(B)_{150} = 0.45$$

$$C(L)_{350}/C(L)_{150} = 0.47$$

Tabla 4.25. Propiedades ácidas de la zeolita Al(B)-ITQ-34.

Al(B)-ITQ-34 (aplicando tratamientos post-síntesis)				
	Área Brönsted	Área Lewis	C(B) ( $\mu\text{mol py/g}$ )	C(L) ( $\mu\text{mol py/g}$ )
350 °C	3.271	0.469	187	20
250 °C	3.770	0.854	215	37
150 °C	4.354	0.908	249	39

$$C(B)_{350}/C(B)_{150} = 0.75$$

$$C(L)_{350}/C(L)_{150} = 0.52$$

En la Figura 4.50 se muestran los espectros de IR, obtenidos también por espectroscopia de FTIR, tras evacuar la zeolita a 400 °C y adsorber y desorber piridina a 150 °C en la región de las vibraciones características de los grupos OH.

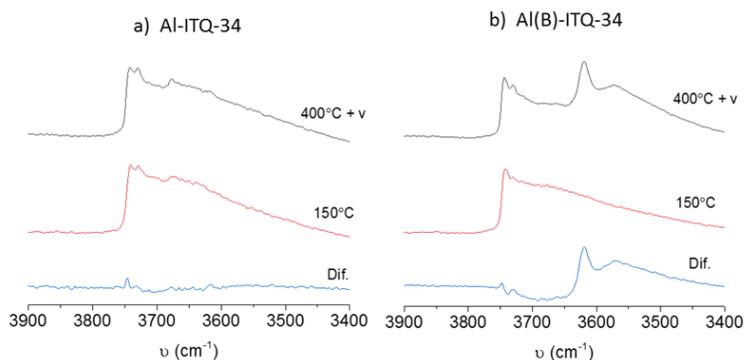


Figura 4.50 Espectros de IR tras evacuar la muestra a 400 °C, tras desorber piridina en la zeolita a 150 °C y la resta entre ambas de las zeolitas (a) Al-ITQ-34, zeolita sintetizada por adición directa de alúmina, y (b) Al(B)-ITQ-34, zeolita sintetizada a partir de la síntesis en su forma borosilicato y posterior aplicación de tratamientos post-síntesis.

En ambas zeolitas se observa una banda entre la región 3745 y 3700  $\text{cm}^{-1}$ , la cual no varía su intensidad a lo largo del análisis realizado. Dicha banda se asocia con especies OH terminales con un carácter ácido débil,<sup>[74,75]</sup> razón por la que no existe prácticamente diferencia entre las bandas obtenidas a las diferentes temperaturas.

La zeolita Al-ITQ-34 presenta una banda en la región entre 3680 y 3650  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a especies OH que se encuentran enlazados a aluminio extra-red y/o a especies fosfato con un carácter ácido débil.<sup>[74,75,93,94]</sup> En la zeolita Al(B)-ITQ-34 no se aprecia ninguna señal en dicho rango, debido a la presencia prácticamente nula tanto de fósforo como de aluminio en coordinación octaédrica.

Los grupos hidroxilo puente Si-OH-Al, están originados por la presencia de aluminio en la red cristalina de la zeolita y que dan lugar a centros ácidos de Brönsted con un carácter ácido fuerte. Estos grupos OH se asocian con las bandas presentes en la región comprendida entre 3650 y 3500  $\text{cm}^{-1}$ . En el análisis realizado sobre la zeolita Al-ITQ-34 no se observa ninguna banda apreciable en esta región. Puede ser que dicha banda no se aprecie por no tener una gran intensidad y solaparse con la cola de la banda obtenida en la región comprendida entre 3680 y 3650  $\text{cm}^{-1}$ . De hecho, el espectro obtenido por diferencia de ambas medidas, muestra un pico en torno a 3630  $\text{cm}^{-1}$  de baja área, posiblemente asociado a la presencia de una pequeña cantidad de centros ácidos de Brönsted. Por el contrario, en la zeolita Al(B)-ITQ-34 se observan dos bandas de gran intensidad al evacuar la zeolita a 400 °C que no están presentes al adsorber y desorber piridina en la zeolita a 150 °C, confirmándose el fuerte carácter ácido de estos grupos hidroxilo. La presencia de dos bandas en dicha región probablemente se deba al hecho de que el aluminio se encuentra localizado en distintos canales o cristalográficamente no equivalentes.

Por tanto, las relaciones (Si+Ge)/Al resultantes, así como la eliminación de fósforo alcanzada para cada una de las zeolitas sintetizadas, afectan claramente en la acidez de la zeolita final. Cuando la síntesis se ha llevado a cabo sintetizando en primer lugar la zeolita B-ITQ-34 y posteriormente se han empleado tratamientos post-síntesis, zeolita Al(B)-ITQ-34, la concentración de piridina detectada por espectroscopia de FTIR a las diferentes temperaturas de desorción es muy superior. La fortaleza ácida de la zeolita Al(B)-ITQ-34 llega a ser 1.5 veces superior en los centros ácidos de Brönsted en comparación con la fortaleza ácida de los mismos en la zeolita Al-ITQ-34.

#### **4.4. CONCLUSIONES**

La previa incorporación de boro en la síntesis hidrotérmica de las zeolitas ITQ-13 (ITH) e ITQ-34 (ITR), seguido de la posterior aplicación de tratamientos post-síntesis de intercambio de boro por aluminio, permite la obtención de ambas zeolitas con un alto contenido en aluminio. Además, se consigue evitar la presencia de germanio en la zeolita ITQ-13 rica en aluminio y reducirlo considerablemente en la zeolita ITQ-34 rica en aluminio. Mediante esta vía de síntesis se consigue, en ambos casos, la obtención de catalizadores con una gran fuerza ácida.

En concreto, siguiendo el procedimiento descrito para la zeolita Al(B)-ITQ-13, se ha conseguido sintetizar la zeolita ITQ-13 con una relación Si/Al > 14, que corresponde a un contenido en aluminio considerablemente superior a lo descrito en bibliografía para dicha zeolita. Además, al contrario que en la mayoría de las síntesis de la zeolita Al-ITQ-13 descritas en bibliografía, se ha

evitado el uso de germanio, reduciéndose los costes de síntesis y evitándose problemas de inestabilidad de la estructura zeolítica. La zeolita ITQ-13 rica en aluminio resultante presenta una fortaleza ácida superior a las descritas previamente en bibliografía.

En cuanto a la zeolita ITQ-34, se ha conseguido por primera vez la incorporación de aluminio en su estructura con una relación  $(\text{Si}+\text{Ge})/\text{Al} = 21$ . Aunque no ha sido posible evitar la presencia de germanio, se ha reducido su contenido considerablemente, hasta una relación  $\text{Si}/\text{Ge} = 60$ . Además, se ha encontrado una vía para eliminar los problemas de obturación que causan las especies  $\text{PO}_x$  formadas por el uso de moléculas fosfonio como ADEs. Finalmente, se ha obtenido la zeolita ITQ-34 rica en aluminio con un elevado carácter ácido. Las medidas de espectroscopia de FTIR muestran una elevada capacidad de adsorción de piridina con una retención de la misma del 75 % en los centros ácidos de Brønsted hasta temperaturas de 350 °C.

#### 4.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C.S. Cundy, P.A. Cox, Chem. Rev. 2003, 103, 663.
- [2] Q. Wu, Y. Ma, S. Wang, X. Meng, F.-S. Xiao, Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58, 11653.
- [3] S.I. Zones, H. Lee, M.E. Davis, J. Casci, A.W. Burton, Strategies in developing routes to commercialization of novel high silica zeolites, in: J. Čejka, N. Žilková, P.B.T.-S. in S.S. and C. Nachtigall (Eds.), Mol. Sieves From Basic Res. to Ind. Appl., Elsevier, 2005,1.
- [4] Y. Li, J. Yu, Chem. Rev. 2014, 114, 7268.
- [5] A. Deneyer, Q. Ke, J. Devos, M. Dusselier, Chem. Mater. 2020, 32, 4884.
- [6] J. Weitkamp, Solid State Ionics. 2000, 131, 175.
- [7] A. Corma, J. Catal. 2003, 216, 298.
- [8] P.B. Weisz, V.J. Frilette, J. Phys. Chem. 1960, 64, 382.
- [9] A. Corma, A. Martínez, Stud. Surf. Sci. Catal. 2005, 157, 337.
- [10] T.F. Degnan, J. Catal. 2003, 216, 32.
- [11] A. Corma, V. González-Alfaro, A. V Orchillés, Appl. Catal. A Gen. 1999, 187, 245.
- [12] G. Bellussi, P. Pollesel, Industrial applications of zeolite catalysis: production and uses of light olefins, in: J. Čejka, N. Žilková, P. Nachtigall (Eds.), Mol. Sieves From Basic Res. to Ind. Appl., Elsevier, 2005,1201.
- [13] N. Rahimi, R. Karimzadeh, Appl. Catal. A Gen. 2011, 398, 1.
- [14] C. Schroeder, V. Siozios, C. Mück-Lichtenfeld, M. Hunger, M.R. Hansen, H. Koller, Chem. Mater. 2020, 32, 1564.
- [15] R. Beaumont, D. Barthomeuf, J. Catal. 1972, 26, 218.
- [16] J. WEITKAMP, P. KLEINSCHMIT, A. KISS, C.H. BERKE, THE

- HYDROPHOBICITY INDEX – A VALUABLE TEST FOR PROBING THE SURFACE PROPERTIES OF ZEOLITIC ADSORBENTS OR CATALYSTS, in: R. Von Ballmoos, J.B. Higgins, M.M.J.B.T.-P. From the N.I.Z.C. Treacy (Eds.), Butterworth-Heinemann, 1993,79.
- [17] A. Corma, Chem. Rev. 1995, 95, 559.
- [18] G.T. KOKOTAILO, S.L. LAWTON, D.H. OLSON, W.M. MEIER, Nature. 1978, 272, 437.
- [19] Y. Ji, H. Yang, W. Yan, Catal. . 2017, 7, .
- [20] T.F. Degnan, G.K. Chitnis, P.H. Schipper, Microporous Mesoporous Mater. 2000, 35–36, 245.
- [21] M.F. Alotibi, B.A. Alshammari, M.H. Alotaibi, F.M. Alotaibi, S. Alshihri, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, Catal. Surv. from Asia. 2020, 24, 1.
- [22] C.H. Zandonai, P.H. Yassue-Cordeiro, S.B. Castellã-Pergher, M.H.N.O. Scaliante, N.R.C. Fernandes-Machado, Fuel. 2016, 172, 228.
- [23] C. Perego, A. Carati, 2008,.
- [24] I.Z.A. (IZA), <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [25] Y. Lee, S.J. Kim, G. Wu, J.B. Parise, Chem. Mater. 1999, 11, 879.
- [26] E. Kapaca, A. Burton, E. Terefenko, H. Vroman, S.C. Weston, M. Kochersperger, M. Afeworki, C. Paur, L. Koziol, P. Ravikovitch, H. Xu, X. Zou, T. Willhammar, Inorg. Chem. 2019, 58, 12854.
- [27] R. Simancas, J.L. Jordá, F. Rey, A. Corma, A. Cantín, I. Peral, C. Popescu, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 3342.
- [28] C. Baerlocher, F. Gramm, L. Massüger, L.B. McCusker, Z. He, S. Hovmöller, X. Zou, Science (80-. ). 2007, 315, 1113 LP.
- [29] A. Corma, M. Puche, F. Rey, G. Sankar, S.J. Teat, Angew. Chemie Int. Ed. 2003, 42, 1156.
- [30] A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, J.L. Jorda, F. Rey, G. Sastre, K.G. Strohmaier, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 16482.
- [31] N. Takako, I. Takuji, A. Chie, H. Yasuhisa, K. Yoshimichi, H. Takaaki, Cryst. Growth Des. 2012, 12, 1752.
- [32] G.T. KOKOTAILO, P. CHU, S.L. LAWTON, W.M. MEIER, Nature. 1978, 275, 119.
- [33] A.K. Cheetham, H. Fjellvg, T.E. Gier, K.O. Kongshaug, K.P. Lillerud, G.D. Stucky, 05-O-05-Very open microporous materials: from concept to reality, in: A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, J.B.T.-S. in S.S. and C. Vadrine (Eds.), Zeolites Mesoporous Mater. Daw. 21st Century, Elsevier, 2001,158.
- [34] L. Tang, L. Shi, C. Bonneau, J. Sun, H. Yue, A. Ojuva, B.-L. Lee, M. Kritikos, R.G. Bell, Z. Bacsik, J. Mink, X. Zou, Nat. Mater. 2008, 7, 381.
- [35] C. Baerlocher, D. Xie, L.B. McCusker, S.-J. Hwang, I.Y. Chan, K. Ong, A.W. Burton, S.I. Zones, Nat. Mater. 2008, 7, 631.
- [36] S.L. Lawton, J.M. Bennett, J.L. Schlenker, M.K. Rubin, J. Chem. Soc. Chem.

- Commun. 1993, 894.
- [37] F. Gramm, C. Baerlocher, L.B. McCusker, S.J. Warrender, P.A. Wright, B. Han, S.B. Hong, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*. 2006, 444, 79.
- [38] Y. Lorgouilloux, M. Dodin, J.-L. Paillaud, P. Caullet, L. Michelin, L. Josien, O. Ersen, N. Bats, *J. Solid State Chem.* 2009, 182, 622.
- [39] *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 1973, 137, 113.
- [40] M.O. Cichocka, Y. Lorgouilloux, S. Smeets, J. Su, W. Wan, P. Caullet, N. Bats, L.B. McCusker, J.-L. Paillaud, X. Zou, *Cryst. Growth Des.* 2018, 18, 2441.
- [41] A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, J.L. Jorda, F. Rey, K. Boulahya, J.M. Gonzalez-Calbet, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 9305.
- [42] R. Castañeda, A. Corma, V. Fornés, J. Martínez-Triguero, S. Valencia, *J. Catal.* 2006, 238, 79.
- [43] P. Zeng, X. Guo, X. Zhu, Q. Guo, Y. Wang, S. Ren, B. Shen, *Microporous Mesoporous Mater.* 2017, 246, 186.
- [44] L. Beitone, T. Loiseau, G. Férey, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 3962.
- [45] A. Corma, M.E. Davis, *ChemPhysChem.* 2004, 5, 304.
- [46] G. Sastre, J.A. Vidal-Moya, T. Blasco, J. Rius, J.L. Jordá, M.T. Navarro, F. Rey, A. Corma, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2002, 41, 4722.
- [47] J.A. Vidal-Moya, T. Blasco, F. Rey, A. Corma, M. Puche, *Chem. Mater.* 2003, 15, 3961.
- [48] M.A. Cambor, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, *Top. Catal.* 1999, 9, 59.
- [49] R. Zahradník, P. Hobza, B. Wichterlová, J. Čejka, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 1993, 58, 2474.
- [50] C.T.W. Chu, C.D. Chang, *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 1569.
- [51] N. Bats, L. Rouleau, J.-L. Paillaud, P. Caullet, Y. Mathieu, S. Lacombe, Recent developments in the use of hexamethonium salts as structure directing agents in zeolite synthesis, in: E. van Steen, I.M. Claeys, L.H.B.T.-S. in S.S. and C. Callanan (Eds.), *Recent Adv. Sci. Technol. Zeolites Relat. Mater.*, Elsevier, 2004, 283.
- [52] G. Giordano, J.B. Nagy, E.G. Derouane, *J. Mol. Catal. A Chem.* 2009, 305, 34.
- [53] G. Sastre, A. Pulido, R. Castañeda, A. Corma, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 8830.
- [54] X. Liu, Y. Chu, Q. Wang, W. Wang, C. Wang, J. Xu, F. Deng, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2017, 87, 1.
- [55] R.F. Lobo, S.I. Zones, M.E. Davis, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 1995, 21, 47.
- [56] J.L. Casci, B.M. Lowe, T. V Whittam, 1985,.
- [57] N.A. Briscoe, D.W. Johnson, M.D. Shannon, G.T. Kokotailo, L.B. McCusker, *Zeolites*. 1988, 8, 74.

- [58] D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, 1974.
- [59] J.C. Jansen, Chapter 5A The preparation of oxide molecular sieves A. Synthesis of zeolites, in: H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C.B.T.-S. in S.S. and C. Jansen (Eds.), *Introd. to Zeolite Sci. Pract.*, Elsevier, 2001,175.
- [60] C. Xu, J.-Q. Guan, S.-J. Wu, Q.-B. Kan, *Acta Physico-Chimica Sin.* 2009, 25, 2275.
- [61] S.I. Zones, R.J. Darton, R. Morris, S.-J. Hwang, *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, 652.
- [62] L. Delmotte, M. Soulard, F. Guth, A. Seive, A. Lopez, J.L. Guth, *Zeolites.* 1990, 10, 778.
- [63] L. Zhang, Y. Song, G. Li, Q. Zhang, S. Zhang, J. Xu, F. Deng, Y. Gong, *RSC Adv.* 2015, 5, 61354.
- [64] J.L. Guth, L. Delmonte, M. Soulard, B. Brunard, J.F. Joly, D. Espinat, *Zeolites.* 1992, 12, 929.
- [65] J.I. Corredor, A. Cota, E. Pavón, M.D. Alba, *Am. Mineral.* 2013, 98, 1000.
- [66] M. Hunger, E. Brunner, *Mol. Sieves.* 2004, 4, 201.
- [67] A.G. Stepanov, Chapter 4 - Basics of Solid-State NMR for Application in Zeolite Science: Material and Reaction Characterization, in: B.F. Sels, L.M.B.T.-Z. and Z.-L.M. Kustov (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2016,137.
- [68] S.M.C. Menezes, V.L. Camorim, Y.L. Lam, R.A.S. San Gil, A. Bailly, J.P. Amoureux, *Appl. Catal. A Gen.* 2001, 207, 367.
- [69] K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603.
- [70] F.J. Llopis, G. Sastre, A. Corma, *J. Catal.* 2006, 242, 195.
- [71] E.P. Parry, *J. Catal.* 1963, 2, 371.
- [72] X. Liu, *Infrared and Raman Spectroscopy BT - Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial*, in: A.W. Chester, E.G. Derouane (Eds.), Springer Netherlands, Dordrecht, 2009,197.
- [73] C.A. Emeis, *J. Catal.* 1993, 141, 347.
- [74] W.E. Farneth, R.J. Gorte, *Chem. Rev.* 1995, 95, 615.
- [75] B.A. Aufdembrink, D.P. Dee, P.L. McDaniel, T. Mebrahtu, T.L. Slager, *J. Phys. Chem. B.* 2003, 107, 10025.
- [76] B. Gil, S.I. Zones, S.-J. Hwang, M. Bejblová, J. Čejka, *J. Phys. Chem. C.* 2008, 112, 2997.
- [77] C. Xu, J. Guan, S. Wu, M. Jia, T. Wu, Q. Kan, *React. Kinet. Mech. Catal.* n.d., 99, 193.
- [78] W. Skistad, S. Teketel, F.L. Bleken, P. Beato, S. Bordiga, M.H. Nilsen, U. Olsbye, S. Svelle, K.P. Lillerud, *Top. Catal.* 2014, 57, 143.
- [79] H. Ma, Y. Chen, S. Wang, Z. Wei, Z. Qin, M. Dong, J. Li, W. Fan, *J. Wang, Catal. Sci. Technol.* 2018, 8, 521.
- [80] H. Ma, Y. Chen, Z. Wei, S. Wang, Z. Qin, M. Dong, J. Li, J. Wang, W. Fan, *ChemPhysChem.* 2018, 19, 496.

- [81] A. Corma, C. Corell, V. Fornés, W. Kolodziejski, J. Pérez-Pariente, *Zeolites*. 1995, 15, 576.
- [82] D.L. Dorset, G.J. Kennedy, K.G. Strohmaier, M.J. Diaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 8862.
- [83] J.A. Lercher, G. Rumpmayr, *Appl. Catal.* 1986, 25, 215.
- [84] R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, M.T. Navarro, A. Cantín, J.L. Jordá, G. Sastre, A. Corma, F. Rey, *Science* (80- ). 2010, 330, 1219 LP.
- [85] A. Corma, F. Rey García, M.T. Navarro, R. Simancas, N. Velamazan, Á. Cantín, J.L. Jordá Moret, 2010, .
- [86] E.C. de Oliveira Lima, J.M. Moita Neto, F.Y. Fujiwara, F. Galembeck, *J. Colloid Interface Sci.* 1995, 176, 388.
- [87] G. Caeiro, P. Magnoux, J.M. Lopes, F.R. Ribeiro, S.M.C. Menezes, A.F. Costa, H.S. Cerqueira, *Appl. Catal. A Gen.* 2006, 314, 160.
- [88] K. Damodaran, J.W. Wiench, S.M. Cabral de Menezes, Y.L. Lam, J. Trebosc, J.-P. Amoureux, M. Pruski, *Microporous Mesoporous Mater.* 2006, 95, 296.
- [89] T. Blasco, A. Corma, J. Martínez-Triguero, *J. Catal.* 2006, 237, 267.
- [90] C.Y. Chen, S.I. Zones, 11-P-16 - From borosilicate to gallo- and aluminosilicate zeolites: new methods for lattice substitution via post-synthetic treatment, in: A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, J.B.T.-S. in S.S. and C. Vedrine (Eds.), *Zeolites Mesoporous Mater. Daw. 21st Century*, Elsevier, 2001,211.
- [91] S.I. Zones, A. Benin, S.-J. Hwang, D. Xie, S. Elomari, M.-F. Hsieh, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 1462.
- [92] F. Gao, M. Jaber, K. Bozhilov, A. Vicente, C. Fernandez, V. Valtchev, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 16580.
- [93] A. Jentys, G. Rumpmayr, J.A. Lercher, *Appl. Catal.* 1989, 53, 299.
- [94] B. Rebenstorf, T. Lindblad, S.L.T. Andersson, *J. Catal.* 1991, 128, 293.



# CAPÍTULO 5.

## ZEOLITA ITQ-24 (IWR)

### 5.1. INTRODUCCIÓN

Las zeolitas con sistemas de canales tridireccionales de poro grande (con anillos formados por 12 tetraedros), como la zeolita Y <sup>[1]</sup> y la zeolita beta,<sup>[2]</sup> presentan un gran número de aplicaciones en procesos petroquímicos como catalizadores. Por otro lado, la zeolita ZSM-5,<sup>[3]</sup> con un sistema tridireccional de canales de poro mediano (con anillos de 10 tetraedros), es una de las zeolitas más utilizadas como catalizador selectivo. Por esta razón, las zeolitas cuya estructura está formada por sistemas de canales de 10 y 12 miembros interconectados, ofrecen una combinación de actividad de reacción, selectividad y estabilidad que no se encuentran en otros catalizadores.<sup>[4]</sup> Al presentar canales con diferentes tamaño de poro, permiten la difusión selectiva de moléculas de diferentes dimensiones, así como la reacción de las diferentes moléculas en su interior en la orientación más favorable para obtener los productos deseados.<sup>[5,6]</sup> El tamaño de poro mediano y grande de los mismos, facilita la difusión de moléculas de gran tamaño y reduce los problemas de obstrucción del sistema de canales de la zeolita.

Actualmente en la IZA sólo se encuentran 8 tipos de estructuras que presentan un sistema de canales tridireccional formados por anillos de 10 y 12 tetraedros: BOG (zeolita natural boggsita y su análogo sintético ITQ-47),<sup>[7,8]</sup> CON (zeolitas SSZ-26, SSZ-33 y CIT-1),<sup>[9-11]</sup> ITG (zeolita ITQ-38),<sup>[12]</sup> IWR (zeolita ITQ-24),<sup>[13]</sup> MSE (zeolitas MCM-68, YNU-2 y YNU-3),<sup>[14-16]</sup> UOY (zeolita IM-20),<sup>[17]</sup> -ITN (zeolita ITQ-39),<sup>[18]</sup> y SFV (zeolita SSZ-57).<sup>[19]</sup> Las estructuras tipo -ITN y SFV se tratan de materiales altamente desordenados.

Entre esta lista se encuentra la zeolita ITQ-24 (con estructura tipo IWR). Castañeda et al. fueron los primeros en sintetizar la zeolita ITQ-24, obteniéndola como germanosilicato e incorporando aluminio por un lado y titanio más boro por otro.<sup>[13]</sup> La presencia de germanio fue importante para su síntesis, ya que la

estructura de dicha zeolita presenta unidades secundarias del tipo D4R. Además del característico sistema de canales que presenta la zeolita ITQ-24, la presencia de aluminio le confiere fuertes centros ácidos de Brönsted. Esta zeolita presenta un gran interés como catalizador en una amplia variedad de procesos, como en procesos de craqueo catalítico de hidrocarburos, hidrocraqueo catalítico de hidrocarburos, reformado de hidrocarburos, alquilación de aromáticos con olefinas, esterificación, acilación y reacción de anilina con formaldehído.<sup>[20-25]</sup> Por otro lado, la incorporación de titanio en su estructura le permite su aplicabilidad como catalizador en reacciones de oxidación, epoxidación y en procesos fotoquímicos.<sup>[26-28]</sup>

El problema principal que presenta la zeolita ITQ-24 en su uso como catalizador es la complicada reproducibilidad de su proceso de síntesis debido al ADE empleado, dihidróxido de hexametonio ( $\text{HXM}(\text{OH})_2$ ). Este compuesto orgánico es un ADE muy flexible, por lo que puede adoptar una gran variedad de formas y, por tanto, estabilizar diferentes estructuras zeolíticas.<sup>[29]</sup> De hecho, el  $\text{HXM}(\text{OH})_2$  es un ADE utilizado en una multitud de síntesis de zeolitas.<sup>[30,31]</sup> Este hecho provoca que, durante su utilización en la síntesis de la zeolita ITQ-24, exista una elevada probabilidad de obtener impurezas junto con la fase deseada o, directamente, la cristalización de una zeolita diferente.

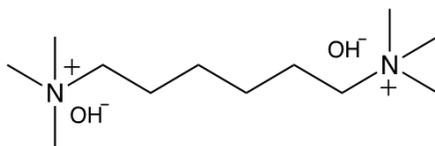
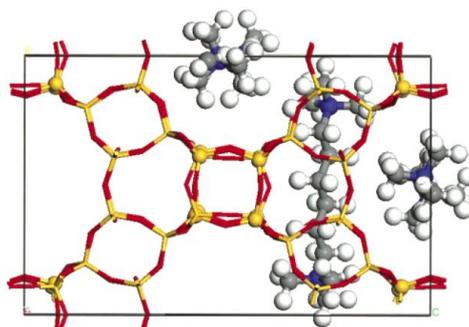


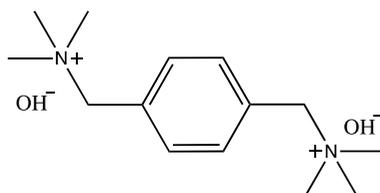
Figura 5.1. Representación de la molécula dihidróxido de hexametonio ( $\text{HXM}(\text{OH})_2$ ).

De hecho, Sastre et al. demostraron que la energía de interacción entre el  $\text{HXM}(\text{OH})_2$  y los canales que forman la estructura zeolítica, se ve menos favorecida en los sistemas de canales formados por anillos de 12 tetraedros con respecto a los sistemas de canales de menor tamaño. Por ello, el empleo de  $\text{HXM}(\text{OH})_2$  como ADE dificulta la síntesis de la zeolita ITQ-24, a la vez que favorece la cristalización de estructuras zeolíticas con tamaños de poro inferiores. Este estudio se llevó a cabo con diferentes zeolitas, incluida la zeolita ITQ-24.<sup>[32]</sup>



**Figura 5.2. Incorporación del compuesto orgánico HXM(OH)<sub>2</sub> en la red cristalina de la zeolita ITQ-24.<sup>[32]</sup>**

Con el objetivo de facilitar el proceso de síntesis de la zeolita ITQ-24, se ha buscado un ADE que dirija de forma selectiva a la cristalización de esta zeolita en un amplio rango de composiciones. Para ello, se ha buscado una molécula que presente una geometría parecida al HXM(OH)<sub>2</sub> pero que ocupe un volumen superior, con el fin de favorecer la interacción entre el ADE y los canales y cavidades de la zeolita. Además, se ha considerado interesante que posea una menor flexibilidad, dificultando de esta forma la posible cristalización de otras fases como impurezas. El ADE estudiado ha sido dihidróxido de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno (MMB(OH)<sub>2</sub>). La formación de este compuesto orgánico únicamente requiere de una etapa de síntesis y del proceso de intercambio iónico, empleándose para ello reactivos de partida económicos.

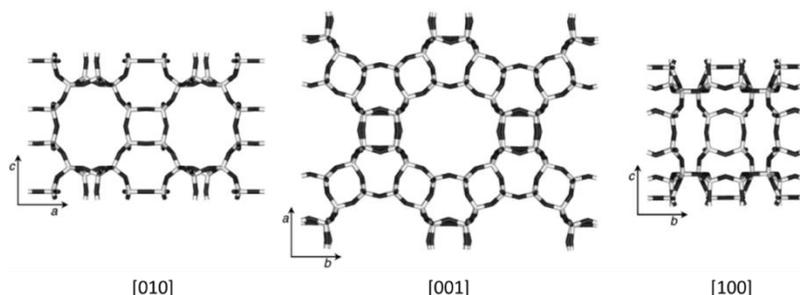


**Figura 5.3. Representación de la molécula dihidróxido de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno (MMB(OH)<sub>2</sub>).**

En concreto, el estudio realizado se ha centrado en la síntesis de las zeolitas Al-ITQ-24 y Ti-ITQ-24 con una elevada reproducibilidad. Por un lado, se ha buscado una elevada incorporación de aluminio en la red cristalina de la zeolita ITQ-24 (relación Si/Al < 30). Por otro, se ha estudiado la incorporación de titanio en la mayor cantidad posible, teniendo en cuenta las dificultades que presenta el intercambio isomórfico de silicio por titanio debido a su elevado tamaño. Además, se ha buscado reducir lo máximo posible en ambas zeolitas el contenido en germanio, para evitar problemas de inestabilidad de la estructura zeolítica en su uso como catalizador.<sup>[33,34]</sup>

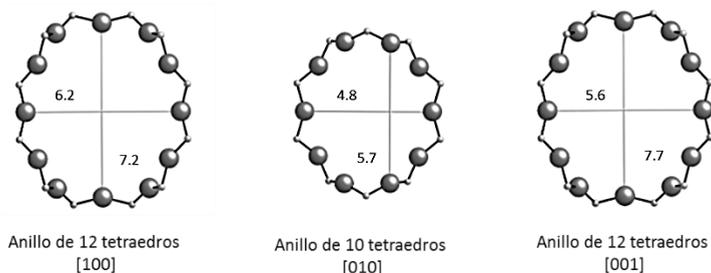
### 5.1.1. ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA ITQ-24 (IWR)

La estructura de la zeolita ITQ-24 (IWR) está formada por el entrecruzamiento de tres sistemas de canales de poro grande y medio,  $12 \times 10 \times 12$ , dando lugar al sistema de canales tridireccional que se muestra en la Figura 5.4.<sup>[13,20]</sup>



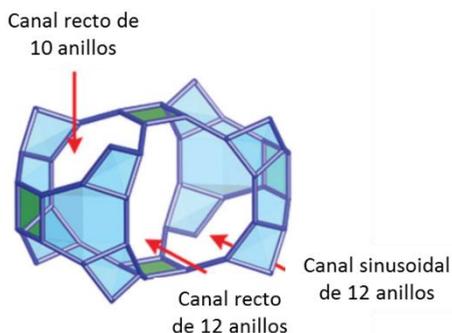
**Figura 5.4. Vista de la estructura zeolítica de la zeolita ITQ-24 a lo largo de los tres ejes cristalográficos.**

Los anillos de 12 tetraedros definen un sistema de canales rectos con una apertura de poro aproximada de  $7.7 \times 5.6 \text{ \AA}$ , situados perpendicularmente al plano  $ab$ , y otro sistema de canales sinusoidales a lo largo del eje cristalográfico  $a$  con apertura de poro de  $7.2 \times 6.2 \text{ \AA}$ . Paralelamente al eje cristalográfico  $b$  se encuentra el sistema de canales de tamaño de poro medio, formados por anillos de 10 miembros, con una apertura de poro de  $5.7 \times 4.8 \text{ \AA}$  (Figura 5.5).<sup>[13,20]</sup>



**Figura 5.5. Tamaño y apertura de poro de cada uno de los canales que forman la estructura zeolítica de la zeolita ITQ-24 (Å).**

Las cavidades que forman la intersección de los tres canales descritos en la estructura de la zeolita ITQ-24 se muestra en la Figura 5.6. Los canales rectos con anillos de 12 tetraedros están separados unos de otros por unidades secundarias del tipo D4R, unidades en las que se encuentra la mayor parte del germanio presente en la estructura zeolítica.<sup>[35,36]</sup>



**Figura 5.6. Intersección de los canales que forman la estructura zeolítica de la zeolita ITQ-24.**

La zeolita ITQ-24 (estructura tipo IWR) pertenece a la familia de las zeolitas SSZ-33, SSZ-26 y CIT-1 (estructuras tipo CON). Las zeolitas SSZ-33 y SSZ-26 se tratan de materiales cuyas estructuras están formadas por la mezcla del polimorfo A y polimorfo B de esta familia de materiales. Ambos polimorfos, A y B, presentan las mismas unidades de construcción, pero pueden definirse con diferentes secuencias de apilamiento de las láminas que los forman. El polimorfo A presenta una estructura con una secuencia de apilamiento ABAB... con simetría ortorrómbica y el polimorfo B una secuencia de apilamiento ABCABC... con simetría monoclinica.<sup>[9,10]</sup> Por otro lado, la estructura de la zeolita CIT-1 corresponde puramente al polimorfo B.<sup>[11]</sup> El apilamiento de las láminas del polimorfo A en una secuencia AAA... dio lugar a la formación del polimorfo C, zeolita denominada como ITQ-24. Aunque las estructuras de todas las zeolitas que forman esta familia, zeolitas SSZ-33, SSZ-26, CIT-1 e ITQ-24, presentan un sistema de canales tridireccional con dos canales de anillos de 12 miembros y uno de 10 interconectados, la zeolita ITQ-24 es la única que presenta unidades secundarias D4R.<sup>[13]</sup>

### 5.1.2. SÍNTESIS DESCRITAS EN BIBLIOGRAFÍA DE LA ZEOLITA ITQ-24 (IWR)

En bibliografía existen varios trabajos en los que se estudia la síntesis de la zeolita ITQ-24 con diferentes modificaciones en su fórmula molecular y empleando para ello diferentes compuestos orgánicos como ADE. A continuación, se muestran y describen los trabajos publicados por orden cronológico.

- a) *Síntesis de la nueva estructura zeolítica IWR. Obtención de la zeolita ITQ-24 como aluminosilicato y titanosilicato con contenido en germanio (2003).*<sup>[13,20]</sup>

La zeolita ITQ-24 fue sintetizada por primera vez por Castañeda et al. como el polimorfo C de la familia de las zeolitas SSZ-33, SSZ-26 y CIT-1 al incorporar

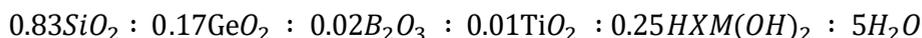
germanio a la estructura zeolítica. Como se ha comentado, la zeolita ITQ-24 es la única zeolita de esta familia que presenta unidades secundarias del tipo D4R.<sup>[32,37-39]</sup>

La zeolita ITQ-24 se sintetizó como aluminosilicato con germanio. Se empleó dihidróxido de hexametonio ( $\text{HXM}(\text{OH})_2$ ) como ADE y la síntesis se llevó a cabo en medio básico (medio  $\text{OH}^-$ ) con las siguientes relaciones molares en el gel de síntesis:



Mediante análisis químico se determinó una relación Si/Ge de 10 y (Si+Ge)/Al de 21, aunque una cantidad considerable de aluminio pasaba a posiciones de extra-red tras ser calcinada.<sup>[13]</sup> Posteriormente, el mismo grupo de investigación determinó que la sustitución de germanio por el uso de aniones fluoruro, que también estabilizan las unidades D4R,<sup>[40]</sup> favorece la cristalización de otras fases (zeolitas EU-1, ITQ-13 e ITQ-22 principalmente).<sup>[32]</sup>

En el mismo trabajo, se muestra la posibilidad de incorporar titanio en la red de la zeolita ITQ-24, siendo necesaria la incorporación adicional de boro y germanio.



De dicha síntesis, se obtuvo la zeolita Ti-ITQ-24 con la siguiente composición estructural: Si/Ge = 5, (Si+Ge)/Ti = 57 y (Si+Ge)/B = 23.<sup>[13]</sup>

Por tanto, empleando las condiciones de síntesis descritas por Castañeda et al. se consiguió sintetizar por primera vez la zeolita ITQ-24. Dicha zeolita se obtuvo como aluminosilicato por un lado y como titanosilicato adicionando boro por otro, sin ser posible su cristalización en ausencia de germanio y aluminio o boro. El problema principal que presentan dichas síntesis es su baja reproducibilidad, debido principalmente al uso de  $\text{HXM}(\text{OH})_2$  como ADE, tal y como se ha comentado con anterioridad.

*b) Síntesis de la zeolita ITQ-24 en ausencia de germanio. Obtención de la zeolita ITQ-24 como borosilicato en ausencia de germanio empleando  $\text{HXM}(\text{OH})_2$  como ADE y zeolita ITQ-24 pura sílice empleando un ADE de gran tamaño (2006).<sup>[41]</sup>*

Con el objetivo de aumentar el interés industrial de la zeolita ITQ-24, en cuanto a estabilidad hidrotérmica y costes principalmente,<sup>[33,34]</sup> Cantín et al. estudiaron la síntesis de la zeolita ITQ-24 en ausencia de germanio.

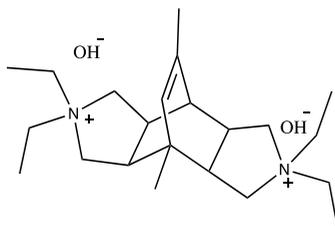
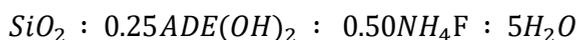
Al eliminar la adición de germanio, la estabilidad de las unidades secundarias D4R puede conseguirse mediante la introducción de aniones fluoruro.<sup>[40]</sup> Debido al elevado volumen de microporo que presenta la zeolita ITQ-24 con respecto al

volumen del  $HXM(OH)_2$ , la totalidad de la carga positiva aportada por el ADE que debe compensarse es superior a la carga negativa aportada por los aniones  $F^-$ . Por ello, para sintetizar la zeolita ITQ-24 en ausencia de impurezas fue necesario compensar dichas cargas mediante la adición de boro. De esta forma, obtuvieron la cristalización de la zeolita B-ITQ-24 en ausencia de germanio siguiendo las siguientes relaciones molares y adicionando zeolita ITQ-24 en forma de siembra:



Mediante tratamientos post-síntesis, se intercambiaron los átomos de boro por átomos de aluminio, obteniéndose la zeolita Al-ITQ-24 sin germanio con una relación  $Si/Al = 35$ .

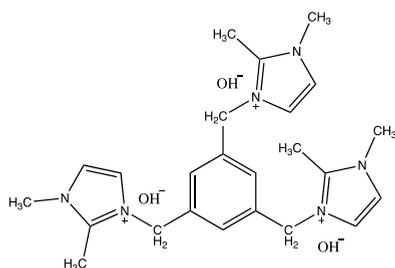
Por otro lado, para poder sintetizar la zeolita ITQ-24 pura sílice en ausencia de germanio se necesita disminuir el número de cargas positivas por celda unidad. Esto se consigue empleando un ADE con mayor tamaño y menor densidad de carga que el  $HXM(OH)_2$ . Para ello, emplearon dihidróxido de 4,8-(2-metil)etenobenzo[1,2-c:4,5-c']dipirrolio-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a decahidro como ADE con las relaciones molares en el gel de síntesis que se presentan a continuación. Esta síntesis requiere además la adición de zeolita ITQ-24 como siembra.



**Figura 5.7. Representación de la molécula dihidróxido de 4,8-(2-metil)etenobenzo[1,2-c:4,5-c']dipirrolio-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a decahidro.**

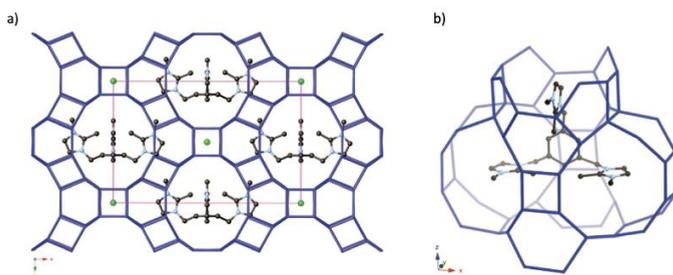
- c) *Localización del germanio y de las especies extra-red en la zeolita ITQ-24 empleando un ADE que se ajuste al sistema de canales y cavidad de la zeolita (2015).*<sup>[35]</sup>

Pinar et al. estudiaron la distribución del germanio y de los aniones fluoruro en la estructura de la zeolita ITQ-24. Para ello emplearon un compuesto orgánico como ADE que encajara bien en el sistema de cavidades y canales de la estructura zeolítica IWR. El ADE empleado fue trihidróxido de 1,3,5-tris(1,2-dimetilimidazolio) benceno. Con este ADE, sintetizaron la zeolita ITQ-24 como germanosilicato, en medio fluoruro y en ausencia de heteroátomos trivalentes:



**Figura 5.8. Representación de la molécula trihidróxido de 1,3,5-tris(1,2-dimetilimidazolio) benceno.**

Determinaron que el catión del ADE empleado se localizaba en las cavidades formadas por la intersección de los sistemas de canales de 10 y 12 tetraedros, tal y como se muestra en la Figura 5.9.



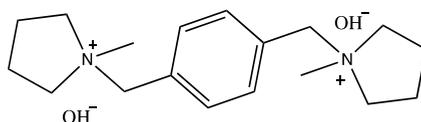
**Figura 5.9. Vista de la red cristalina de la zeolita ITQ-24 con el ADE localizado en la intersección de los sistemas de canales de 10 y 12 tetraedros a lo largo del eje cristalográfico (a) c y (b) b. Los átomos de oxígeno se han omitido. Los aniones fluoruro, representados en verde, ocupan el centro de las unidades D4R.**

Cada unidad secundaria del tipo D4R contiene un anión fluoruro, que corresponde a un total de dos aniones fluoruro por celda unidad. El exceso de cargas positivas aportadas por el ADE no compensadas por aniones fluoruro en cada celda unidad, se compensa por defectos estructurales y/o por iones hidróxido deslocalizados. En cuanto a la distribución del germanio, existe un reemplazo de la mitad de los átomos de silicio por átomos de germanio en las unidades D4R y un cuarto de los mismo en las unidades secundarias de simples anillos de cuatro miembros (S4R).

*d) Síntesis de la zeolita ITQ-24 como aluminosilicato en ausencia de germanio (2019).<sup>[42]</sup>*

Kemp et al. estudiaron recientemente la síntesis de la zeolita ITQ-24 con adición directa de aluminio y en ausencia de germanio. La síntesis la llevaron a

cabo en medio fluoruro y empleando como ADE dihidróxido de 1,1'-[1,4-fenilenobis 2 (metileno)]bis(1-metilpirrolidin-1-ío).



**Figura 5.10. Representación de la molécula dihidróxido de 1,1'-[1,4-fenilenobis 2 (metileno)]bis(1-metilpirrolidin-1-ío).**

La zeolita ITQ-24 se obtuvo con una relación Si/Al de 33, sin producirse la desaluminización parcial de la misma durante el proceso de calcinación.

A modo de resumen, la zeolita ITQ-24 se ha conseguido sintetizar con forma pura sílice e incorporando diferentes heteroátomos a su estructura (boro, aluminio y/o titanio) en presencia o ausencia de germanio. Debido a la baja selectividad que presenta el  $\text{HXM}(\text{OH})_2$  como ADE para dirigir a la cristalización de la zeolita ITQ-24, se han empleado diferentes ADEs con el fin de facilitar la reproducibilidad de su síntesis y/o realizar modificaciones en su composición. A excepción del  $\text{HXM}(\text{OH})_2$ , los ADEs utilizados en los trabajos descritos en bibliografía son compuestos orgánicos complejos no comerciales, cuya obtención conlleva varias etapas de síntesis con un elevado coste.

## 5.2. PLANTEAMIENTO

El objetivo marcado ha sido estudiar la síntesis de la zeolita ITQ-24 empleando un ADE que dirija a su cristalización de forma selectiva, permitiendo una elevada reproducibilidad de su proceso de síntesis en un amplio rango de condiciones. Además, se ha buscado el uso de un ADE que sea económico y sencillo de sintetizar. En concreto, el estudio se ha centrado en la síntesis de la zeolita ITQ-24 como aluminosilicato y como titanosilicato con un bajo contenido en germanio. De esta forma, se conseguiría aumentar la reproducibilidad de las síntesis de las zeolitas Al-ITQ-24 y Ti-ITQ-24 con respecto a las síntesis en las que se emplea  $\text{HXM}(\text{OH})_2$ ,<sup>[13]</sup> sin la necesidad de emplear un ADE cuya obtención conlleve varias etapas de síntesis y/o un coste elevado como en el caso del resto de los ADEs descritos en bibliografía.<sup>[35,41,42]</sup>

Para ello, el ADE utilizado ha sido dihidróxido de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno ( $\text{MMB}(\text{OH})_2$ ). Su efecto director hacia la zeolita ITQ-24 se ha estudiado realizando una gran variedad de experimentos mediante la aplicación de técnicas de alta capacidad (HT).<sup>[43,44]</sup> De esta forma, también ha sido posible conocer de manera rápida y bastante aproximada las condiciones de síntesis más favorables.

Con el objetivo de la utilización de la zeolita ITQ-24 en procesos catalíticos ácidos, se ha buscado sintetizar la zeolita ITQ-24 rica en aluminio con una relación Si/Al < 30 y con la mínima presencia de germanio posible. Por otro lado, se ha estudiado la incorporación de titanio en la red cristalina de la zeolita ITQ-24 en ausencia de heteroátomos trivalentes. Hasta ahora solo se ha conseguido la síntesis de la zeolita Ti-ITQ-24 en presencia de boro y germanio. En ambas síntesis se ha considera importante obtener una elevada reproducibilidad.

### 5.3. DIHIDRÓXIDO DE 1,4-DI[(TRIMETILAMONIO)METIL]BENCENO (MMB(OH)<sub>2</sub>) COMO ADE PARA LA SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-24

#### 5.3.1. DIHIDRÓXIDO DE 1,4-DI[(TRIMETILAMONIO)METIL]BENCENO

El compuesto orgánico seleccionado como ADE para dirigir hacia la cristalización de la zeolita ITQ-24 de forma selectiva ha sido el dihidróxido de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno (MMB(OH)<sub>2</sub>), Figura 5.3. Su fórmula molecular es (C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>)(OH)<sub>2</sub>.

El compuesto orgánico MMB(OH)<sub>2</sub> se trata de un ADE sencillo de sintetizar a partir de reactivos comerciales y económicos. El compuesto dibromuro de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno (MMB(Br)<sub>2</sub>) es fácil y rápido de preparar mediante un único paso de síntesis, en el que cada molécula de  $\alpha, \alpha'$ -dibromo-p-xileno se hace reaccionar con dos moléculas de trimetilamina (Figura 5.11). Tras 24 h de síntesis, se intercambian en un único paso los aniones bromuro por aniones hidróxido empleando para ello una resina de intercambio.

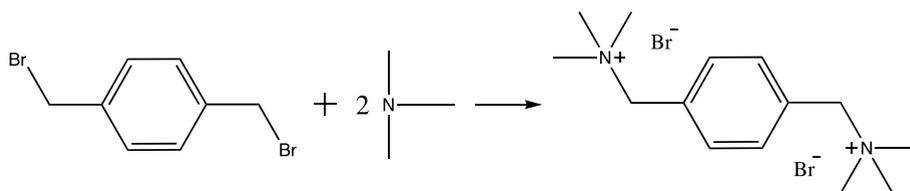


Figura 5.11 Síntesis orgánica del dibromuro de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno.

La introducción de un ciclo aromático en la cadena que conecta los dos átomos de nitrógeno cargados, aumenta la rigidez de la molécula orgánica y el volumen que ocupa la misma en el interior de la zeolita con respecto al HXM(OH)<sub>2</sub>. De esta forma, se espera favorecer la energía de interacción entre el ADE empleado y el sistema de canales y cavidades que forman la red cristalina de la zeolita ITQ-24. La relación C/N<sup>+</sup> de la molécula MMB<sup>2+</sup> es de 7, es decir, presenta una densidad de carga ligeramente inferior al HXM<sup>2+</sup> (relación C/N<sup>+</sup> de 6 en la molécula HXM<sup>2+</sup>).

### 5.3.2. EFECTO DIRECTOR DEL $\text{MMB}(\text{OH})_2$ HACIA LA ZEOLITA ITQ-24 (IWR)

La capacidad del compuesto orgánico  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  de dirigir hacia la estructura zeolítica IWR, zeolita ITQ-24, se ha estudiado empleando técnicas de alta capacidad (*high-throughput*, HT).<sup>[43,44]</sup> Mediante esta técnica es posible conocer hacia que estructuras zeolíticas dirige el ADE empleado y en que rango de condiciones de síntesis, facilitando el proceso de investigación. Para ello, se ha realizado un diseño del número y disposición de las condiciones de síntesis de muestreo, cubriendo el mayor rango posible de composiciones con un número razonable de experimentos.

Un total de 70 experimentos se han llevado a cabo estudiando cómo afectan diferentes variables: incorporación de germanio a diferentes niveles ( $\text{Si}/\text{Ge} = 0, 2, 5$  y  $10$ ), incorporación de aluminio o boro en diferentes concentraciones ( $\text{Si}/\text{T}^\# = 0, 20, 33$  y  $50$ ), síntesis en medio básico o medio fluoruro ( $\text{F}^-/\text{Si} = 0, 0.50$ ), incorporación de  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$  ( $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Si} = 0, 0.1$ ) y diferentes concentraciones de agua ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 3, 5, 7$  y  $15$ ). Todas las síntesis se han llevado a cabo a  $448\text{ K}$  sin agitación. El tiempo de cristalización se ha establecido en 7 días para las síntesis que contienen germanio y en 10 días para las síntesis en ausencia del mismo, ya que la presencia de germanio aumenta la velocidad de cristalización.<sup>[45]</sup> En la Tabla 5.1 se muestra el diagrama de fases con los resultados obtenidos tras las diferentes síntesis llevadas a cabo empleando  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE.

Del diagrama de fases mostrado en la Tabla 5.1 se concluye que el  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  sí que dirige a la cristalización de la zeolita ITQ-24. Este ADE muestra una gran selectividad en la cristalización de la zeolita ITQ-24 en las síntesis llevadas a cabo con adición de germanio y en medio básico a diferentes relaciones  $\text{Si}/\text{Ge}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  y tanto en presencia como en ausencia de aluminio. La cristalinidad total y sin impurezas de la zeolita ITQ-24 se obtiene con relaciones  $\text{Si}/\text{Ge} \leq 5$  y en los geles más diluidos ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} > 3$ ). Al disminuir la relación  $\text{Si}/\text{Ge}$  a 10 se obtiene la zeolita ITQ-24 pero no se consigue la cristalinidad total, indicativo del papel que tiene la presencia de germanio para la cristalización completa de la zeolita ITQ-24. Con geles muy concentrados ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 3$ ) se observa la cristalización de pequeñas impurezas. En la Figura 5.12 se muestran los patrones de DRX de polvo correspondientes a las síntesis más representativas en las que se ha obtenido la cristalización de la zeolita Al-ITQ-24. Debido a que las impurezas detectadas únicamente muestran dos picos no solapados con el patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-24, no se ha podido asignar a ninguna fase en concreto.

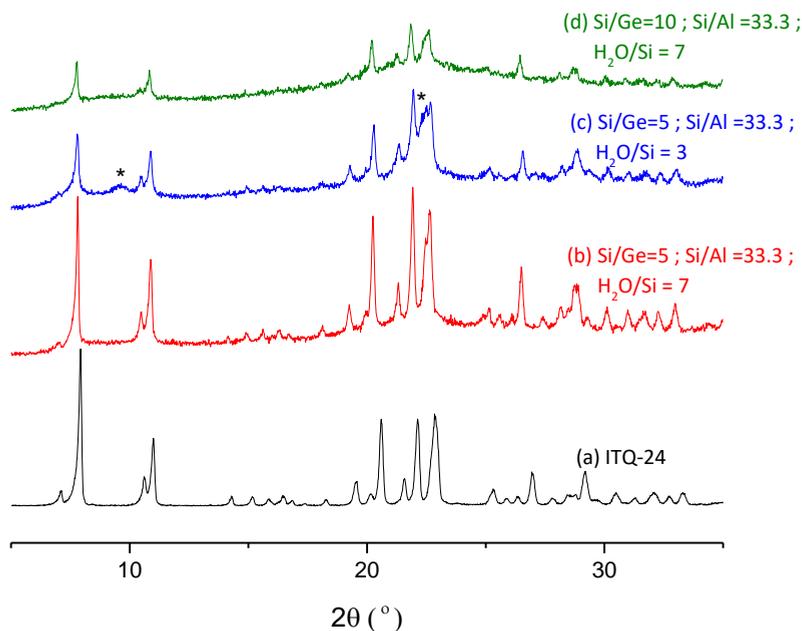
Tabla 5.1. Diagrama de fases obtenido empleando  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE.

T = 448 K t = 10 d	OH <sub>SDA</sub> /Si = 0.25					
	H <sub>2</sub> O					
	3	7	15	3	7	15
Si/Al ; Si/B	F/Si = 0			F/Si = 0.25		
0 ; 0						
50 ; 0						
20 ; 0						
0 ; 50						
0 ; 20						

T = 448 K t = 7 d	OH <sub>SDA</sub> /Si = 0.25					
	H <sub>2</sub> O					
	3	7	15	3	7	15
Si/Ge ; Si/Al	F/Si = 0			F/Si = 0.25		
2 ; 0						
5 ; 0						
5 ; 33						
10 ; 33						

T = 448 K t = 10 d	OH <sub>SDA</sub> /Si = 0.125			
	H <sub>2</sub> O			
	5	15	5	15
Si/Al ; Si/B	Na/Si = 0.10		K/Si = 0.10	
50 ; 0				
20 ; 0				
0 ; 50				
0 ; 20				

ITQ-24	ITQ-24 + Impurezas	ITQ-24 + Amorfo
Poli-C	Poli-C + Impurezas	
ZSM-12	ZSM-12 + Fases densas	Fases densas
Amorfo	Amorfo + pequeña cantidad de fase cristalina	



**Figura 5.12. (a) Patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-24; (b), (c) y (d) Patrones de DRX obtenidos en el estudio de la Tabla 5.1 en presencia de aluminio con diferentes relaciones Si/Ge y H<sub>2</sub>O/Si. Las señales marcadas (\*) hacen referencia a las impurezas.**

En las síntesis llevadas a cabo en presencia de germanio y en medio fluoruro se obtiene principalmente la cristalización del polimorfo-C de la zeolita Beta (BEC). Esta zeolita cristaliza fácilmente en presencia de germanio y flúor con una gran variedad de ADEs diferentes.<sup>[39,46]</sup>

Incluir la síntesis en presencia de Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> en el estudio realizado es debido a que estos cationes alcalinos suelen permitir una elevada incorporación de aluminio o boro en la estructura zeolítica formada, ya que presentan una densidad de carga muy elevada. La introducción de los cationes alcalinos, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>, lleva a la cristalización de la zeolita ZSM-12 (MTW), sobretodo en presencia de Na<sup>+</sup>. La mayoría de las zeolitas con estructura MTW son sintetizadas en presencia del catión alcalino Na<sup>+</sup>, llegando incluso a sintetizar la zeolita ZSM-12 en ausencia de ADEs orgánicos al contener cationes alcalinos en el gel de síntesis.<sup>[47,48]</sup>

Por otro lado, el empleo de MMB(OH)<sub>2</sub> como ADE en ausencia de germanio y cationes alcalinos no lleva a la cristalización total de ninguna fase cristalina. En estas condiciones de síntesis, los patrones de DRX muestran la presencia de pequeños picos de alguna fase cristalina junto a una gran cantidad de material amorfo. La presencia de estas fases es tan baja que no se ha podido asignar a

una estructura en concreto, pero en ninguno de los casos coinciden los picos obtenidos con alguno de los picos característicos del patrón de DRX de la zeolita ITQ-24.

A partir de los resultados obtenidos de las diferentes síntesis realizadas empleando técnicas de alta capacidad (HT), se ha confirmado la posibilidad de sintetizar la zeolita ITQ-24 empleando  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE. Además, la cristalización de la zeolita ITQ-24 se ha producido de forma repetida dentro de un rango de condiciones de síntesis amplio al incorporar germanio, por lo que su síntesis es bastante reproducible.

#### **5.4. INCORPORACIÓN DE ALUMINIO EN LA ZEOLITA ITQ-24 EMPLEANDO $\text{MMB}(\text{OH})_2$ COMO ADE**

El estudio realizado empleando técnicas de alta capacidad (HT) ha permitido conocer el rango de condiciones de síntesis en el que se debe trabajar para sintetizar la zeolita ITQ-24 con aluminio empleando  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE. Dentro de dicho rango, se ha realizado un estudio con el fin de obtener la zeolita ITQ-24 totalmente pura y de acuerdo con los objetivos marcados: con una elevada acidez (relación  $\text{Si}/\text{Al} < 30$ ) y con la menor presencia de germanio posible.

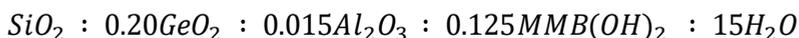
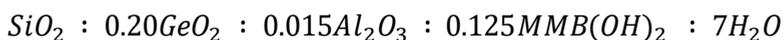
La zeolita ITQ-24 con aluminio se ha estudiado en profundidad empleando  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE mediante dos vías de síntesis diferentes en autoclaves. Por un lado, por adición directa de alúmina en el gel de síntesis, zeolita Al-ITQ-24. Por otro, mediante la síntesis de la zeolita ITQ-24 como borosilicato y posterior aplicación de tratamientos post-síntesis de intercambio de boro por aluminio, zeolita Al(B)-ITQ-24. La sustitución isomórfica de silicio por boro durante la síntesis hidrotermal de zeolitas suele ser más sencilla que cuando se lleva a cabo con aluminio. Por esta razón, aunque la incorporación directa de boro en la zeolita ITQ-24 empleando  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE y en presencia de germanio no se ha estudiado aplicando técnicas de alta capacidad, se espera poder sintetizar la zeolita ITQ-24 con boro en el mismo rango de condiciones de síntesis que en presencia de aluminio. Posteriormente, aplicando tratamientos post-síntesis, es posible intercambiar los átomos de boro por átomos de aluminio y, en algunas ocasiones, también es posible el intercambio parcial de germanio por aluminio.

##### **5.4.1. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA AL-ITQ-24 POR ADICIÓN DIRECTA**

En primer lugar, la zeolita ITQ-24 con aluminio se ha sintetizado en autoclaves incorporando alúmina directamente en el gel de síntesis empleando  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE. En las síntesis realizadas previamente aplicando técnicas de alta capacidad, se obtiene una cantidad de muestra que únicamente permite

realizar una caracterización primaria de identificación de fases. La síntesis en autoclaves de mayor tamaño permite obtener una mayor cantidad de muestra y poder realizar una caracterización completa.

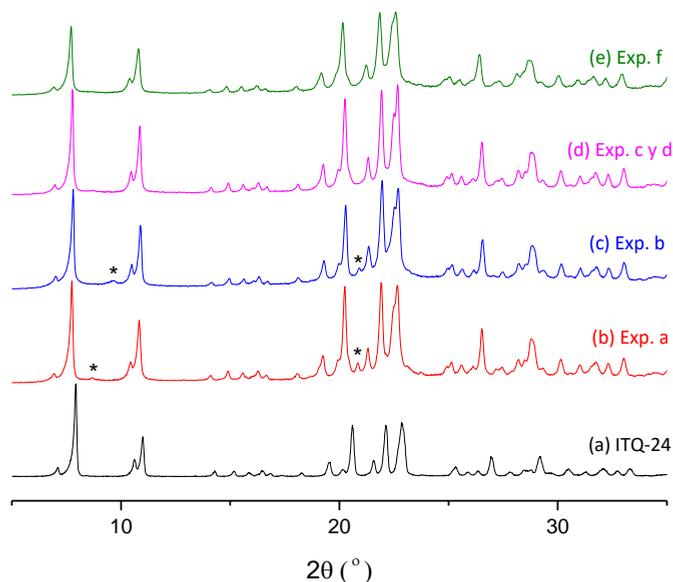
La síntesis de la zeolita Al-ITQ-24 por síntesis directa empleando  $MMB(OH)_2$  como ADE se ha iniciado a partir de las condiciones de síntesis más favorables obtenidas previamente en la experimentación mediante técnicas de alta capacidad (Tabla 5.1):



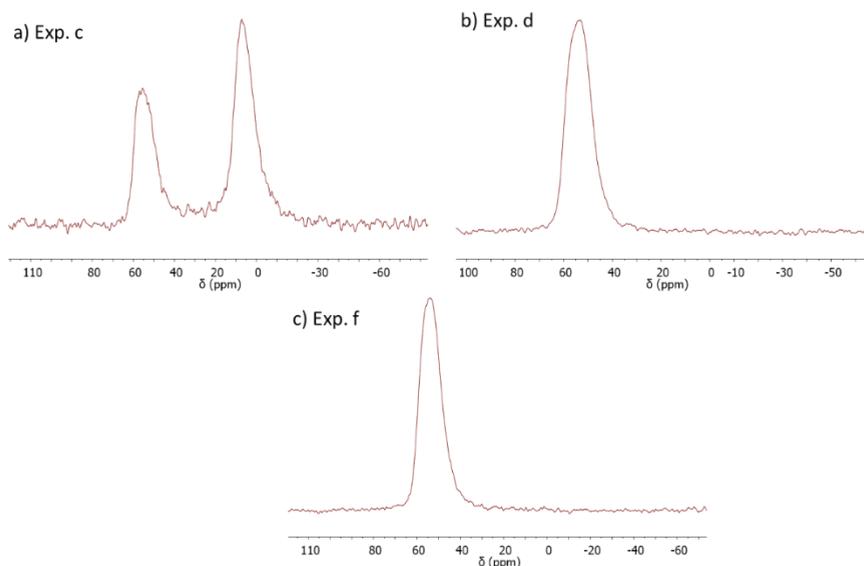
Ambas síntesis hidrotermales se han realizado en autoclaves a 448 K con agitación, con el objetivo de aumentar la velocidad de cristalización de la zeolita Al-ITQ-24. A partir de los resultados obtenidos de estas síntesis, se han modificado algunas de las condiciones buscando obtener la zeolita Al-ITQ-24 pura según los objetivos marcados. Hemos probado dos fuentes de aluminio, alúmina ( $Al_2O_3$ ) e isopropóxido de aluminio (IPA), para ver cómo influyen en la incorporación de dicho heteroátomo en la estructura zeolítica. En la Tabla 5.2 se muestra un resumen de los experimentos llevados a cabo y en la Figura 5.13 los patrones de DRX de polvo obtenidos en las síntesis más representativas. En la Figura 5.14 se muestran los espectros de  $^{27}Al$  MAS-RMN.

**Tabla 5.2. Resumen de los experimentos llevados a cabo durante el estudio de las condiciones de síntesis de la zeolita Al-ITQ-24.**

Exp.	Si/Al (Fuente Al)	Si/Ge	H <sub>2</sub> O/Si	Siembra	Fase
a	33 ( $Al_2O_3$ )	5	7	0%	ITQ-24 + amorfo + impurezas
b	33 ( $Al_2O_3$ )	5	15	0%	ITQ-24 + menos impurezas
c	33 ( $Al_2O_3$ )	5	15	10%	ITQ-24
d	33 (IPA)	5	15	10%	ITQ-24
e	33 (IPA)	8	15	10%	ITQ-24 + impurezas
f	20 (IPA)	5	15	10%	ITQ-24
g	13 (IPA)	5	15	10%	ITQ-24 + impurezas



**Figura 5.13. (a) Patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-24; Patrones de DRX obtenidos tras las síntesis realizadas con las condiciones de síntesis de (b) Exp. a, (c) Exp. b, (d) Exp.c y d y (e) Exp. f. Los picos marcados (\*) hacen referencia a las impurezas detectadas.**



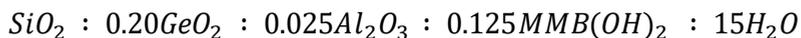
**Figura 5.14 Espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN de las diferentes zeolitas Al-ITQ-24 obtenidas en la Tabla 5.2 empleando diferentes relaciones Si/Al y diferentes fuentes de aluminio.**

Tras llevar a cabo en autoclaves los experimentos seleccionados del estudio realizado aplicando técnicas de alta capacidad, *exp. a y b*, se ha obtenido en ambos casos la cristalización de la zeolita ITQ-24 con pequeñas impurezas. La presencia de dichas impurezas es ligeramente superior con una relación H<sub>2</sub>O/Si de 7 en el gel de síntesis, *exp. a*, con respecto a un gel más diluido, relación H<sub>2</sub>O/Si de 15, *exp. b*. Con una relación H<sub>2</sub>O/Si = 15 la presencia de dichas impurezas se ha conseguido eliminar completamente al adicionar zeolita ITQ-24 pura como siembra, *exp. c*.

Al emplear dos fuentes de aluminio diferentes, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e IPA, con una relación Si/Al de 33, se ha obtenido el mismo patrón de DRX polvo, ITQ-24 totalmente cristalina y sin impurezas, *exp. c y d* respectivamente. La diferencia entre las dos zeolitas Al-ITQ-24 obtenidas en dichos experimentos ha sido la forma en la que se ha incorporado el aluminio en la zeolita. El uso de IPA como fuente de aluminio, *exp. d*, permite la incorporación total del aluminio en coordinación tetraédrica con la estructura zeolítica, ya que se observa una única señal de resonancia magnética a 52 ppm en el espectro de <sup>27</sup>Al MAS-RMN, Figura 5.14 b). Sin embargo, mediante la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como fuente de aluminio, *exp. c*, una gran cantidad del aluminio adicionado se queda en posiciones de extra-red, señal de resonancia magnética a 0 ppm en el espectro de <sup>27</sup>Al MAS-RMN, Figura 5.14 a).<sup>[49-51]</sup>

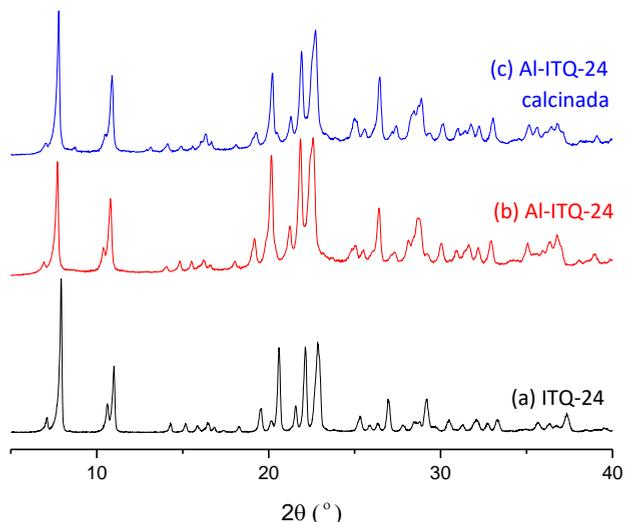
La mayor incorporación de aluminio a la estructura de la zeolita Al-ITQ-24 se ha alcanzado con una relación Si/Al de 20 empleando IPA como fuente de aluminio, *exp. f*. Cantidades superiores de aluminio en el gel de síntesis provocan la cristalización de la zeolita ITQ-24 junto con pequeñas impurezas, a pesar de la adición de zeolita ITQ-24 como siembra, *exp. g*. El mismo resultado se ha obtenido al intentar disminuir el contenido en germanio hasta una relación Si/Ge = 8 en el gel de síntesis, *exp. e*.

Por tanto, la síntesis de la zeolita Al-ITQ-24 empleando MMB(OH)<sub>2</sub> como ADE e IPA como fuente de aluminio se ha llevado a cabo en medio básico con las siguientes relaciones molares:



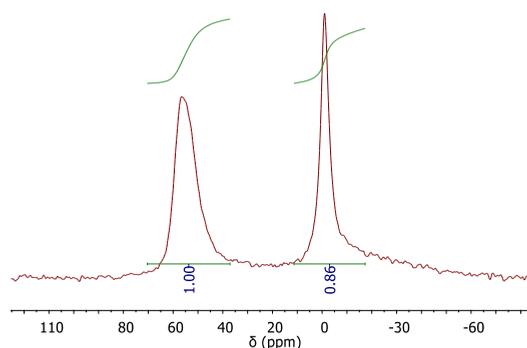
Es necesaria la adición de un 10 % en masa de zeolita ITQ-24 pura como siembra con respecto a la cantidad de SiO<sub>2</sub> presente en el gel de síntesis. La síntesis hidrotermal se ha llevado a cabo en autoclaves con agitación a 448 K durante 10 días. Tal y como se muestra en la Figura 5.14 c) todo el aluminio incorporado se encuentra en coordinación tetraédrica.

En la Figura 5.15 se muestra la concordancia entre el patrón de DRX de polvo obtenido para la zeolita Al-ITQ-24 sintetizada con el característico de la zeolita ITQ-24.



**Figura 5.15 DRX (a) característico de la zeolita ITQ-24, (b) de la zeolita Al-ITQ-24 sintetizada y (c) de la zeolita Al-ITQ-24 calcinada.**

En la síntesis de la zeolita ITQ-24 con aluminio y germanio por síntesis directa llevada a cabo por Castañeda et al., en la cual se empleó  $\text{HXM}(\text{OH})_2$  como ADE, se produce la desaluminación parcial de la misma durante el proceso de calcinación.<sup>[13]</sup> Por esta razón, previamente a realizar una caracterización completa, se ha comprobado si el aluminio presente en la zeolita Al-ITQ-24 sintetizada pasa a posiciones de extra-red al ser calcinada. El proceso de calcinación se ha llevado a cabo en una mufla hasta una temperatura de 853 K durante 3 h, tal y como se describe en el “Capítulo 3. Procedimiento experimental”. Una vez calcinada la zeolita Al-ITQ-24, la estabilidad de su estructura se ha comprobado mediante DRX de polvo (Figura 5.15) y la permanencia del aluminio en la red cristalina de la zeolita Al-ITQ-24 se ha estudiado por  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN (Figura 5.16).



**Figura 5.16 Espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN de la zeolita Al-ITQ-24 calcinada.**

En el espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN se muestra la presencia de dos picos, uno a una señal de resonancia magnética de 52 ppm, que corresponde a aluminio incorporado a la red zeolítica, y otro a 0 ppm, que se asocia con aluminio en coordinación octaédrica.<sup>[49-52]</sup> Es decir, durante el proceso de calcinación de la zeolita Al-ITQ-24 se ha producido la desaluminización parcial de la misma. Aunque el análisis realizado no es cuantitativo, integrando ambos picos se obtiene que cerca de la mitad del aluminio presente se encuentra como especies de aluminio extra-red en coordinación octaédrica. Por tanto, aunque es posible la síntesis de la zeolita Al-ITQ-24 por adición directa de alúmina en el gel de síntesis y empleando  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE, casi la mitad del aluminio pasa a posiciones de extra-red cuando la zeolita es calcinada. Por esta razón, se ha decidido llevar a cabo la síntesis de la zeolita ITQ-24 rica en aluminio mediante una vía diferente al emplear  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE.

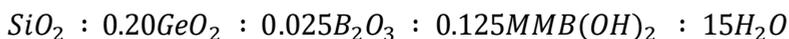
#### 5.4.2. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA AL-ITQ-24 MEDIANTE TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS, ZEOLITA Al(B)-ITQ-24

Se ha desarrollado otra vía de síntesis para obtener la zeolita Al-ITQ-24 de acuerdo a los objetivos marcados: un bajo contenido en germanio y una relación Si/Al inferior a 30 con una elevada incorporación de aluminio en la estructura del material final. Para ello, se ha sintetizado en primer lugar la zeolita B-ITQ-24 por síntesis directa empleando  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE. Posteriormente, la zeolita obtenida se ha calcinado y sometido a un tratamiento post-síntesis para reemplazar los átomos de boro por átomos de aluminio. Los átomos de boro pueden extraerse de la estructura zeolítica y ser reemplazados por aluminio al poner en contacto la zeolita calcinada con una disolución de nitrato de aluminio.<sup>[53-55]</sup> De esta forma, al calcinar la zeolita B-ITQ-24 sintetizada antes de la incorporación de aluminio en la estructura zeolítica, se evitan los problemas de desaluminización durante el proceso de calcinación. Además, durante el proceso de intercambio de átomos de boro por aluminio, también se espera que se produzca el intercambio de átomos de germanio por átomos de aluminio.<sup>[56]</sup> Por tanto, sería posible sintetizar la zeolita Al-ITQ-24 con un mayor contenido en aluminio y una mayor estabilidad al disminuir la presencia de germanio, zeolita Al(B)-ITQ-24.

A continuación, se describe el proceso de síntesis desarrollado junto con una caracterización completa de la zeolita sintetizada en las diferentes etapas.

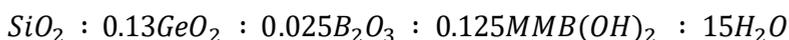
##### 5.4.2.1. Síntesis de la zeolita B-ITQ-24

La síntesis de la zeolita B-ITQ-24 por adición directa se ha llevado a cabo siguiendo las mismas relaciones molares en el gel de síntesis que para la zeolita Al-ITQ-24, sustituyendo la adición de alúmina por adición de ácido bórico:

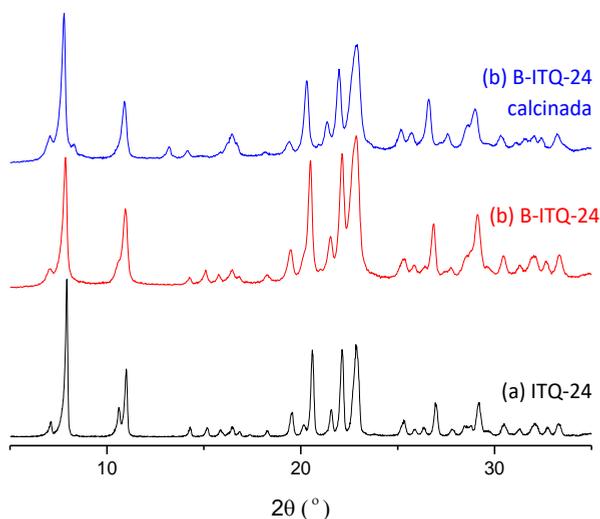


De la misma forma que para la síntesis de la zeolita Al-ITQ-24, se ha adicionado un 10% de zeolita ITQ-24 pura como siembra con respecto a la masa de  $\text{SiO}_2$  presente en el gel de síntesis.

En tan sólo 2 días a una temperatura de 448 K se obtiene la zeolita B-ITQ-24 cristalina y sin impurezas. Debido a la rapidez de cristalización de la zeolita B-ITQ-24 pura en las condiciones de síntesis descritas, se decidió optimizar el proceso de síntesis mediante la disminución de la cantidad de germanio y de la cantidad de siembra adicionada al gel de síntesis. Finalmente, la zeolita B-ITQ-24 se ha sintetizado adicionando una cantidad de siembra igual al 5 % en peso de la cantidad total de  $\text{SiO}_2$  y con las siguientes relaciones molares en el gel de síntesis:



La síntesis hidrotermal se ha llevado a cabo en autoclave a 448 K con agitación durante un total de 3 días. En la Figura 5.17 se muestra la perfecta concordancia del patrón de DRX de polvo obtenido para la zeolita B-ITQ-24 sintetizada con el patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-24.



**Figura 5.17 DRX (a) característico de la zeolita ITQ-24, (b) de la zeolita B-ITQ-24 sintetizada y (c) de la zeolita B-ITQ-24 calcinada.**

La ausencia de impurezas y de sílice amorfa se ha corroborado mediante microscopía electrónica de barrido (FESEM), Figura 5.18. En dichas imágenes se observa la formación de agregados con la morfología romboidal característica de la zeolita ITQ-24. El tamaño de longitud de cristal se encuentra entre 0.2 y 0.5  $\mu\text{m}$ .

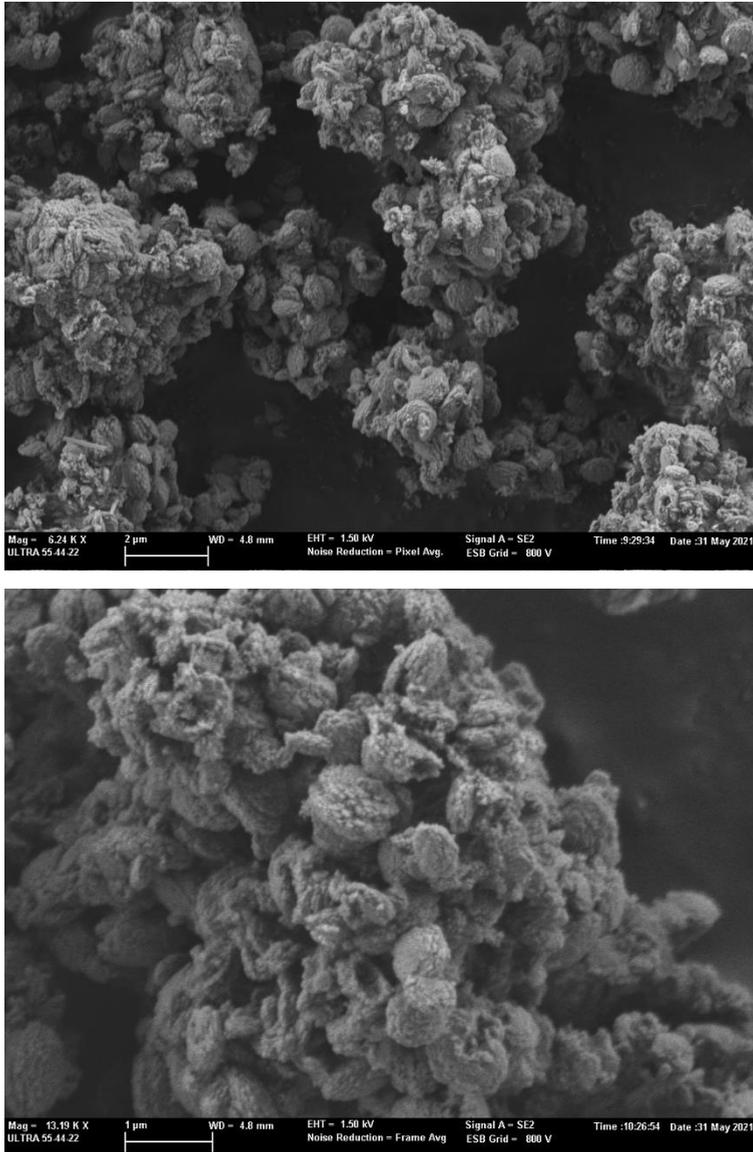
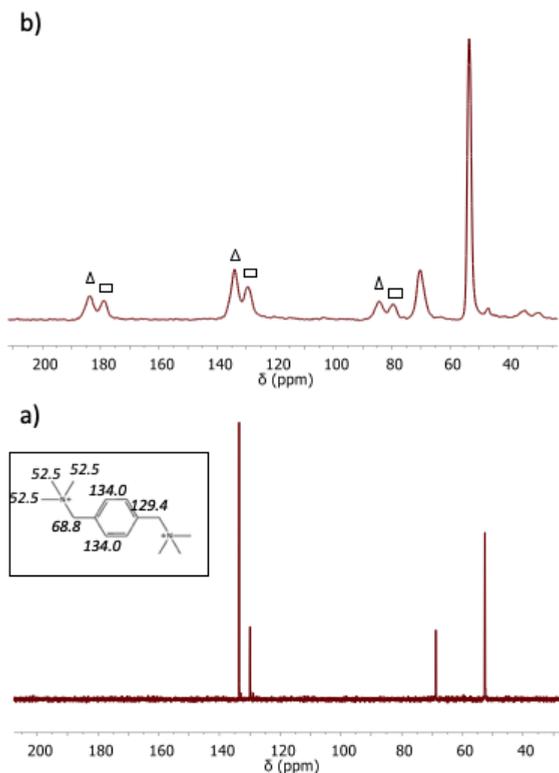


Figura 5.18. Imágenes de FESEM de la zeolita B-ITQ-24.

La zeolita B-ITQ-24 sintetizada se ha caracterizado. En primer lugar, se ha comprobado la estabilidad del ADE empleado,  $\text{MMB}(\text{OH})_2$ , en el interior de la zeolita durante el proceso de síntesis hidrotérmica. En la Figura 5.19 se muestra la concordancia entre el análisis de  $^{13}\text{C}$  MAS-RMN de la zeolita B-ITQ-24 y el de  $^{13}\text{C}$  RMN realizado en agua deuterada del  $\text{MMB}(\text{OH})_2$ . En el espectro de  $^{13}\text{C}$  MAS-RMN correspondiente a la zeolita se observan cuatro señales adicionales con

respecto a la medida realizada en el  $\text{MMB}(\text{OH})_2$ . Estas señales corresponden al desdoblamiento de las señales de resonancia magnética a 129.4 y 134.0 ppm debido a la presencia del ciclo aromático, y se encuentran a una resonancia magnética de 79.4 y 179.4 ppm y 84.4 y 183.7 ppm respectivamente (señales marcadas con  $\Delta$  y  $\square$  en la Figura 5.19). Ambos desdobles se encuentran a la misma distancia con respecto a la señal principal. Por tanto, se confirma que el ADE empleado,  $\text{MMB}(\text{OH})_2$ , permanece estable en el interior de la estructura zeolítica de la zeolita B-ITQ-24 tras la síntesis hidrotérmica.



**Figura 5.19. Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN de (a) dihidróxido de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benzeno ( $\text{MMB}(\text{OH})_2$ ) en agua deuterada y (b) de la zeolita B-ITQ-24. Las señales marcadas ( $\Delta$ ) y ( $\square$ ) hacen referencia a las señales correspondientes al ciclo aromáticos y a sus desdoblamientos.**

A partir de los resultados obtenidos del análisis elemental, Tabla 5.3, se confirma la estabilidad del  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  durante el proceso de síntesis hidrotérmica. De este análisis se obtiene una relación  $\text{C}/\text{N} = 7.1$ , muy cercana a la relación  $\text{C}/\text{N}$  real de la molécula orgánica  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  ( $\text{C}/\text{N}_{\text{MMB}(\text{OH})_2} = 7$ ).

Tabla 5.3. Análisis termogravimétrico, elemental y químico de la zeolita B-ITQ-24.

B-ITQ-24						
% pp	% C	% N	% H	% Si	% Ge	% B
15.4	11.8	1.9	1.9	30.4	7.8	0.6
2.0 N : 14 C : 27 H (C/N = 7.1)				Si/Ge = 10 ; (Si+Ge)/B = 21		
<b>Fórmula molecular de la celda unidad:</b> $[(MMB^{2+})_3][Si_{48}Ge_5B_3O_{112}]$						

Del análisis termogravimétrico, Figura 5.20, se ha obtenido una pérdida de peso (pp) del 15.4 %. Durante este análisis se produce la descomposición y eliminación del ADE presente en el interior de la zeolita al someterlo a temperaturas elevadas, por lo que el porcentaje de pérdida de peso mostrado corresponde al porcentaje en peso del ADE que había presente. Esta pérdida de peso coincide con la suma de los porcentajes máxicos de C, N e H obtenidos en el análisis elemental realizado (Tabla 5.3). En la Figura 5.20 se observa que el ADE no empieza a eliminarse hasta una temperatura alrededor de 350 °C, alcanzándose su total eliminación a una temperatura alrededor de 650 °C. La pérdida mostrada a una temperatura inferior a 100 °C corresponde a la eliminación de agua retenida en el interior de la zeolita.

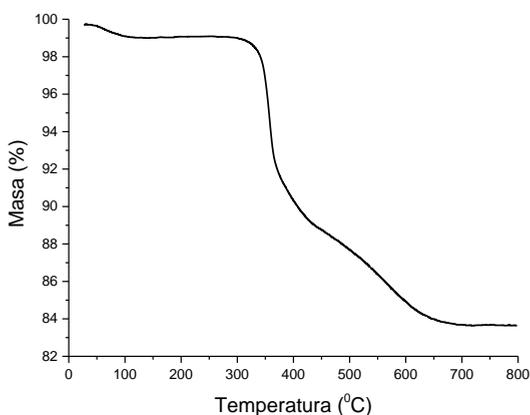


Figura 5.20. Análisis termogravimétrico de la zeolita B-ITQ-24.

En la Tabla 5.3 se muestran también los resultados obtenidos del análisis químico por ICP. La relación (Si+Ge)/B resultante es de 21, es decir, todo el boro adicionado en el gel de síntesis se ha incorporado a la estructura zeolítica ((Si+Ge)/B = 23 en el gel de síntesis). Por tanto, se confirma la posibilidad de sintetizar la zeolita ITQ-24 rica en boro empleando  $MMB(OH)_2$  como ADE. Por otro lado, la cantidad de germanio incorporada en la zeolita B-ITQ-24 corresponde a una relación Si/Ge de 10. Las relaciones Si/Ge y (Si+Ge)/T<sup>III</sup> son muy similares a las obtenidas por Castañeda et al. al introducir aluminio por síntesis directa empleando  $HXM(OH)_2$  como ADE.<sup>[13]</sup>

De la fórmula molecular por celda unidad calculada en la Tabla 5.3 a partir de los resultados de los análisis termogravimétrico, elemental y químico, se obtiene que alrededor de la mitad de la carga positiva aportada por el ADE es compensada por la carga negativa resultante de la incorporación del boro a la estructura zeolítica. Se estima que alrededor de la otra mitad de la carga positiva aportada por la presencia de  $\text{MMB}^{2+}$  en el interior de la zeolita, es compensada por defectos estructurales. En el caso de que toda la carga positiva aportada por el ADE fuera compensada por la carga negativa debida a la incorporación de boro a la estructura, se alcanzaría la máxima incorporación de boro posible a la estructura zeolítica. En las condiciones de síntesis descritas, esta máxima incorporación de boro correspondería a una relación  $(\text{Si}+\text{Ge})/\text{B}=8$ .

#### 5.4.2.2. Calcinación de la zeolita B-ITQ-24

La zeolita B-ITQ-24 se ha calcinado en una mufla hasta una temperatura de 853 K durante 3 h, siguiendo la rampa de calcinación que se describe en el “Capítulo 3. Procedimiento experimental”. Esta temperatura es ligeramente inferior a la correspondiente a la eliminación total del ADE en el análisis termogravimétrico, la cual corresponde a 650 °C (923 K) (Figura 5.20). El análisis termogravimétrico es un análisis en dinámico, por lo que el valor de la temperatura correspondiente a la finalización de la pérdida de peso suele ser ligeramente superior al valor real. Calcinar un material zeolítico a una temperatura de 923 K puede resultar en una temperatura demasiado elevada y causar problemas en la estructura zeolítica. Por ambas razones, se ha decidido calcinarse hasta una temperatura de 853 K y posteriormente comprobar si se ha producido la eliminación total del ADE. Para ello, se ha pesado la zeolita B-ITQ-24 antes y después del proceso de calcinación, obteniéndose una pérdida de peso igual al 14.8% (pérdida de peso del 15.4% obtenida del análisis termogravimétrico). La estabilidad de la zeolita B-ITQ-24 tras el proceso de calcinación se ha corroborado mediante DRX de polvo, Figura 5.17.

#### 5.4.2.3. Incorporación de aluminio en la zeolita B-ITQ-24, zeolita Al(B)-ITQ-24

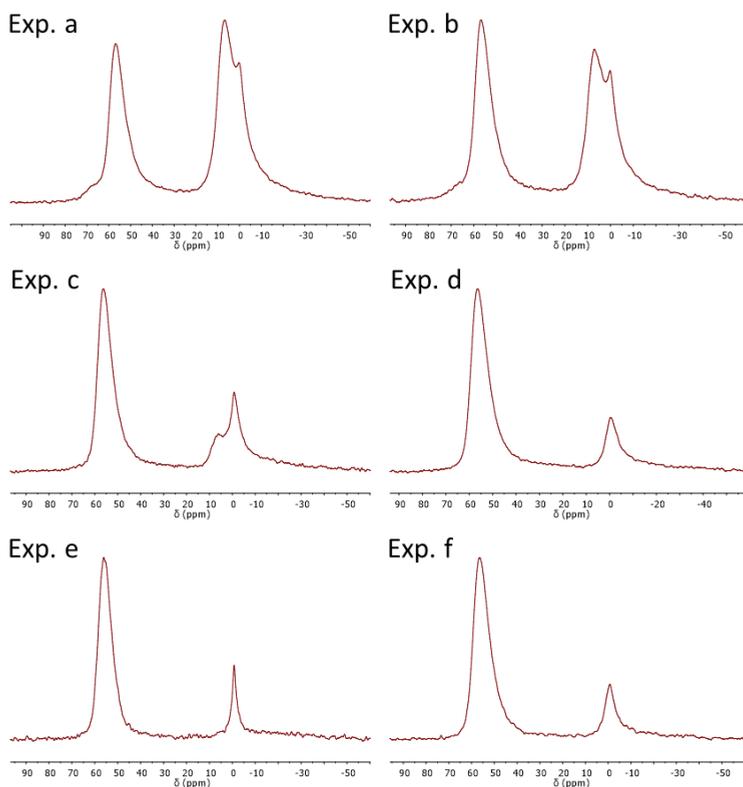
La incorporación de aluminio en la zeolita B-ITQ-24 calcinada se ha realizado mediante la aplicación de un tratamiento post-síntesis de intercambio de boro por aluminio. El interés de dicha sustitución se debe a que las zeolitas en forma aluminosilicato presentan una mayor fortaleza ácida que cuando se encuentran como borosilicato.<sup>[57,58]</sup>

En bibliografía se muestran los buenos resultados del empleo de una disolución de nitrato de aluminio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) para la sustitución de boro por aluminio en zeolitas con sistemas de canales formados por anillos de 10 y 12 tetraedros interconectados.<sup>[59,60]</sup> Por ello, se ha estudiado la eficacia del intercambio de boro por aluminio en la zeolita B-ITQ-24 empleando disoluciones

acuosas de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  a diferentes concentraciones y llevando a cabo el proceso a diferentes temperaturas en autoclaves. En la Tabla 5.4 se muestran los diferentes experimentos llevados a cabo junto con las relaciones (Si+Ge)/Al obtenidas en el material final. En la Figura 5.21 se muestran las medidas de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN realizadas sobre las diferentes zeolitas obtenidas en cada experimento, aportando información sobre el estado de coordinación del aluminio incorporado en la zeolita.

**Tabla 5.4. Experimentos realizados de incorporación de aluminio en la zeolita B-ITQ-24 para obtener la zeolita Al(B)-ITQ-24.**

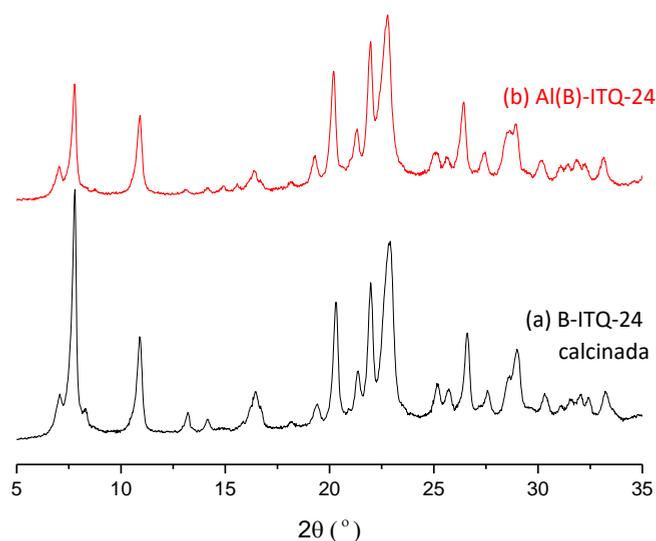
Exp.	$[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$	T (K)	t (h)	(Si+Ge)/Al
a	8.0%	448	18	6
b	5.0%	448	18	7
c	5.0%	423	18	9
d	2.0%	423	18	12
e	2.0%	353	18	34
f	1.5%	423	18	16



**Figura 5.21. Espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN de las diferentes zeolitas obtenidas tras los experimentos realizados en la Tabla 5.4.**

Como puede observarse en la Tabla 5.4 cuanto mayor es la concentración de la disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y mayor la temperatura a la que se lleva a cabo el intercambio, mayor cantidad de aluminio es determinada por análisis químico en la zeolita resultante. Sin embargo, en los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN (Figura 5.21), se observa que en los experimentos realizados parte del aluminio medido por análisis químico se encuentra en posiciones de extra-red (señal de resonancia magnética a 0 ppm).<sup>[49-52]</sup> De manera general, cuanto mayor es la concentración de la disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y mayor la temperatura, mayor es la cantidad de aluminio en coordinación octaédrica.

Las mejores condiciones para la incorporación de aluminio en la red cristalina de la zeolita B-ITQ-24 por intercambio de boro por aluminio, son empleando una disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  al 2% en peso y llevando a cabo el proceso a 423 K durante 18 h. Con estas condiciones, únicamente un pequeño porcentaje del aluminio se encuentra en posiciones de extra-red. Siguiendo este procedimiento, se ha obtenido la zeolita ITQ-24 rica en aluminio, zeolita Al(B)-ITQ-24. La estabilidad de la estructura zeolítica durante el proceso descrito se ha comprobado por DRX de polvo, Figura 5.22.



**Figura 5.22 Patrón de DRX de (a) zeolita B-ITQ-24 calcinada y (b) zeolita Al(B)-ITQ-24 tras el tratamiento de post-síntesis realizado.**

En la Tabla 5.5 se muestran en detalle los resultados obtenidos del análisis químico por ICP de la zeolita Al(B)-ITQ-24.

Tabla 5.5. Análisis químico de la zeolita Al(B)-ITQ-24

Al(B)-ITQ-24			
% Si	% Ge	% Al	% B
36.1	2.0	3.1	< 0.1
Si/Ge = 46 ; (Si+Ge)/Al = 12			
<b>Fórmula molecular de la celda unidad:</b> [Si <sub>50</sub> Ge <sub>1</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>112</sub> ]			

La cantidad de boro es inferior al 0.1%, por lo que se confirma el total intercambio de átomos de boro por aluminio. Además, se ha reducido más de cuatro veces el contenido en germanio de la zeolita. Se había obtenido una relación Si/Ge de 10 en la zeolita B-ITQ-24 tras la síntesis hidrotermal y, tras el tratamiento post-síntesis realizado, la relación Si/Ge ha pasado a ser de 46. De esta forma, se corrobora que durante el tratamiento de intercambio realizado ha tenido lugar un intercambio tanto de átomos de boro como de germanio por aluminio, obteniéndose una relación (Si+Ge)/Al = 12 en la zeolita Al(B)-ITQ-24.

En la Figura 5.23 se muestra de forma más clara el espectro de <sup>27</sup>Al MAS-RMN de la zeolita Al(B)-ITQ-24 obtenida. Aunque las medidas de <sup>27</sup>Al MAS-RMN no son cuantitativas, integrando los dos picos del espectro se puede aproximar que alrededor del 80% del aluminio medido por ICP se encuentra en coordinación tetraédrica (señal de resonancia magnética a 52 ppm). Tan solo un 20 % del aluminio se encuentra en posiciones de extra-red (señal a 0 ppm). Por tanto, la relación real (Si+Ge)/Al en la red cristalina de la zeolita Al(B)-ITQ-24 es aproximadamente de 15.

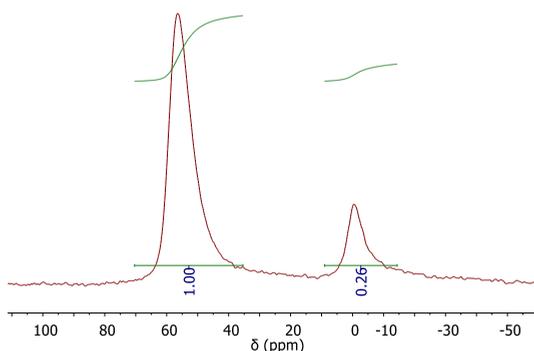


Figura 5.23 Espectro de <sup>27</sup>Al MAS-RMN de la zeolita Al(B)-ITQ-24.

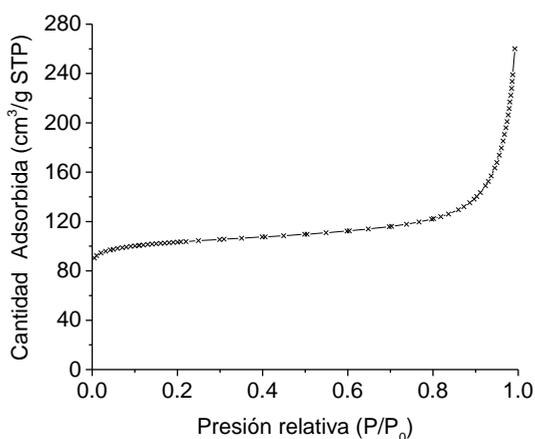
Con estos resultados se confirma la posibilidad de sintetizar la zeolita ITQ-24 rica en aluminio y con un bajo contenido en germanio empleando para ello un ADE que es posible sintetizar en una única etapa y cuyos reactivos de partida son económicos, el compuesto orgánico dihidróxido de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno (MMB(OH)<sub>2</sub>). La zeolita Al(B)-ITQ-24

sintetizada tiene un contenido en aluminio superior al contenido en aluminio de las zeolitas ITQ-24 descritas en bibliografía.<sup>[13,41,42]</sup> Aunque la presencia de germanio ha sido necesaria, el contenido en germanio de la zeolita final es muy bajo.

A continuación, se describen las propiedades texturales y propiedades ácidas de la zeolita Al(B)-ITQ-24 sintetizada.

#### 5.4.2.4. Propiedades texturales de la zeolita Al(B)-ITQ-24

En la Figura 5.24 se muestra la isoterma de fisisorción obtenida para la zeolita Al(B)-ITQ-24 a partir de la adsorción de N<sub>2</sub>. La cantidad de N<sub>2</sub> adsorbida por la zeolita permanece estable hasta alcanzar valores de presión relativa elevadas. Este comportamiento se asocia a las isotermas de fisisorción de tipo I según la clasificación establecida por la IUPAC y hace referencia a materiales microporosos.<sup>[61]</sup>



**Figura 5.24. Isoterma de fisisorción por adsorción de N<sub>2</sub> de la zeolita Al(B)-ITQ-24.**

En la Tabla 5.6 se muestran los resultados de área BET y área y volumen de microporo de la zeolita Al(B)-ITQ-24. El sistema de canales de 10 y 12 miembros interconectados característico de la zeolita ITQ-24 se refleja en unos valores elevados de área y volumen accesibles al interior de la zeolita. El volumen de microporo calculado es de 0.154 cm<sup>3</sup>/g, valor ligeramente inferior al descrito en bibliografía para la zeolita Al-ITQ-24 con un menor contenido en aluminio (0.180cm<sup>3</sup>/g).<sup>[42]</sup>

Tabla 5.6. Propiedades texturales de la zeolita Al(B)-ITQ-24.

Al(B)-ITQ-24	
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	357.5
Área microporo (m <sup>2</sup> /g)	314.6
Volumen microporo (cm <sup>3</sup> /g)	0.154

Por adsorción de argón y haciendo uso del formalismo de Horvarth-Kawazoe<sup>[62]</sup> se ha estudiado la distribución del tamaño de poro para la zeolita Al(B)-ITQ-24. En la Figura 5.25 se muestra un pico con un máximo a un diámetro de poro alrededor de 6.5 Å, el cual se asocia a poros de tamaño grande. Estos resultados corresponden con los sistemas de canales de 12 tetraedros que forman la estructura de la zeolita ITQ-24.

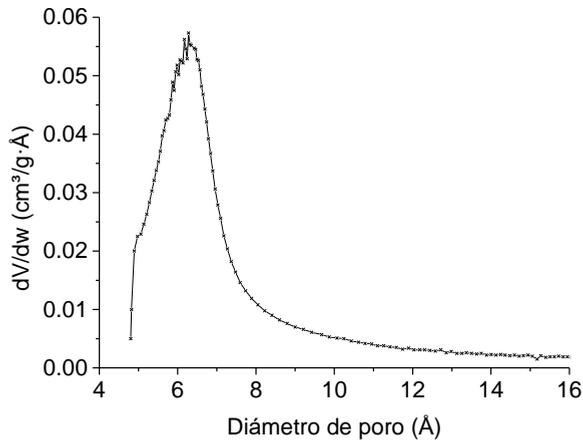
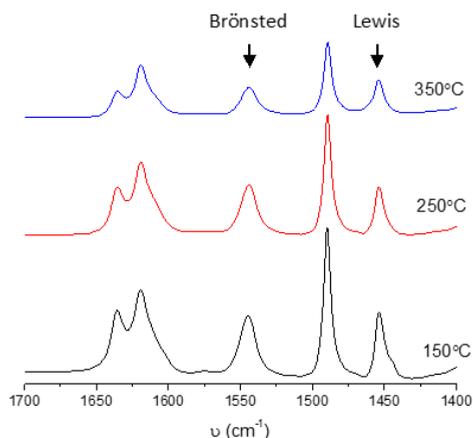


Figura 5.25. Distribución del tamaño de poro de la zeolita Al(B)-ITQ-24.

#### 5.4.2.5. Propiedades ácidas de la zeolita Al(B)-ITQ-24

La fuerza ácida de la zeolita Al(B)-ITQ-24 sintetizada se ha estudiado por espectroscopia de FTIR realizando medidas de adsorción/desorción de piridina.

Los espectros de IR obtenidos en la región de las vibraciones características de la tensión C-C del anillo de piridina tras adsorber piridina sobre la zeolita Al(B)-ITQ-24 y desorberla a diferentes temperaturas de desorción, 150, 250 y 350 °C, se muestran en la Figura 5.26. En esta figura se observa como tanto la banda asociada a los centros ácidos de Brönsted (banda centrada a 1550 cm<sup>-1</sup>) como la asociada a los centros ácidos de Lewis (banda centrada a 1450cm<sup>-1</sup>),<sup>[63,64]</sup> presentan un área significativa a todas las temperaturas de desorción. Estas áreas disminuyen ligeramente al ir aumentando la temperatura de desorción, indicativo de la presencia de fuertes centros ácidos de Brönsted y centros ácidos de Lewis.



**Figura 5.26. Espectro de IR de la zeolita Al(B)-ITQ-24 tras la desorción de piridina a 150, 250 y 350 °C.**

Los resultados obtenidos en la Figura 5.26 se ven más claramente en la Tabla 5.7, donde se muestra el valor del área de cada una de las bandas correspondientes a los centros ácidos de Brønsted y de Lewis a las diferentes temperaturas. A partir del valor de estas áreas se ha calculado la concentración de piridina en cada una de ellas.<sup>[65]</sup> La concentración de piridina que es capaz de absorber cada uno de los centros ácidos es significativa y, aunque va disminuyendo conforme se va aumentando la temperatura, la zeolita es capaz de retener alrededor de la mitad de la piridina adsorbida inicialmente. Esta capacidad de retener la piridina adsorbida hasta temperaturas elevadas indica la fortaleza ácida de la zeolita Al(B)-ITQ-24, la cual corresponde a una relación de  $C(B)_{350}/C(B)_{150} = 0.45$  en los centros ácidos de Brønsted y a una relación  $C(L)_{350}/C(L)_{150} = 0.46$  en los centros ácidos de Lewis.

**Tabla 5.7. Propiedades ácidas de la zeolita Al(B)-ITQ-24.**

Al(B)-ITQ-24				
	Área Brønsted	Área Lewis	C(B) (μmol py/g)	C(L) (μmol py/g)
<b>350 °C</b>	1.757	1.288	116	64
<b>250 °C</b>	3.216	1.859	213	93
<b>150 °C</b>	3.866	2.788	256	139

$$C(B)_{350}/C(B)_{150} = 0.45$$

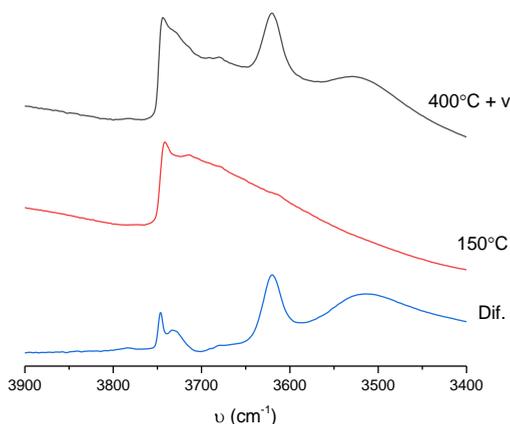
$$C(L)_{350}/C(L)_{150} = 0.46$$

Los tipos de especie OH presentes en la zeolita Al(B)-ITQ-24 se han determinado también por espectroscopia de FTIR. En la Figura 5.27 se muestra los espectros de IR obtenidos tras evacuar la zeolita a 400 °C, adsorber piridina y desorberla a 150 °C y la diferencia entre ambos en la región de las vibraciones características de los grupos OH.

En el espectro de IR de la zeolita Al(B)-ITQ-24 tras su evacuación a 400 °C, se observa una banda de elevada área en la región comprendida entre 3650 y 3500 cm<sup>-1</sup>. Esta banda indica la formación de grupos hidroxilo puente Si-OH-Al, confirmando la presencia de centros ácidos de Brönsted por la incorporación de aluminio en la red cristalina de la zeolita.<sup>[66,67]</sup> Estos centros presentan un fuerte carácter ácido, de hecho, en el espectro de IR tras adsorber piridina y desorberla a 150 °C no se observa la presencia de ninguna banda en esta región, ya que la piridina ha quedado retenida.

En ambos espectros de IR se observa una banda entre 3745 y 3700 cm<sup>-1</sup> y otra banda más pequeña y parcialmente solapada entre 3680 y 3660 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas hacen referencia a grupos OH terminales debidos a defectos estructurales y a grupos OH presentes en especies de aluminio extra-red respectivamente.<sup>[52,68,69]</sup> Como puede observarse, ambas bandas están presentes tanto al evacuar la zeolita a 400 °C como al adsorber piridina y desorberla a 150 °C, lo que indica que la piridina no queda retenida y, por tanto, se tratan de centros ácidos débiles.

Por último, se observa una banda ancha a 3500 cm<sup>-1</sup>. Esta banda se asocia a especies involucradas en enlaces de hidrógeno con otros silanoles o con oxígenos de la red cristalina. Estos centros presentan un carácter ácido débil.



**Figura 5.27.** Espectro de IR de la zeolita Al(B)-ITQ-24 tras evacuar la muestra a 400 °C, tras adsorber y desorber piridina en la zeolita a 150 °C y la resta entre ambas.

Los resultados obtenidos muestran que la zeolita Al(B)-ITQ-24 sintetizada presenta un elevado carácter ácido con un alto número de centros ácidos de Brönsted.

Por tanto, el empleo de dihidróxido de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno (MMB(OH)<sub>2</sub>) como ADE en la síntesis de la zeolita Al-ITQ-24 permite:

- Una gran selectividad para dirigir a la cristalización de la zeolita ITQ-24 sin la necesidad de emplear un ADE costoso de preparar.
- Una incorporación de aluminio en la estructura zeolítica mayor a la presentada hasta ahora en bibliografía ( $(\text{Si}+\text{Ge})/\text{Al} > 12$ ), resultando en una zeolita con una elevada fortaleza ácida.
- Aumentar la estabilidad de la estructura zeolítica al presentar un bajo contenido en germanio ( $\text{Si}/\text{Ge} = 46$ ).

Todos estos factores indican que, mediante la vía de síntesis descrita, es posible sintetizar la zeolita Al-ITQ-24 con una elevada reproducibilidad, un bajo coste y con las propiedades adecuadas para ser utilizada como catalizador ácido selectivo.

### **5.5. INCORPORACIÓN DE TITANIO EN LA ZEOLITA ITQ-24 EMPLEANDO $\text{MMB}(\text{OH})_2$ COMO ADE**

El número de zeolitas en las que es posible incorporar titanio en su estructura no es muy elevado, debido principalmente al mayor tamaño del átomo de titanio con respecto al átomo de silicio.<sup>[70,71]</sup> Por ello, aquellas zeolitas que se han conseguido sintetizar como titanosilicatos suelen presentar un contenido en titanio bajo, encontrándose los átomos de titanio aislados. Con el objetivo de incrementar la accesibilidad a los centros activos de titanio aislados y poder tratar moléculas de gran tamaño, las zeolitas en forma titanosilicatos con tamaños de poro grande y extra grandes son de gran interés.<sup>[72-76]</sup>

La zeolita ITQ-24, con un sistema de canales de  $12 \times 10 \times 12$ , sí que permite la incorporación de dicho heteroátomo, ya que fue sintetizada como titanosilicato por Castañeda et al. empleando  $\text{HXM}(\text{OH})_2$  como ADE y en presencia de germanio y boro.<sup>[13,20]</sup> Por ello, se ha estudiado sintetizar la zeolita Ti-ITQ-24 empleando  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE, buscando aumentar la reproducibilidad del proceso de síntesis y evitar la incorporación de heteroátomos trivalentes junto al titanio. Durante las reacciones redox en las que se suelen emplear zeolitas con contenido en titanio, como por ejemplo en reacciones de epoxidación, la presencia de boro o aluminio en la estructura zeolítica puede afectar al proceso de reacción.

#### **5.5.1. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA TI-ITQ-24**

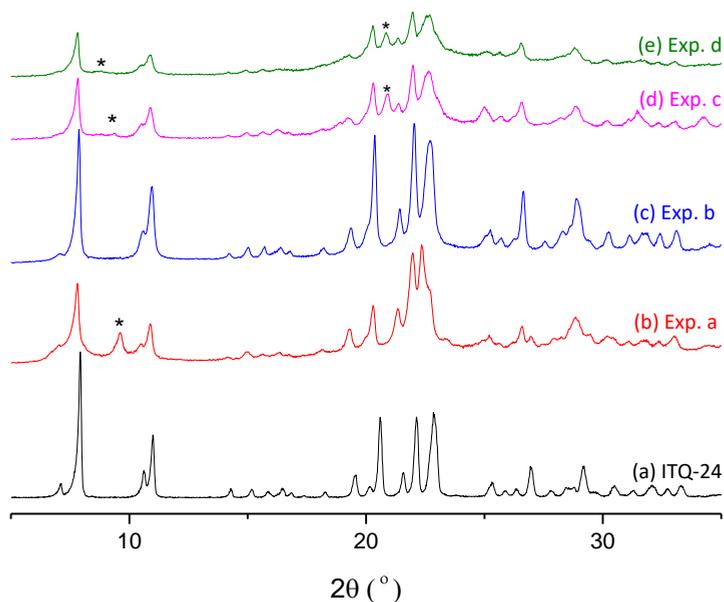
La síntesis de la zeolita Ti-ITQ-24 se ha llevado a cabo por síntesis directa. De las síntesis realizadas previamente mediante técnicas de alta capacidad (Tabla 5.1) se ha concluido que empleando  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE es posible sintetizar la zeolita ITQ-24 en medio básico, en presencia de germanio y tanto en presencia como en ausencia de aluminio y boro. Por tanto, se ha estudiado la síntesis de

la zeolita Ti-ITQ-24 en medio básico, con germanio y en ausencia de heteroátomos trivalentes.

En la Tabla 5.8 se muestra un resumen de los experimentos llevados a cabo para sintetizar la zeolita Ti-ITQ-24 y en la Figura 5.28 los patrones de DRX de polvo obtenidos. En todos los experimentos realizados se ha empleado  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE con una relación  $\text{OH}_{\text{SDA}}/\text{Si} = 0.25$  y se ha llevado a cabo el proceso de cristalización a una temperatura de 448 K con agitación en autoclaves. Debido a la dificultad que presenta el titanio para sustituir isomórficamente al silicio, este estudio se ha realizado con una baja incorporación del mismo al gel de síntesis, relación  $(\text{Si}+\text{Ge})/\text{Ti} = 100$ , empleando isopropóxido de titanio como fuente de titanio. Ya que la presencia de titanio ralentiza el proceso de cristalización y puede dificultar la obtención de la zeolita Ti-ITQ-24 sin impurezas, se ha iniciado el estudio con una cantidad elevada de germanio en el gel de síntesis ( $\text{Si}/\text{Ge} = 4$ ) y de zeolita ITQ-24 pura adicionada como siembra (20 % en masa con respecto a la cantidad de  $\text{SiO}_2$  presente).

**Tabla 5.8. Resumen de los experimentos llevados a cabo durante el estudio de las condiciones de síntesis de la zeolita Ti-ITQ-24.**

Exp.	$(\text{Si}+\text{Ge})/\text{Ti}$	$\text{Si}/\text{Ge}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$	Siembra	t (días)	Fase
a	100	4	15	20%	21	ITQ-24 + amorfo + impurezas
b	100	4	30	20%	6	ITQ-24
c	75	4	30	20%	3	ITQ-24 + amorfo + impurezas
d	100	5	30	20%	3	ITQ-24 + amorfo + impurezas

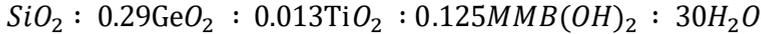


**Figura 5.28. (a) Patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-24; Patrones de DRX obtenidos tras las síntesis realizadas con las condiciones de síntesis de (b) Exp. a, (c) Exp. b, (d) Exp.c y (e) Exp. d de la Tabla 5.8. Los picos marcados (\*) hacen referencia a las impurezas detectadas.**

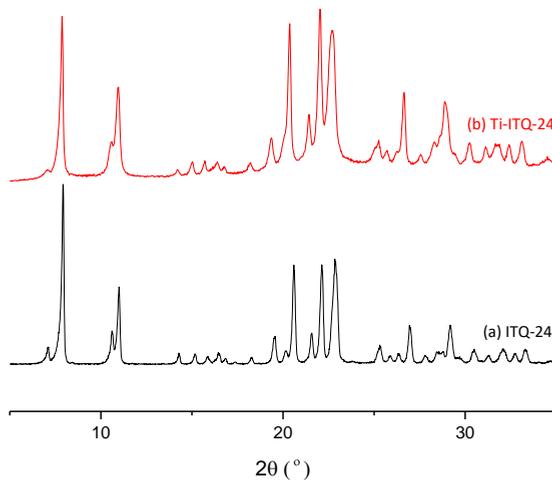
Al llevar a cabo la síntesis de la zeolita Ti-ITQ-24 con las relaciones iniciales marcadas en el *exp. a* de la Tabla 5.8, se ha obtenido la zeolita ITQ-24 junto con material amorfo y presencia de pequeñas impurezas. Los picos detectados como impurezas corresponden con los mismos picos de impurezas obtenidos durante el estudio de alta capacidad (Tabla 5.1) y de la síntesis de la zeolita Al-ITQ-24 (Tabla 5.2 y Figura 5.13). En el caso de ambos estudios, las pequeñas impurezas se han conseguido reducir o eliminar al aumentar el contenido en agua del gel de síntesis. De la misma forma, al trabajar con un gel más diluido en la síntesis de la zeolita Ti-ITQ-24,  $H_2O/Si = 30$  (*exp. b* de la Tabla 5.8), se ha obtenido la cristalización sin impurezas de la zeolita ITQ-24 con muy poca presencia de material amorfo.

Además, se ha probado a aumentar el contenido en titanio y reducir el contenido en germanio del gel de síntesis, *exp. c* y *d* respectivamente de la Tabla 5.8. En ambos casos, a los 3 días de cristalización ya se observa la presencia de impurezas junto con la zeolita ITQ-24 sin estar totalmente cristalina. La presencia de dichas impurezas aumenta a mayor tiempo de cristalización y aumentar la relación  $H_2O/Si$  a valores superiores de 30 no evita la cristalización de las mismas.

Por tanto, la síntesis de la zeolita Ti-ITQ-24 por adición directa de isopropóxido de titanio, en ausencia de heteroátomos trivalentes y empleando  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE se ha realizado con las siguientes relaciones molares en el gel de síntesis:



Es necesaria la adición de zeolita ITQ-24 pura como siembra en una cantidad igual al 20% de la masa de  $\text{SiO}_2$  presente. La cristalización se ha llevado a cabo a 448 K en agitación durante 6 días. En la Figura 5.29 se muestra la concordancia del patrón de DRX de la zeolita Ti-ITQ-24 sintetizada con el patrón característico de la zeolita ITQ-24.



**Figura 5.29. DRX (a) característico de la zeolita ITQ-24 y (b) de la zeolita Ti-ITQ-24 sintetizada.**

Superponiendo ambos patrones de DRX, se observa la presencia de una pequeña proporción de material amorfo en la zeolita Ti-ITQ-24. Por esta razón, se ha calculado la cristalinidad de la zeolita Ti-ITQ-24 aquí sintetizada a partir de la relación entre la intensidad del pico a un ángulo de  $22.6^\circ$  del patrón de DRX de la muestra sintetizada con respecto a la intensidad del mismo pico del patrón de DRX de una muestra patrón,  $\% \text{cristalinidad} = I_j / I_{j \text{ patrón}}$ . El porcentaje de cristalinidad obtenido es del 78.6 %.

La ausencia de impurezas en la zeolita Ti-ITQ-24 sintetizada de esta forma se puede comprobar en las imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido (FESEM), Figura 5.30. Los cristales obtenidos son homogéneos en tamaño y geometría, encontrándose como agregados de forma romboidal con una longitud aproximada de 200 nm.

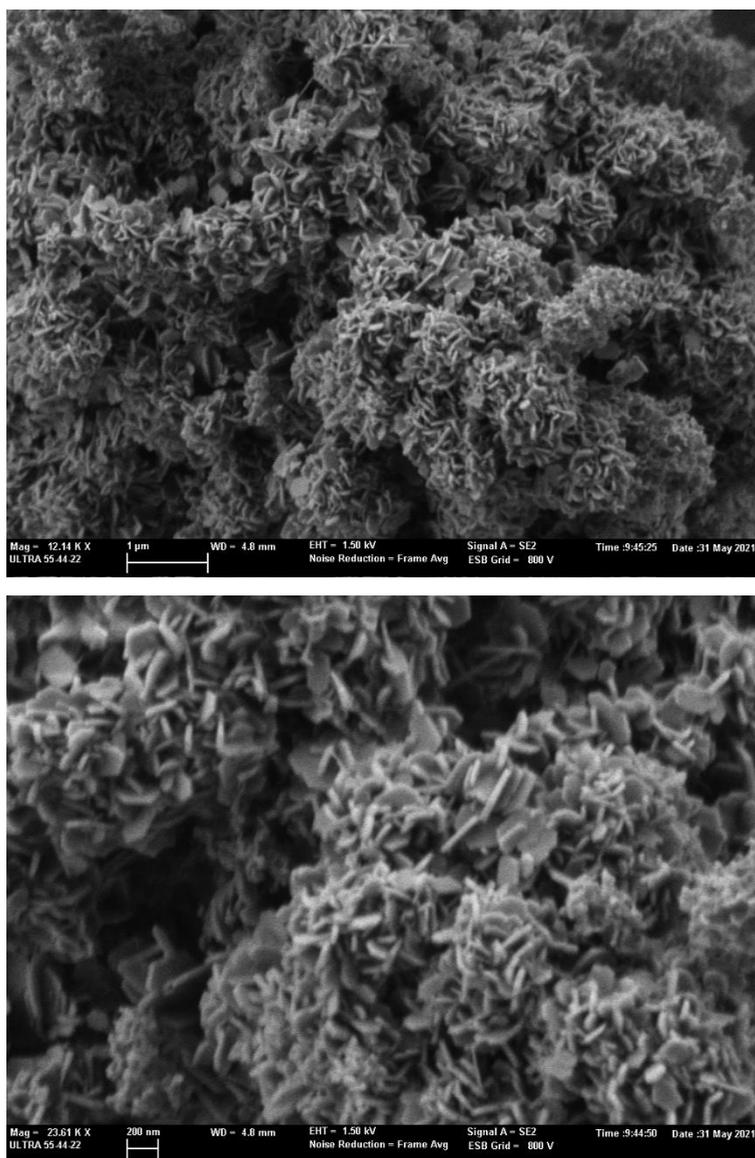
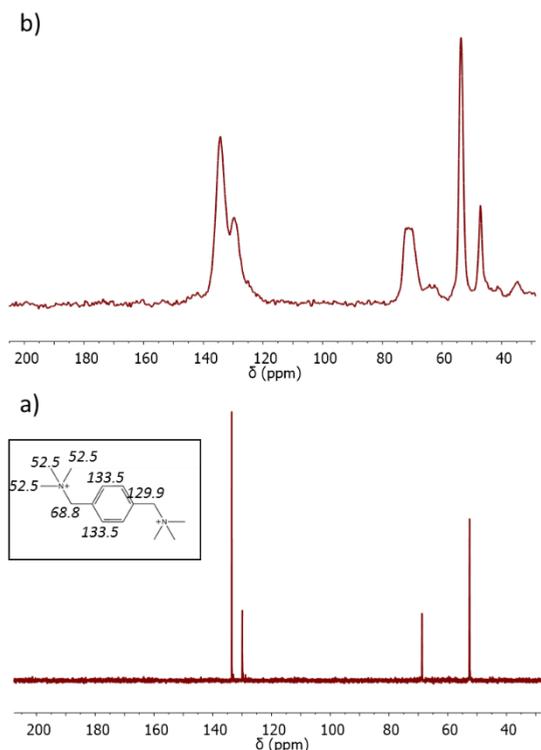


Figura 5.30. Imágenes FESEM de los cristales de la zeolita Ti-ITQ-24.

La estabilidad del ADE durante el proceso de síntesis hidrotérmal se ha comprobado comparando el espectro de  $^{13}\text{C}$  MAS-RMN realizado en la zeolita con el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN realizado al  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  en agua deuterada, Figura 5.31. La concordancia entre ambos espectros es apreciable, aunque en el espectro correspondiente al ADE en el interior de la zeolita se observan tres picos extra de baja área a una señal de resonancia magnética alrededor de 35, 48 y 65 ppm. Por tanto, aunque la mayoría del ADE empleado ha permanecido estable, probablemente parte del mismo se ha degradado.



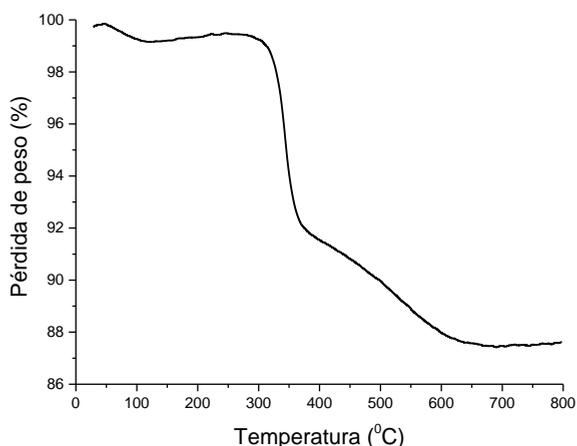
**Figura 5.31. Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN de (a) dihidróxido de 1,4-dil[(trimetilamonio)metil]benceno ( $\text{MMB}(\text{OH})_2$ ) en agua deuterada y (b) de la zeolita Ti-ITQ-24.**

Mediante análisis elemental se ha determinado que la relación C/N presente en el material zeolítico es de 7.1, Tabla 5.9. Este análisis confirma que la mayoría del compuesto orgánico  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  empleado como ADE en la síntesis de la zeolita Ti-ITQ-24 permanece intacto en el interior de la zeolita ( $\text{C/N}_{\text{MMB}(\text{OH})_2} = 7$ ). En la misma tabla y en la Figura 5.32 se muestran los resultados del análisis termogravimétrico. La pérdida de peso (pp) mostrada por la zeolita Ti-ITQ-24 es del 12.2 % y tiene lugar de forma escalonada diferenciada en dos etapas, iniciándose a una temperatura alrededor de 300 °C y finalizando a una temperatura alrededor de 650 °C. Esta pérdida de peso es debida a la descomposición y eliminación del compuesto orgánico en el interior de la zeolita, ya que el valor obtenido coincide con la suma de los porcentajes de C, N e H obtenidos en el análisis elemental. Que la pérdida de peso mostrada por la zeolita Ti-ITQ-24 sea inferior a la pérdida de peso mostrada por la zeolita B-ITQ-24 sintetizada anteriormente (pérdida de peso de la zeolita B-ITQ-24 igual al 15.4%), es debido a la pequeña presencia de material amorfo en la zeolita Ti-ITQ-24. La pérdida de peso que se aprecia en la Figura 5.32 a una temperatura

inferior a 100 °C es debida a la eliminación de agua retenida en el interior de la zeolita.

**Tabla 5.9. Análisis termogravimétrico, elemental y químico de la zeolita Ti-ITQ-24.**

Ti-ITQ-24						
% pp	% C	% N	% H	% Si	% Ge	% Ti
12.2	9.6	1.6	1.6	29.3	13.7	0.6
2.0 N : 14 C : 28 H (C/N = 7.1)				Si/Ge = 6 ; (Si+Ge)/Ti = 107		
<b>Fórmula molecular de la celda unidad:</b> $ (MMB^{2+})_3 [Si_{47}Ge_{8.5}Ti_{0.5}O_{112}]$						



**Figura 5.32. Análisis termogravimétrico de la zeolita Ti-ITQ-24.**

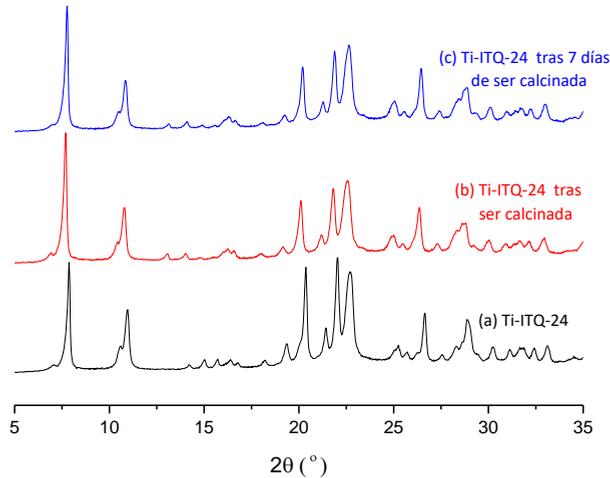
En la Tabla 5.9 se muestran también los resultados obtenidos del análisis químico por ICP. Como puede observarse, prácticamente todo el titanio adicionado en el gel de síntesis se ha incorporado en la estructura de la zeolita Ti-ITQ-24, alcanzándose un valor de la relación (Si+Ge)/Ti de 107 (relación (Si+Ge)/Ti = 100 en el gel de síntesis). Por otro lado, la presencia de germanio en la estructura zeolítica, correspondiente a una relación Si/Ge = 6, es ligeramente inferior a la presente en el gel de síntesis. Es decir, aunque se requiere una relación Si/Ge de 4 para la cristalización de la zeolita Ti-ITQ-24 en las condiciones de síntesis empleadas, solo una parte del mismo es incorporado a la estructura. Aun así, la cantidad de germanio que forma la red cristalina de la zeolita Ti-ITQ-24 sintetizada es elevado, por lo que es necesario comprobar la estabilidad de la estructura zeolítica tras el proceso de calcinación.

De los resultados del análisis elemental, análisis químico y análisis termogravimétrico mostrados en la Tabla 5.9 es posible calcular la fórmula molecular de la celda de unidad de la zeolita Ti-ITQ-24. En este caso, la ausencia de heteroátomos trivalentes y aniones flúor que aporten carga negativa hace

que toda la carga positiva aportada por el ADE sea compensada por defectos estructurales.

### 5.5.2. CALCINACIÓN DE LA ZEOLITA TI-ITQ-24

El proceso de calcinación de la zeolita Ti-ITQ-24 se ha llevado a cabo en una mufla de la misma forma que la calcinación de la zeolita B-ITQ-24. La estabilidad de la estructura de la zeolita Ti-ITQ-24 se ha comprobado finalizado el proceso de calcinación y pasados 7 días (Figura 5.33), ya que el gran contenido en germanio de la red zeolítica puede provocar inestabilidad en la estructura con el tiempo.



**Figura 5.33. DRX de polvo de (a) la zeolita Ti-ITQ-24 sintetizada, (b) la zeolita Ti-ITQ-24 tras ser calcinada y (c) la zeolita Ti-ITQ-24 después de 7 días de su calcinación.**

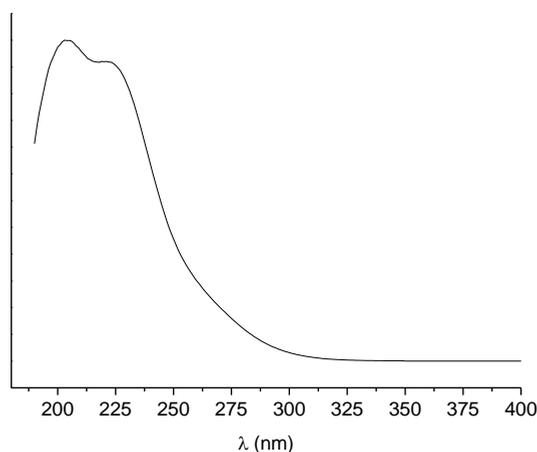
En la Tabla 5.10 se muestra como la zeolita Ti-ITQ-24 calcinada mantiene estable su relación (Si+Ge)/Ti, valor medido por análisis químico.

**Tabla 5.10. Análisis químico de la zeolita Ti-ITQ-24 calcinada**

Ti-ITQ-24 calcinada		
% Si	% Ge	% Ti
32.6	15.1	0.6
Si/Ge = 6 ; (Si+Ge)/Ti = 109		
<b>Fórmula molecular de la celda unidad: [Si<sub>47</sub> Ge<sub>8.5</sub> Ti<sub>0.5</sub> O<sub>112</sub>]</b>		

La coordinación del titanio en la estructura zeolítica se ha determinado mediante análisis de UV-Visible por reflectancia difusa. El espectro de UV-Visible de la zeolita Ti-ITQ-24 calcinada, Figura 5.34, muestra dos señales parcialmente solapadas. La banda de mayor intensidad se encuentra alrededor de 205 nm, la cual se asocia a titanio aislado en coordinación tetraédrica, es decir, realmente

incorporado a la estructura zeolítica. Por otro lado, se observa una segunda señal alrededor de 240 nm que corresponde a titanio aislado en coordinación octaédrica. La ausencia de bandas a 270 nm y entre 300 y 500 nm confirma que no existe presencia de titanio octaédrico parcialmente polimerizado ni óxido de titanio en forma de anatasa respectivamente.<sup>[77-79]</sup>

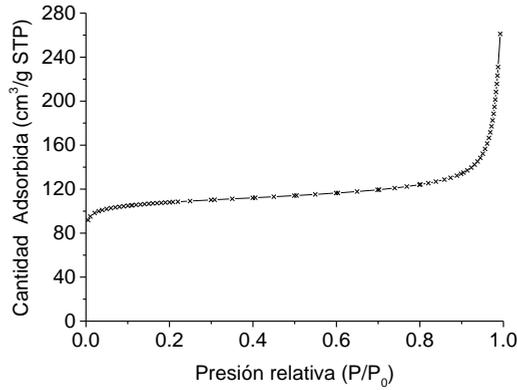


**Figura 5.34. Espectro UV-Visible por reflectancia difusa de la zeolita Ti-ITQ-24 calcinada.**

Después de la síntesis y caracterización de la zeolita Ti-ITQ-24 se confirma que es posible sintetizar la zeolita Ti-ITQ-24 como titanosilicato empleando  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE. Un ADE barato y sencillo de preparar que es más selectivo hacia la estructura IWR que el  $\text{HXM}(\text{OH})_2$  y que, por tanto, facilita la reproducibilidad de la síntesis de la zeolita Ti-ITQ-24. La incorporación de titanio a la estructura de la zeolita ITQ-24 le confiere una gran actividad y selectividad como catalizador redox.<sup>[80,81]</sup> Además, mediante la vía de síntesis descrita se consigue incorporar titanio en la estructura de la zeolita ITQ-24 en ausencia de heteroátomos trivalentes, los cuales pueden interferir y dificultar el proceso de reacción en el que se emplee la zeolita como catalizador, como por ejemplo en procesos de epoxidación de alquenos.

### 5.5.3. PROPIEDADES TEXTURALES DE LA ZEOLITA TI-ITQ-24

Por adsorción de  $\text{N}_2$  se han determinado la isoterma de fisorción y las propiedades texturales de la zeolita Ti-ITQ-24 sintetizada. La isoterma de fisorción obtenida para la zeolita Ti-ITQ-24 es característica de materiales microporosos, isoterma de fisorción de tipo I según la clasificación establecida por la IUPAC,<sup>[61]</sup> Figura 5.35.



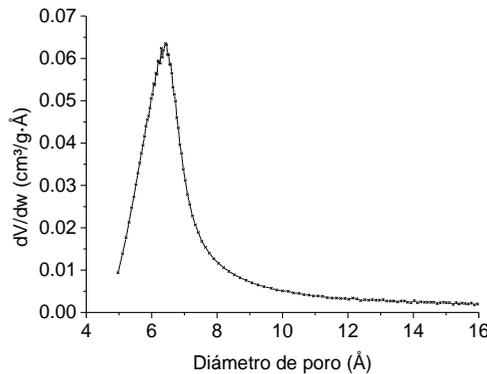
**Figura 5.35. Isotherma de fisisorción por adsorción de N<sub>2</sub> de la zeolita Ti-ITQ-24.**

Los resultados de área BET y área y volumen de microporo de la zeolita Ti-ITQ-24 se muestran en la Tabla 5.11. Los valores obtenidos son muy semejantes a los obtenidos previamente para la zeolita ITQ-24 como aluminosilicato y a los descritos en bibliografía,<sup>[42]</sup> mostrando una elevada área y volumen de microporo accesible.

**Tabla 5.11. Propiedades texturales de la zeolita Ti-ITQ-24.**

Al(B)-ITQ-24	
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	347.5
Área microporo (m <sup>2</sup> /g)	308.2
Volumen microporo (cm <sup>3</sup> /g)	0.151

La distribución del tamaño de poro de la zeolita Ti-ITQ-24 se ha obtenido por adsorción de argón y haciendo uso del formalismo de Horvarth-Kawazoe,<sup>[62]</sup> Figura 5.36. Se observa la presencia de una única banda ancha con un máximo en torno a 6.5 Å, relacionado con la presencia de canales formados por 12 tetraedros.



**Figura 5.36. Distribución del tamaño de poro de la zeolita Ti-ITQ-24.**

## 5.6. CONCLUSIONES

Tras los resultados obtenidos se puede confirmar que el compuesto orgánico dihidróxido de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno ( $\text{MMB}(\text{OH})_2$ ) es capaz de dirigir hacia la síntesis de la zeolita ITQ-24. En presencia de germanio y llevando a cabo el proceso de síntesis en medio básico, el uso de  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE presenta una elevada selectividad a la hora de dirigir a la cristalización de la zeolita ITQ-24. De esta forma, es posible evitar los altos problemas de reproducibilidad que presenta el uso de  $\text{HXM}(\text{OH})_2$  como ADE en la síntesis de dicha zeolita. Además, se trata de un ADE económico y sencillo de sintetizar.

Empleando  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE se ha sintetizado la zeolita ITQ-24 rica en aluminio,  $(\text{Si}+\text{Ge})/\text{Al} > 12$ , y con un bajo contenido en germanio,  $\text{Si}/\text{Ge} = 46$ . El contenido en aluminio obtenido ha sido muy superior al contenido en aluminio de las diferentes zeolitas Al-ITQ-24 descritas en bibliografía. La zeolita Al-ITQ-24 resultante presenta una elevada fortaleza ácida.

El uso de  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE también ha permitido la síntesis de la zeolita Ti-ITQ-24 en ausencia de heteroátomos trivalentes. Aunque en este caso el contenido de germanio es elevado, la estructura zeolítica no presenta problemas de inestabilidad.

Cabe destacar nuevamente que, tanto la síntesis de la zeolita Al-ITQ-24 como la síntesis de la zeolita Ti-ITQ-24 se han llevado a cabo en repetidas ocasiones sin problemas de reproducibilidad.

## 5.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D.W. Breck, D.W. Breck, US3130007A, 1964.
- [2] J.B. Higgins, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. [Mobil R. and D.C. Rohrbaugh Paulsboro, NJ (USA)], The framework topology of zeolite beta, in: United States, 1988.
- [3] G.T. KOKOTAILO, S.L. LAWTON, D.H. OLSON, W.M. MEIER, Nature. 1978, 272, 437.
- [4] M.E. Davis, R.F. Lobo, Chem. Mater. 1992, 4, 756.
- [5] L.A. Clark, G.T. Ye, R.Q. Snurr, Phys. Rev. Lett. 2000, 84, 2893.
- [6] M.S. Ray, Dev. Chem. Eng. Miner. Process. 1996, 4, 254.
- [7] J.J. Pluth, J. V Smith, Am. Mineral. 1990, 75, 501.
- [8] A. Corma, F. Rey García, M.T. Navarro, R. Simancas, N. Velamazán, Á. Cantín, J.L. Jordá Moret, 2010,.
- [9] R.F. Lobo, M. Pan, I. Chan, H.-X. Li, R.C. Medrud, S.I. Zones, P.A. Crozier, M.E. Davis, Science (80- ). 1993, 262, 1543 LP.
- [10] R.F. Lobo, M. Pan, I. Chan, R.C. Medrud, S.I. Zones, P.A. Crozier, M.E. Davis, J. Phys. Chem. 1994, 98, 12040.

- [11] R.F. Lobo, M.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 3766.
- [12] M. Moliner, T. Willhammar, W. Wan, J. González, F. Rey, J.L. Jorda, X. Zou, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 6473.
- [13] R. Castañeda, A. Corma, V. Fornés, F. Rey, J. Rius, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 7820.
- [14] D.L. Dorset, S.C. Weston, S.S. Dhingra, *J. Phys. Chem. B.* 2006, 110, 2045.
- [15] Y. Koyama, T. Ikeda, T. Tatsumi, Y. Kubota, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2008, 47, 1042.
- [16] S. Inagaki, Y. Tsuboi, Y. Nishita, T. Syahylah, T. Wakihara, Y. Kubota, *Chem. – A Eur. J.* 2013, 19, 7780.
- [17] M. Dodin, J.-L. Paillaud, Y. Lorgouilloux, P. Caullet, E. Elkaïm, N. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 10221.
- [18] T. Willhammar, J. Sun, W. Wan, P. Oleynikov, D. Zhang, X. Zou, M. Moliner, J. Gonzalez, C. Martínez, F. Rey, A. Corma, *Nat. Chem.* 2012, 4, 188.
- [19] C. Baerlocher, T. Weber, L.B. McCusker, L. Palatinus, S.I. Zones, *Science (80- )*. 2011, 333, 1134 LP.
- [20] A. Corma, R. Castañeda, V. Fornés, F. Rey, A. Corma, R. Castañeda, V. Fornés, F. Rey, WO2004071956A2, 2004.
- [21] J.C. Cheng, T.F. Degan, J.S. Beck, Y.Y. Huang, M. Kalyanaraman, J.A. Kowalski, C.A. Loehr, D.N. Mazzone, A Comparison of zeolites MCM-22, beta, and usy for liquid phase alkylation of benzene with ethylene, in: H. Hattori, K.B.T.-S. in S.S. and C. Otsuka (Eds.), *Sci. Technol. Catal.* 1998, Elsevier, 1999,53.
- [22] J.M. Serra, E. Guillon, A. Corma, *J. Catal.* 2004, 227, 459.
- [23] N.A. Dűng, A. Mhodmonthin, S. Wongkasemjit, S. Jitkarnka, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2009, 85, 338.
- [24] H. Xu, J. Jiang, B. Yang, H. Wu, P. Wu, *Catal. Commun.* 2014, 55, 83.
- [25] B. Jansang, T. Nanok, J. Limtrakul, *J. Phys. Chem. B.* 2006, 110, 12626.
- [26] G. Perego, R. Millini, G. Bellussi, *Synthesis and Characterization of Molecular Sieves Containing Transition Metals in the Framework BT - Synthesis*, in: Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998,187.
- [27] B. Notari, *Synthesis and Catalytic Properties of Titanium Containing Zeolites*, in: P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant, G.B.T.-S. in S.S. and C. Schulz-Ekloff (Eds.), *Innov. Zeolite Mater. Sci.*, Elsevier, 1988,413.
- [28] J. Přeč, *Catal. Rev.* 2018, 60, 71.
- [29] Y. Kubota, M.M. Helmkamp, S.I. Zones, M.E. Davis, *Microporous Mater.* 1996, 6, 213.
- [30] N. Bats, L. Rouleau, J.-L. Paillaud, P. Caullet, Y. Mathieu, S. Lacombe, Recent developments in the use of hexamethonium salts as structure directing agents in zeolite synthesis, in: E. van Steen, I.M. Claeys, L.H.B.T.-S. in S.S. and C. Callanan (Eds.), *Recent Adv. Sci. Technol. Zeolites Relat.*

- Mater., Elsevier, 2004, 283.
- [31] G. Giordano, J.B. Nagy, E.G. Derouane, *J. Mol. Catal. A Chem.* 2009, 305, 34.
- [32] G. Sastre, A. Pulido, R. Castañeda, A. Corma, *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, 8830.
- [33] Q. Li, A. Navrotsky, F. Rey, A. Corma, *Microporous Mesoporous Mater.* 2003, 59, 177.
- [34] G. Sastre, A. Corma, *J. Phys. Chem. C.* 2010, 114, 1667.
- [35] A.B. Pinar, L.B. McCusker, C. Baerlocher, J. Schmidt, S.-J. Hwang, M.E. Davis, S.I. Zones, *Dalt. Trans.* 2015, 44, 6288.
- [36] J.L. Jordá, A. Cantín, A. Corma, M.J. Diaz-Cabañas, S. Leiva, M. Moliner, F. Rey, M.J. Sabater, S. Valencia, Structural study of pure silica and Gecontaining zeolite ITQ-24, in: *Deutsche Gesellschaft für Kristallographie (Ed.)*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2015, 393.
- [37] A. Corma, M.E. Davis, *ChemPhysChem.* 2004, 5, 304.
- [38] A. Corma, M. a T. Navarro, F. Rey, S. Valencia, *Chem. Commun.* 2001, 1486.
- [39] G. Sastre, J.A. Vidal-Moya, T. Blasco, J. Rius, J.L. Jordá, M.T. Navarro, F. Rey, A. Corma, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2002, 41, 4722.
- [40] J.A. Vidal-Moya, T. Blasco, F. Rey, A. Corma, M. Puche, *Chem. Mater.* 2003, 15, 3961.
- [41] A. Cantín, A. Corma, M.J. Diaz-Cabanás, J.L. Jordá, M. Moliner, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 4216.
- [42] K.C. Kemp, S. Seo, S.H. Ahn, S.B. Hong, *Chem. Lett.* 2019, 48, 1445.
- [43] X.-D. Xiang, I. Takeuchi, *Combinatorial materials synthesis*, CRC Press, 2003.
- [44] H. Koinuma, I. Takeuchi, *Nat. Mater.* 2004, 3, 429.
- [45] A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, V. Fornés, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2000, 39, 2346.
- [46] A. Corma, M.T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2001, 40, 2277.
- [47] K. Iyoki, Y. Kamimura, K. Itabashi, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Lett.* 2010, 39, 730.
- [48] Y. Kamimura, K. Itabashi, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.* 2012, 147, 149.
- [49] M. Hunger, E. Brunner, *Mol. Sieves.* 2004, 4, 201.
- [50] A.G. Stepanov, Chapter 4 - Basics of Solid-State NMR for Application in Zeolite Science: Material and Reaction Characterization, in: B.F. Sels, L.M.B.T.-Z. and Z.-L.M. Kustov (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2016, 137.
- [51] S.M.C. Menezes, V.L. Camorim, Y.L. Lam, R.A.S. San Gil, A. Bailly, J.P. Amoureux, *Appl. Catal. A Gen.* 2001, 207, 367.
- [52] B.C. Knott, C.T. Nimlos, D.J. Robichaud, M.R. Nimlos, S. Kim, R. Gounder,

- ACS Catal. 2018, 8, 770.
- [53] M. MOLINER, Zeolites and Ordered Porous Solids. 2011, 37.
- [54] R.F. Lobo, M.E. Davis, Microporous Mater. 1994, 3, 61.
- [55] H.T.T. Tong, H. Koller, Microporous Mesoporous Mater. 2012, 148, 80.
- [56] F. Gao, M. Jaber, K. Bozhilov, A. Vicente, C. Fernandez, V. Valtchev, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 16580.
- [57] R. Zahradník, P. Hobza, B. Wichterlová, J. Čejka, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1993, 58, 2474.
- [58] C.T.W. Chu, C.D. Chang, J. Phys. Chem. 1985, 89, 1569.
- [59] S.I. Zones, A. Benin, S.-J. Hwang, D. Xie, S. Elomari, M.-F. Hsieh, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 1462.
- [60] M. Yoshioka, T. Yokoi, T. Tatsumi, ACS Catal. 2015, 5, 4268.
- [61] K.S.W. Sing, Pure Appl. Chem. 1985, 57, 603.
- [62] G. Horváth, K. Kawazoe, J. Chem. Eng. Japan. 1983, 16, 470.
- [63] E.P. Parry, J. Catal. 1963, 2, 371.
- [64] X. Liu, Infrared and Raman Spectroscopy BT - Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial, in: A.W. Chester, E.G. Derouane (Eds.), Springer Netherlands, Dordrecht, 2009, 197.
- [65] C.A. Emeis, J. Catal. 1993, 141, 347.
- [66] C. Schroeder, V. Siozios, C. Mück-Lichtenfeld, M. Hunger, M.R. Hansen, H. Koller, Chem. Mater. 2020, 32, 1564.
- [67] B. Gil, S.I. Zones, S.-J. Hwang, M. Bejblová, J. Čejka, J. Phys. Chem. C. 2008, 112, 2997.
- [68] W.E. Farneth, R.J. Gorte, Chem. Rev. 1995, 95, 615.
- [69] B.A. Aufdembrink, D.P. Dee, P.L. McDaniel, T. Mebrahtu, T.L. Slager, J. Phys. Chem. B. 2003, 107, 10025.
- [70] M. Moliner, A. Corma, Microporous Mesoporous Mater. 2014, 189, 31.
- [71] H. Xu, P. Wu, Chinese J. Chem. 2017, 35, 836.
- [72] M. Sasaki, Y. Sato, Y. Tsuboi, S. Inagaki, Y. Kubota, ACS Catal. 2014, 4, 2653.
- [73] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, J. Catal. 2001, 202, 245.
- [74] J. Přeč, J. Čejka, Catal. Today. 2016, 277, 2.
- [75] K. Na, C. Jo, J. Kim, W.-S. Ahn, R. Ryoo, ACS Catal. 2011, 1, 901.
- [76] B. Tang, W. Dai, X. Sun, N. Guan, L. Li, M. Hunger, Green Chem. 2014, 16, 2281.
- [77] M.R. Boccuti, K.M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, Spectroscopic Characterization of Silicalite and Titanium-Silicalite, in: C. Morterra, A. Zecchina, G.B.T.-S. in S.S. and C. Costa (Eds.), Struct. React. Surfaces, Elsevier, 1989, 133.
- [78] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, A. Ferrero, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, Framework and Extraframework Ti in Titanium-Silicalite: Investigation by Means of Physical Methods, in: P.A. Jacobs, N.I. Jaeger,

- L. Kubelková, B.B.T.-S. in S.S. and C. Wichterlov' (Eds.), Zeolite Chem. Catal., Elsevier, 1991, 251.
- [79] L.E. Manangon-Perugachi, A. Vivian, P. Eloy, D.P. Debecker, C. Aprile, E.M. Gaigneaux, Catal. Today. 2021, 363, 128.
- [80] D.R.C. Huybrechts, L. De Bruycker, P.A. Jacobs, Nature. 1990, 345, 240.
- [81] M.-J. Díaz-Cabañas, L.A. Villaescusa, M.A. Cambor, Chem. Commun. 2000, 761.

## CAPÍTULO 6.

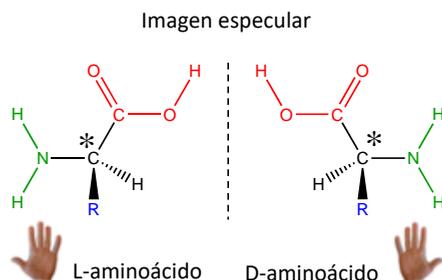
# DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS COMO ADEs EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS.

### 6.1. INTRODUCCIÓN

La quiralidad es una propiedad de asimetría utilizada para indicar que un objeto no es superponible con su imagen especular, es decir, con su imagen reflejada en un espejo. Un ejemplo claro de objeto quiral son las manos, ya que existen dos formas, izquierda y derecha, que son imagen espejo una de la otra, pero no son superponibles. A las dos imágenes especulares no superponibles de un objeto quiral se les denomina enantiómeros o isómeros ópticos.

En una molécula orgánica, la quiralidad se da generalmente por la presencia de un átomo de carbono tetraédrico con hibridación  $sp^3$  unido a cuatro sustituyentes diferentes. Este átomo de carbono corresponde al centro quiral, siendo la quiralidad una propiedad que tiene toda la molécula. La quiralidad describe la direccionalidad de una molécula y, por tanto, se observa por la capacidad de la misma de girar el plano de luz polarizada a la derecha (dextrógira, D) o a la izquierda (levógira, L).

Los aminoácidos son un ejemplo de moléculas quirales. Estos compuestos naturales son los componentes básicos de las proteínas, por lo que presentan una gran importancia en el sector farmacéutico, médico y alimentario. Los aminoácidos están formados por un grupo carboxilo ( $-COOH$ ) y un grupo amino ( $-NH_2$ ) unidos al mismo carbono. A este carbono también se unen un hidrogeno y una cadena de estructura variable (cadena lateral o radical R). El radical R es el que determina la identidad y las propiedades de cada uno de los diferentes aminoácidos. Por tanto, el centro quiral se encuentra en el carbono unido al grupo amino, al grupo carboxilo, al hidrogeno y al radical R (Figura 6.1). La glicina es el único aminoácido que no presenta quiralidad, ya que el radical R es un hidrogeno.



**Figura 6.1. Estructura de los dos enantiómeros (L y D) de un aminoácido. Los centros quirales están marcados con asterisco (\*).**

Una molécula quiral es capaz de diferenciar los dos enantiómeros de otra molécula quiral, reaccionando de manera diferente con cada uno de ellos. Por el contrario, una molécula no quiral no es capaz de distinguir diferentes enantiómeros. Por esta razón, cuando una molécula no quiral se transforma en una quiral tiene la misma probabilidad de formar ambos enantiómeros. Esto se conoce como mezcla racémica, mezcla próxima al 50 % de moléculas derecha e izquierda. La selección preferencial de uno de los dos enantiómeros es complicada, ya que, a excepción de la rotación óptica, los enantiómeros de un compuesto orgánico tienen propiedades físicas y químicas idénticas. El interés de la discriminación quiral es debido, principalmente, a las diferentes propiedades biológicas y farmacológicas que presentan los enantiómeros. Dicha separación es esencial en algunos campos de aplicación, como en la industria farmacéutica, la industria alimentaria o en el desarrollo de dispositivos ópticos.<sup>[1-4]</sup>

En el caso de los materiales zeolíticos, las zeolitas quirales están formadas por una estructura que no es superponible con su imagen especular, existiendo por tanto dos imágenes especulares, dos enantiómeros (Figura 6.2). Las zeolitas quirales combinan la particular propiedad de las zeolitas de tamiz molecular con enantioselectividad. En una mezcla en la que están presentes ambos enantiómeros de un compuesto orgánico quiral, el uso de una zeolita quiral podría servir de gran ayuda para adsorber y separar selectivamente uno de los enantiómeros del otro. Además, las zeolitas quirales facilitan los procesos de catálisis y síntesis asimétrica, también denominada enantioselectiva, para transferir su quiralidad a los productos de un proceso químico.<sup>[5-7]</sup> Por ello, las zeolitas quirales presentan un interés especial en una gran variedad de procesos industriales en los que se requiere enantioselectividad dentro de los campos de la catálisis, el intercambio iónico, la separación y la adsorción.

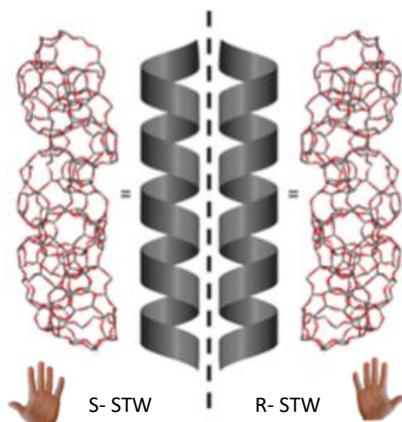


Figura 6.2. Imagen especular de la estructura zeolítica STW.

El interés en la síntesis de zeolitas quirales se inició por Treacy y Newsam, quienes descubrieron que la zeolita beta (\*BEA) está formada por el intercrecimiento desordenado de varios polimorfos, uno de ellos quiral, el polimorfo A.<sup>[8,9]</sup> Los tres polimorfos de la zeolita beta (A, B y C) están formados por sistemas de canales similares de 12 miembros paralelos a los ejes cristalográficos  $a$  y  $b$ . La diferencia principal entre ellos es el canal a lo largo del eje cristalográfico  $c$ , el cual es quiral en el polimorfo A y aquiral en los polimorfos B y C (Figura 6.3). A pesar del gran esfuerzo realizado en la síntesis de estructuras zeolíticas quirales, de las 253 estructuras reconocidas por la IZA, únicamente 8 muestran propiedades quirales: \*BEA,<sup>[8-10]</sup> CZP,<sup>[11]</sup> GOO,<sup>[12]</sup> -ITV,<sup>[13]</sup> JRY,<sup>[14]</sup> LTJ,<sup>[15]</sup> OSO<sup>[16]</sup> y STW.<sup>[17]</sup>

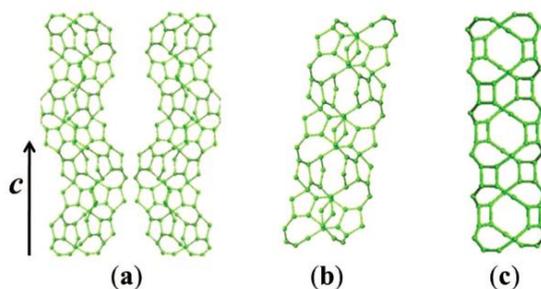


Figura 6.3. Canal característica en la dirección del eje cristalográfico  $c$  del (a) polimorfo A, (b) polimorfo B y (c) polimorfo C de la zeolita beta (\*BEA).

Dentro de las rutas para sintetizar zeolitas con propiedades quirales, se distingue entre la resolución espontánea y la síntesis enantioselectiva. La resolución espontánea corresponde a la cristalización de estructuras quirales en ausencia de reactivos quirales de partida. En la síntesis enantioselectiva, la

quiralidad de la estructura zeolítica es originada por la presencia de una molécula quiral.<sup>[6,18]</sup> Dentro de la síntesis enantioselectiva, se puede diferenciar entre tres métodos generales para la síntesis de materiales porosos o microporosos quirales:

- Método de inmovilización quiral. Este método consiste en inmovilizar un compuesto orgánico quiral en la estructura de una zeolita ya existente, mediante incorporación por enlaces covalentes o por inclusión o encapsulación.<sup>[19–22]</sup>
- Incorporación de un ligando quiral en la estructura híbrida de materiales porosos metal-orgánicos (MOFs).<sup>[23–25]</sup> Estos materiales híbridos son el resultado de la interacción entre nodos inorgánicos (centros metálicos) y moléculas orgánicas (ligandos) que forman su estructura.<sup>[26,27]</sup>
- Uso de un ADE quiral para sintetizar una zeolita con estructura quiral (Figura 6.4).<sup>[28–31]</sup> Davis et al. establecieron las principales propiedades que debe poseer un ADE quiral para transferir su quiralidad a la estructura zeolítica sintetizada: quiralidad, tamaño y volumen suficiente como para interactuar con la estructura zeolítica, estabilidad bajo las condiciones de síntesis, rigidez para minimizar las conformaciones posibles durante el proceso de síntesis y evitar la rotación del ADE en el interior de la estructura zeolítica.<sup>[7]</sup>

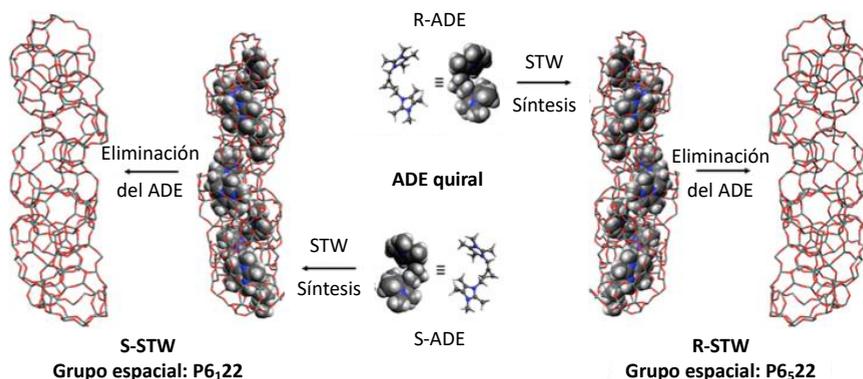


Figura 6.4. Empleo de un ADE quiral para la síntesis de la estructura zeolítica quiral STW.<sup>[7]</sup>

En la presente tesis doctoral se ha estudiado si el empleo de diferentes derivados de aminoácidos quirales como ADEs permiten la síntesis enantioselectiva de zeolitas quirales. Hemos elegido los aminoácidos debido a: su quiralidad, están formados por átomos de C, N, O e H y que su transformación a moléculas orgánicas con tamaño, forma, densidad de carga y rigidez adecuadas para ser empleados como ADE es relativamente sencilla. Además,

existe una elevada posibilidad de que la zeolita sintetizada sea capaz de diferenciar y separar los enantiómeros de la molécula quiral empleada como ADE. La separación enantioselectiva de diferentes aminoácidos presenta un gran interés en la industria farmacéutica, ya que los aminoácidos son la base de las proteínas.

Por otro lado, se ha considerado interesante la síntesis de zeolitas quirales con propiedades ácidas. Por ello, se ha estudiado la posibilidad de sintetizar la estructura zeolítica formada como aluminosilicato, proporcionando centros ácidos de Brønsted,<sup>[32,33]</sup> y como titanosilicato, proporcionando propiedades redox.<sup>[34,35]</sup>

## 6.2. PLANTEAMIENTO

Con el objetivo de obtener materiales zeolíticos que presenten enantioselectividad, se ha estudiado la quiralidad de zeolitas sintetizadas a partir de ADEs quirales.

En primer lugar, se han sintetizado diferentes derivados de aminoácidos en forma de sales de amonio para actuar como ADEs en la síntesis de zeolitas, debiendo presentar las características necesarias para poder dirigir hacia la cristalización de estructuras zeolíticas. La capacidad como ADEs de los diferentes derivados de aminoácidos sintetizados, se ha comprobado empleando técnicas de síntesis de alta capacidad en un amplio rango de condiciones de síntesis (*high-throughput*, HT). Este estudio permite conocer las condiciones de síntesis necesarias para llevar a cabo la cristalización de una determinada estructura zeolítica. Por último, las síntesis de interés se han escalado a autoclaves para estudiar si las estructuras zeolíticas formadas también muestran propiedades quirales. Dicho estudio se ha llevado a cabo por dos vías diferentes. Por un lado, se ha estudiado si existen diferencias en las zeolitas sintetizadas empleando como ADE los diferentes enantiómeros de cada una de las sales de amonio por separado. Por otro lado, se ha estudiado si en presencia de una mezcla de ambos enantiómeros en la misma proporción, existe una preferencia de uno de ellos de actuar como ADE en la cristalización de una determinada fase zeolítica.

Además, se ha estudiado la incorporación de aluminio y titanio por separado en las estructuras zeolíticas formadas.

## 6.3. DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS COMO ADEs EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS

El objetivo es estudiar la quiralidad de la estructura zeolítica cristalizada a partir de un ADE quiral y la posibilidad de obtener nuevas estructuras zeolíticas quirales. Debido a que los aminoácidos son compuestos orgánicos quirales que presentan un grupo amino (-NH<sub>2</sub>), se han seleccionado diferentes aminoácidos

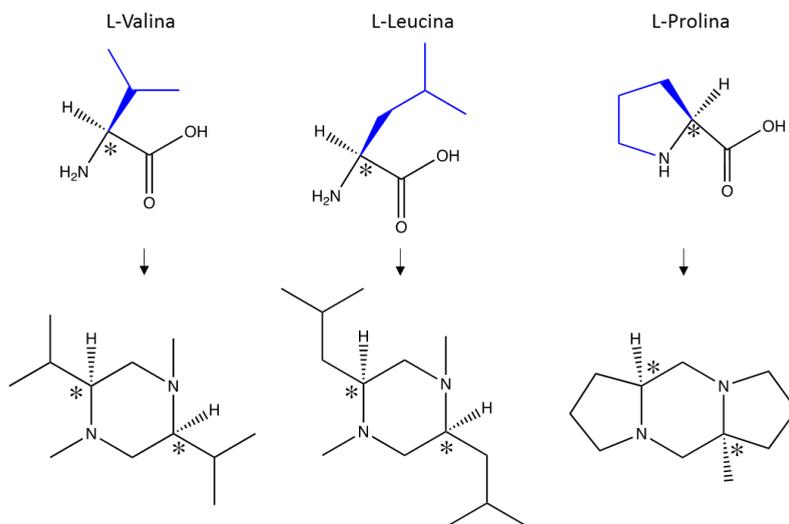
que se han transformado a amonios para que actúen como ADE. En primer lugar, se han sintetizado dichos compuestos orgánicos y se ha estudiado si son capaces de dirigir a la cristalización de materiales zeolíticos.

El estudio que se presenta a continuación se ha realizado empleando el enantiómero levógiro (L) de cada uno de los aminoácidos seleccionados. La elección de dicho enantiómero frente al dextrógiro (D) es económico, ya que al encontrarse el enantiómero levógiro en una mayor proporción en la naturaleza el coste de los reactivos de partida es inferior.

### 6.3.1. SALES DE AMONIO QUIRALES DERIVADAS DE AMINOÁCIDOS

Se han sintetizado diferentes derivados de aminoácidos en forma de aminas cuaternarias quirales que presenten un tamaño, forma y densidad de carga adecuados para actuar como ADEs en la síntesis de zeolitas. Además, se ha buscado el empleo de derivados de aminoácidos que presenten una cierta rigidez y, por tanto, sean selectivos a la hora de dirigir a una determinada fase.<sup>[36–38]</sup>

Con el fin de obtener un material zeolítico con un elevado volumen de microporosidad y una baja densidad de carga, se han buscado aminas cíclicas de elevado tamaño.<sup>[39]</sup> Las aminas cíclicas derivadas de aminoácidos se han sintetizado mediante el enlace peptídico de dos aminoácidos de la misma familia en forma de dipéptido. En concreto, se han estudiado aminas cíclicas derivadas de la L-Valina, L-Leucina y L-Prolina (Figura 6.5). Esta selección es debida a que estos aminoácidos contienen un radical R de bajo tamaño, dando lugar a la formación de sus respectivos dipéptidos con un tamaño adecuado para ser empleados como ADE. Además, los aminoácidos seleccionados presentan un impedimento estérico bajo, facilitando la preparación de sus derivados. La Valina y la Leucina son aminoácidos con grupos alifáticos formados por aminas primarias. La Prolina es un aminoácido formado por una amina secundaria, donde el nitrógeno y el carbono que presenta el centro quiral se encuentran dentro de un anillo.



**Figura 6.5. Estructuras de las aminas cíclicas derivadas de la L-Valina, L-Leucina y L-Prolina. Los centros quirales están marcados con asterisco (\*). En los aminoácidos de partida se muestran los grupos -R en azul.**

Para el uso de los derivados de aminoácidos mostrados en la Figura 6.5 como ADEs en la síntesis de zeolitas, se debe cuaternizar al menos uno de sus nitrógenos terciarios y obtener así las sales de amonio. Mediante alquilación y empleando yodometano ( $\text{ICH}_3$ ), se ha incorporado un grupo metilo en uno de los nitrógenos terciarios que forman cada una de las estructuras. De esta forma, se ha obtenido el amonio cuaternario, quedando el yoduro como contraión de la sal formada. Posteriormente al proceso de alquilación, los aniones yoduros se han intercambiado por aniones hidróxido empleando una resina de intercambio.

Durante el proceso de intercambio iónico de las sales de amonio derivadas de la L-Valina y de la L-Leucina, se ha producido la rotura prácticamente inmediata del compuesto orgánico al disolverlas en agua y realizar el intercambio. Con el fin de aumentar la estabilidad del compuesto, se ha reducido la basicidad de la disolución mediante la sustitución de agua por metanol en el proceso de intercambio de yoduro por hidróxido. El empleo de metanol como disolvente también ha provocado la rotura de ambos compuestos. Por tanto, se han mantenido ambas sales de amonio con el yoduro como contraión. La ausencia de aniones hidróxido, los cuales actúan como agentes mineralizantes, dificulta el uso de las sales de amonio derivadas de la L-Valina y de la L-Leucina como ADEs en la síntesis de zeolitas.

Por el contrario, el intercambio iónico de aniones yoduro por aniones hidróxido de la sal de amonio derivada de la L-Prolina se ha realizado en medio

acuoso sin que tenga lugar la degradación del compuesto orgánico. Tras los resultados obtenidos, se ha decidido llevar a cabo también la alquilación de uno de los nitrógenos terciarios de la amina cíclica derivada de la L-Prolina con un grupo etilo ( $\text{ICH}_2\text{CH}_3$ ).

Por tanto, se han sintetizado cuatro sales de amonio quirales derivadas de diferentes aminoácidos (Figura 6.6): una sal de amonio derivada de la L-Valina, una sal de amonio derivada de la L-Leucina y dos sales de amonio derivadas de la L-Prolina. Las sales de amonio derivadas de la L-Valina y de la L-Leucina se han alquilado con un único grupo metilo y presentan un yoduro como contraión. En cuanto a las sales de amonio derivadas de la L-Prolina, una se ha alquilado con un único grupo metilo, L-Prolina m-Met, y la otra con un único grupo etilo, L-Prolina m-Et. Ambas sales de amonio derivadas de la L-Prolina tienen un hidróxido como contraión.

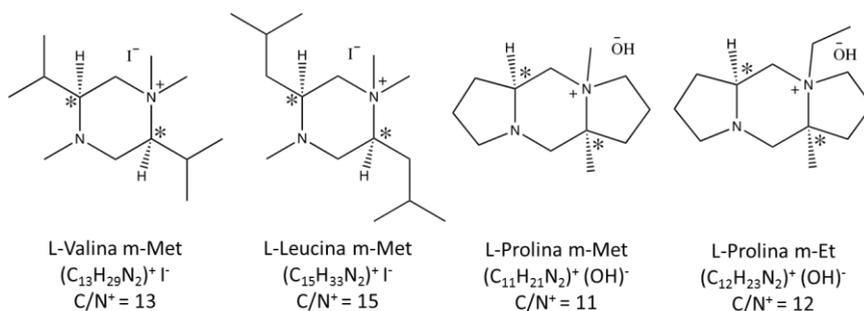


Figura 6.6. Estructura de las sales de amonio quirales derivadas de la L-Valina, L-Leucina y L-Prolina. Los centros quirales están marcados con asterisco (\*).

### 6.3.2. SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO SALES DE AMONIO QUIRALES DERIVADAS DE AMINOÁCIDOS COMO ADES

La capacidad como ADEs en la síntesis de zeolitas de los diferentes derivados de aminoácidos sintetizados, se ha comprobado mediante técnicas de alta capacidad (*high-throughput*, HT).<sup>[40,41]</sup> De esta forma, es posible determinar si los compuestos orgánicos sintetizados son capaces de dirigir hacia la cristalización de estructuras zeolíticas, así como las condiciones más favorables para ello, a partir de un elevado número de experimentos realizados en un tiempo razonable.

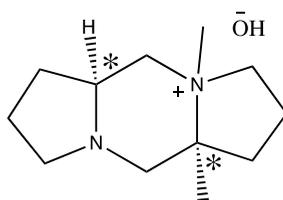
En el caso de las sales de amonio cíclicas derivadas de la L-Valina y de la L-Leucina (Figura 6.6), la síntesis hidrotérmal se ha llevado a cabo empleando las sales con el anión yoduro como contraión. Como se ha comentado con anterioridad, el intercambio de yoduro por hidróxido no ha sido posible. Los aniones hidróxido, necesarios por su papel de agente mineralizante,<sup>[42]</sup> se han introducido al medio de síntesis mediante la adición de hidróxido sódico o

potásico. En ninguna de las síntesis llevadas a cabo mediante técnicas de alta capacidad se ha conseguido la cristalización total o parcial de alguna fase cristalina. Ambos ADEs presentan una elevada inestabilidad frente a las severas condiciones a las que se lleva a cabo el proceso de síntesis hidrotermal (pH básico, elevadas temperaturas y presión autógena del sistema).

La sal de amonio cíclica derivada de la L-Prolina mono metilada, L-Prolina m-Met, sí que se ha utilizado con un hidróxido como contraión. Empleando la experimentación de alta capacidad, se han llevado a cabo un total de 44 experimentos modificando diferentes variables de síntesis: incorporación de germanio en diferentes cantidades ( $\text{Si/Ge} = 0, 2, 5$  y  $10$ ), incorporación de aluminio o boro en diferentes niveles ( $\text{Si/T}^{\text{III}} = 0, 33$ ), síntesis en medio básico o medio fluoruro ( $\text{F}^-/\text{Si} = 0, 0.5$ ), diferentes concentraciones de agua ( $\text{H}_2\text{O/Si} = 7, 10, 15$ ) e incorporación de  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$  ( $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Si} = 0, 0.1$ ). En todas las síntesis la relación  $\text{OH}_{\text{total}}/\text{Si}$  ha sido de  $0.5$ . Las síntesis hidrotermales se han llevado a cabo a  $448$  K en estático y durante un tiempo de  $10$  días.

El diagrama de fases obtenido empleando L-Prolina m-Met como ADE se muestra en la Tabla 6.1. Como se puede apreciar, sí que ha sido posible la cristalización de fases zeolíticas, siendo necesario para ello la presencia de germanio o cationes alcalinos. En la Figura 6.7 se muestran algunos de los patrones de DRX obtenidos.

Tabla 6.1. Diagrama de fases obtenido empleando L-Prolina m-Met como ADE.



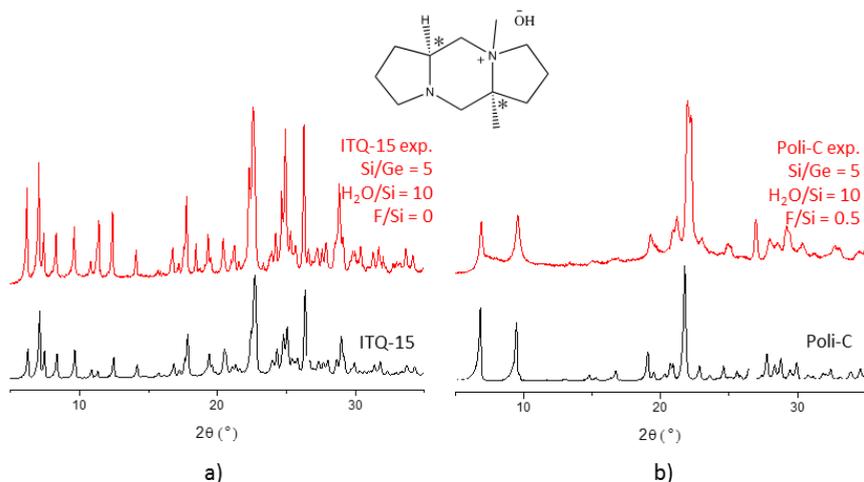
Prolina m-Met  
(C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>)<sup>+</sup> (OH)<sup>-</sup>

T = 448 K t = 10 d	OH <sub>SDA</sub> /Si =0.5					
	H <sub>2</sub> O					
	7	10	15	7	10	15
Si/Al ; Si/B	F <sup>-</sup> = 0			F <sup>-</sup> = 0.5		
0 ; 0						
33 ; 0						
0 ; 33						

T = 448 K t = 10 d	OH <sub>SDA</sub> / (Si+Ge) =0.5					
	H <sub>2</sub> O					
	7	10	15	7	10	15
Si/Ge	F <sup>-</sup> = 0			F <sup>-</sup> = 0.5		
2						
5						
10						

T = 448 K t = 10 d	OH <sub>SDA</sub> /Si =0.4			
	H <sub>2</sub> O			
	7	15	7	15
Si/Al ; Si/B	Na/Si = 0.10		K/Si = 0.10	
33 ; 0				
0 ; 33				

ITQ-15	ITQ-15 + amorfo	ITQ-15 + Poli-C
Poli-C	Poli-C + Octadecasil	Amorfo
Octadecasil	Kenita	



**Figura 6.7.** Patrones de DRX obtenidos en la Tabla 6.1 empleando el ADE L-Prolina m-Met (a) con relaciones Si/Ge=5, H<sub>2</sub>O/Si=10 y F/Si =0 y comparado con el patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-15 y (b) con relaciones Si/Ge=5, H<sub>2</sub>O/Si=10 y F/Si =0.5 y comparado con el patrón de DRX característico del Poli-C.

En presencia de germanio y en las síntesis en medio básico, se ha obtenido la cristalización preferencial de la zeolita ITQ-15 (UTL) en todo el rango de condiciones. La zeolita ITQ-15 presenta una estructura bidireccional formada por dos sistemas de canales de 12 y 14 tetraedros.<sup>[43]</sup> Con un elevado contenido en germanio, Si/Ge = 2, se ha obtenido la zeolita ITQ-15 junto con impurezas del polimorfo-C de la zeolita Beta (BEC).<sup>[44]</sup> Al reducir el contenido en germanio hasta una relación Si/Ge = 10, no se observa la presencia de impurezas, pero no se consigue la cristalización total de la zeolita ITQ-15. Posiblemente este hecho se deba al importante papel del germanio en la síntesis de la zeolita ITQ-15, la cual presenta unidades secundarias del tipo D4R en su estructura zeolítica. La cristalización total y sin impurezas de la zeolita ITQ-15 se consigue con una relación Si/Ge=5 en todos los niveles de concentración del gel estudiados.

Al adicionar germanio al gel de síntesis en medio fluoruro, el empleo de L-Proline m-Met como ADE dirige hacia la cristalización del polimorfo-C de la zeolita Beta, también denominado zeolita ITQ-17 (BET).<sup>[44]</sup> La zeolita ITQ-17 se trata de una zeolita con un sistema de canales tridireccional formada por canales de 12 miembros, cuya estructura contiene construcciones D4R. Dicha zeolita se obtiene fácilmente en presencia de germanio y aniones fluoruro con una amplia variedad de ADEs.<sup>[45]</sup> En estas condiciones de síntesis, geles más concentrados parecen favorecer la cristalización del clatrasil octadecasil.<sup>[46]</sup>

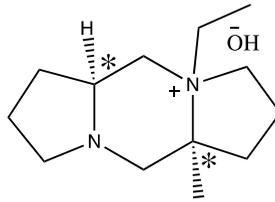
El uso de cationes alcalinos ha resultado en la cristalización del silicato laminar keniaita.<sup>[47]</sup> La cristalización de dicho material se ve favorecido en presencia de cationes alcalinos.

Tras los resultados obtenidos empleando L-Prolina m-Met como ADE, se ha decidido estudiar también la capacidad como ADE de la sal de amonio cíclica derivada de la L-Prolina mono etilada, L-Prolina m-Et. El objetivo ha sido conocer si la sustitución del grupo metilo por un grupo etilo favorece la cristalización de las estructuras zeolíticas formadas y/o lleva a la cristalización de estructuras diferentes. El estudio realizado también se ha llevado a cabo empleando técnicas de alta capacidad y realizando el mismo barrido de condiciones de síntesis que con la L-Prolina m-Met como ADE.

El diagrama de fases empleando L-Prolina m-Et como ADE se muestra en la Tabla 6.2 y los patrones de DRX más representativos en la Figura 6.8. De la misma forma que cuando se ha empleado L-Prolina m-Met como ADE, la presencia de germanio o cationes alcalinos es necesaria para que tenga lugar la formación de alguna fase cristalina.

Otra coincidencia en el uso de ambas sales de amonio derivadas de la L-Prolina como ADE, ha sido la cristalización de la zeolita ITQ-15 (UTL) como germanosilicato en medio básico. Empleando L-Prolina m-Et como ADE, también se necesita al menos una relación  $\text{Si/Ge} = 5$  para que tenga lugar la cristalización completa de la zeolita ITQ-15 en el tiempo y temperatura de cristalización establecidos. En el caso del empleo de L-Prolina m-Et como ADE, únicamente se ha obtenido el polimorfo-C de la zeolita Beta como impurezas con una relación  $\text{Si/Ge} = 2$  y con el gel más concentrado. Estos resultados parecen mostrar una elevada capacidad, tanto de la L-Prolina m-Met como de la L-Prolina m-Et, de dirigir hacia la cristalización de la zeolita ITQ-15 en presencia de germanio y en medio básico. Dicha capacidad de dirigir hacia la cristalización sin impurezas de la zeolita ITQ-15 parece ser superior en la L-Prolina m-Et.

Tabla 6.2. Diagrama de fases obtenido empleando L-Prolina m-Et como ADE.



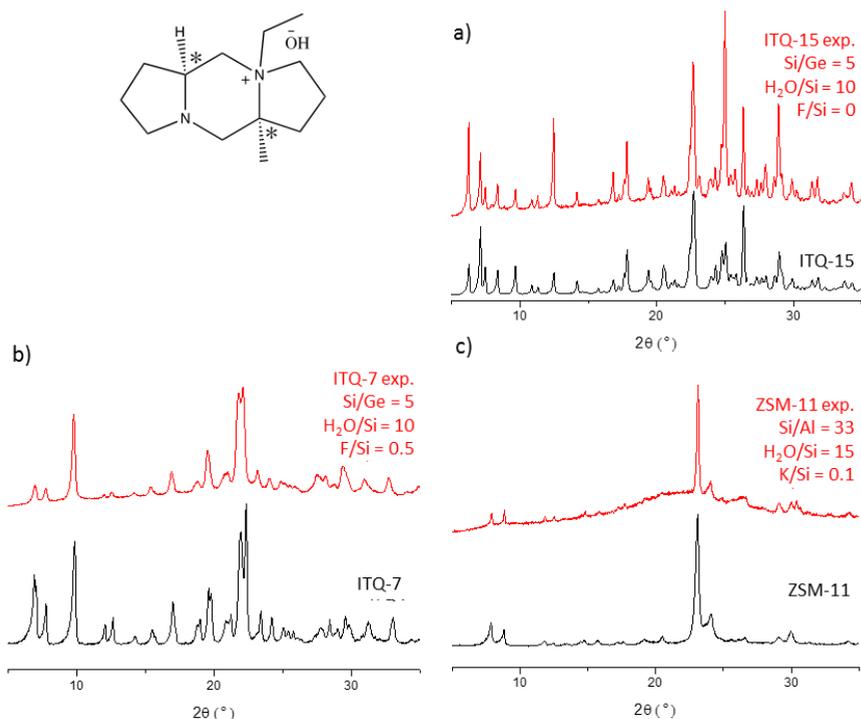
Prolina m-Et  
(C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>)<sup>+</sup> (OH)<sup>-</sup>

T = 448 K t = 10 d	OH <sub>SDA</sub> /Si =0.5					
	H <sub>2</sub> O					
	7	10	15	7	10	15
Si/Al ; Si/B	F <sup>-</sup> = 0			F <sup>-</sup> = 0.5		
0 ; 0						
33 ; 0						
0 ; 33						

T = 448 K t = 10 d	OH <sub>SDA</sub> / (Si+Ge) =0.5					
	H <sub>2</sub> O					
	7	10	15	7	10	15
Si/Ge	F <sup>-</sup> = 0			F <sup>-</sup> = 0.5		
2						
5						
10						

T = 448 K t = 10 d	OH <sub>SDA</sub> /Si =0.4			
	H <sub>2</sub> O			
	7	15	7	15
Si/Al ; Si/B	Na/Si = 0.10		K/Si = 0.10	
33 ; 0				
0 ; 33				

ITQ-15	ITQ-15 + amorfo	ITQ-15 + Poli-C
ITQ-7	ITQ-7 + amorfo	Amorfo
zsm-11 + amorfo	zsm11 + Kenita	Cuarzo



**Figura 6.8.** Patrones de DRX obtenidos en la Tabla 6.2 empleando el ADE L-Prolina m-Et (a) con relaciones Si/Ge=5, H<sub>2</sub>O/Si=10 y F/Si=0 y comparado con el patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-15, (b) con relaciones Si/Ge=5, H<sub>2</sub>O/Si=10 y F/Si=0.5 y comparado con el patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-7 y (c) con relaciones Si/Al=33, H<sub>2</sub>O/Si=15 y K/Si=0.1 y comparado con el patrón de DRX característico de la zeolita ZSM-11.

Con geles de síntesis preparados en medio flúor y en presencia de germanio, el empleo de L-Prolina m-Et como ADE dirige a la cristalización de la zeolita ITQ-7 (ISV).<sup>[48]</sup> La zeolita ITQ-7 presenta un sistema de canales tridireccional formados por anillos de 12 miembros y su estructura contiene construcciones D4R.

Por último, el empleo de cationes alcalinos vuelve a favorecer la cristalización del silicato laminar kenaita.<sup>[47]</sup> Al emplear L-Prolina m-Et como ADE, dicha estructura se ha obtenido junto a la zeolita ZSM-11 (MEL).<sup>[49]</sup> La cristalización parcial de la zeolita ZSM-11 sin impurezas de kenaita se ha obtenido únicamente en presencia de hidróxido de potasio, aluminio o boro y con relación H<sub>2</sub>O/Si=10. La zeolita ZSM-11 presenta una estructura tridireccional formada por anillos de poro mediano.<sup>[49]</sup>

Por tanto, el empleo de las sales de amonio cíclicas derivadas de la L-Prolina, permiten la cristalización de estructuras zeolíticas con baja densidad de red. El

empleo de L-Prolina m-Met y L-Prolina m-Et ha dirigido mayoritariamente a zeolitas con sistemas de canales bidireccionales o tridireccionales de tamaños de poro grande y extra-grande. A excepción del octadecasil y la kenaita, se han obtenido las zeolitas ITQ-15 (UTL), ITQ-17 (polimorfo-C de la zeolita Beta) (BEC) e ITQ-7 (ISV). La adición de potasio,  $K^+$ , el cual también actúa como ADE con una elevada densidad de carga, provoca la cristalización de la zeolita ZSM-11 (MEL), zeolita con tamaño de poro mediano. Por otro lado, ninguno de los dos ADEs estudiados ha llevado a la cristalización de una fase zeolítica desconocida.

La zeolita ITQ-15 (UTL) como germanosilicato en medio básico se ha obtenido con ambos ADEs, en ausencia de impurezas en la mayoría de los experimentos. Por ello, el estudio se ha centrado en el efecto quiral del empleo de las sales de amonio cíclicas derivadas de la L-Prolina como ADEs en la síntesis de la zeolita ITQ-15.

#### **6.4. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-15 (UTL) EMPLEANDO ADEs QUIRALES DERIVADOS DE LA PROLINA**

##### **6.4.1. DESCRIPCIÓN DE LA ZEOLITA ITQ-15 (UTL)**

La estructura de la zeolita ITQ-15 fue patentada por primera vez por Corma et al. como la primera zeolita bidireccional con canales interconectados de tamaño de poro grande (12 MR) y extra-grande (14 MR).<sup>[50,51]</sup> Posteriormente, su estructura fue publicada de forma simultánea por Corma et al., como zeolita ITQ-15,<sup>[43]</sup> y por Paillaud et al., como zeolita IM-12.<sup>[52]</sup> El código asignado por la IZA para esta estructura es UTL.

La estructura de la zeolita UTL, Figura 6.9, está formada por un sistema de canales de anillos de 12 tetraedros a lo largo del eje cristalográfico *b*, con apertura de poro aproximadamente de 8.4 x 5.8 Å. Los canales de poro extra-grande, con anillos formados por 14 tetraedros y una apertura alrededor de 10 x 6.7 Å, están situados paralelamente al eje cristalográfico *c*. Su estructura zeolítica puede describirse como el apilamiento de láminas en la dirección del eje cristalográfico *a*, conectadas unas con otras por unidades secundarias del tipo D4R. La zeolita UTL no presenta microporosidad a lo largo del eje cristalográfico *a*.

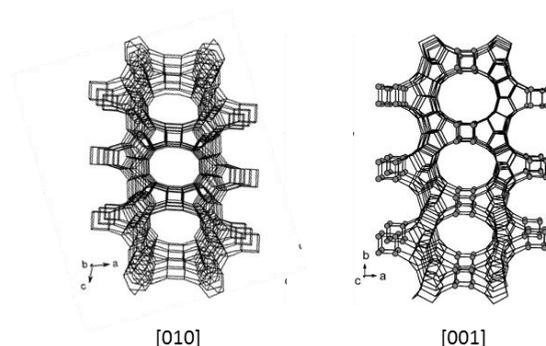


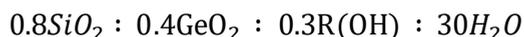
Figura 6.9. Vista de la estructura zeolítica UTL a lo largo del eje cristalográfico **b** y **c**.

La síntesis de la zeolita ITQ-15 está descrita empleando hidróxido de 1,3,3-trimetil-6-azonio-triciclo[3.2.1.4<sup>6,6</sup>]dodecano como ADE en medio básico y con presencia de germanio siguiendo las siguientes relaciones molares en el gel de síntesis:



donde R(OH) hace referencia al hidróxido de 1,3,3-trimetil-6-azonio-triciclo[3.2.1.4<sup>6,6</sup>]dodecano. La relación Si/Ge resultante es de 8 y la relación (Si+Ge)/Al de 67.<sup>[43]</sup>

Por otro lado, la zeolita IM-12 también se sintetizó en medio básico y en presencia de germanio. El ADE empleado fue hidróxido de (6R, 10S)-6,10-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano con las siguientes relaciones molares:



donde R(OH) hace referencia al hidróxido de (6R, 10S)-6,10-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano. La composición de la estructura zeolítica muestra una relación Si/Ge = 5. El trabajo realizado no describe la incorporación de aluminio en la estructura de la zeolita IM-12, pero sí que hace referencia a la posibilidad de su incorporación.<sup>[52]</sup>

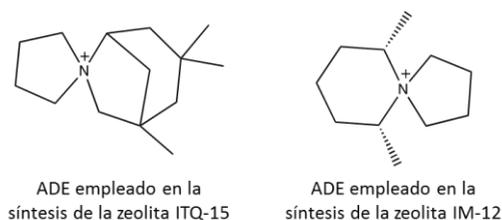


Figura 6.10. ADEs empleados en la síntesis de las zeolitas ITQ-15 (UTL) e IM-12 (UTL).

Tanto en la zeolita ITQ-15 como en la IM-12 se determinó que el germanio se encuentra localizado únicamente en las unidades D4R.<sup>[53,54]</sup>

La combinación de un sistema de canales con tamaño de poro extra-grande y otro con tamaño de poro grande, confiere a la zeolita UTL un gran papel como catalizador selectivo por tamaño y forma. Su papel como tamiz molecular, junto con la posibilidad de incorporar aluminio a su estructura, es de gran interés en una gran cantidad de procesos químicos.<sup>[55-58]</sup>

#### 6.4.2. ESTUDIO DEL EFECTO QUIRAL DE LOS DERIVADOS DE LA PROLINA COMO ADEs EN LA SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-15

En las síntesis hidrotermales llevadas a cabo mediante técnicas de alta capacidad se han empleado los compuestos L-Prolina m-Met y L-Prolina m-Et como ADEs. Estos compuestos son sales de amonio quirales derivadas de la L-Prolina. Si dichas sales de amonio se sintetizan a partir del enantiómero D-Prolina, se obtienen sus enantiómeros correspondientes D-Prolina m-Met y D-Prolina m-Et (Figura 6.11).

Tras las síntesis mediante técnicas de alta capacidad se ha comprobado que los compuestos L-Prolina m-Met y L-Prolina m-Et son capaces de dirigir hacia la cristalización de la zeolita ITQ-15. El estudio realizado ha consistido en comprobar si los enantiómeros dextrógiros de ambos compuestos, D-Prolina m-Met y D-Prolina m-Et, también son capaces de actuar como ADEs en la síntesis de la zeolita ITQ-15. Además, también se ha empleado la combinación de los dos enantiómeros de la misma sal de amonio derivada de la Prolina como ADE, es decir, emplear como ADE una mezcla de 50% L-Prolina m-Met + 50% D-Prolina m-Met, para conocer el efecto director de dicha mezcla. Los resultados de ambos estudios se muestran a continuación.

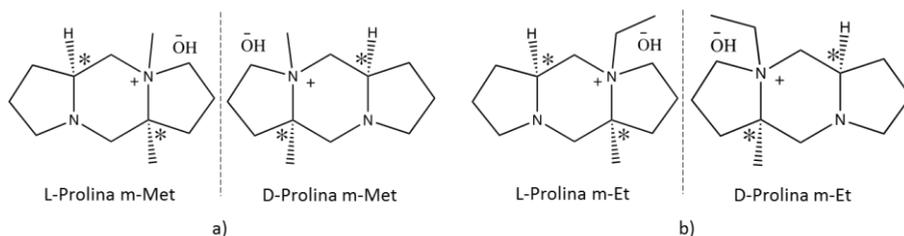


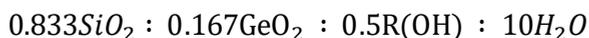
Figura 6.11. Enantiómeros de las sales de amonio Prolina m-Met y Prolina m-Et. Los centros quirales están marcados con asterisco (\*).

##### 6.4.2.1. Síntesis de la zeolita ITQ-15 empleando por separado los diferentes enantiómeros de los derivados de la Prolina como ADEs

La síntesis de la zeolita ITQ-15 se ha estudiado empleando por separado los diferentes enantiómeros de la Prolina m-Met y de la Prolina m-Et como ADEs. La síntesis de la zeolita ITQ-15 como germanosilicato en medio básico se ha llevado a cabo en autoclaves empleando como ADEs D-Prolina m-Met y D-

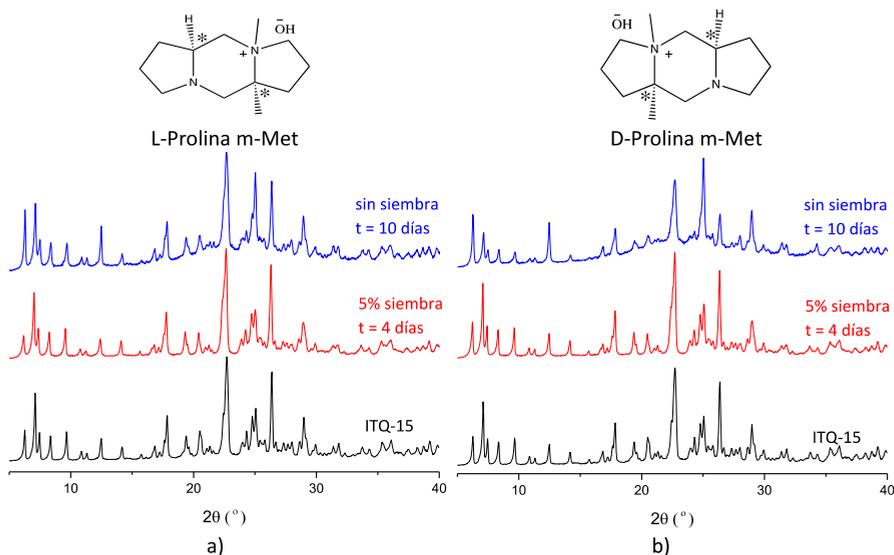
Prolina m-Et. También se ha escalado a autoclaves dicha síntesis con la L-Prolina m-Met y L-Prolina m-Et. Durante el estudio mediante técnicas de alta capacidad se trabaja con cantidades muy pequeñas, las cuales permiten únicamente una caracterización primaria de identificación de fases. Realizar las cuatro síntesis hidrotermales en autoclaves a la misma escala también resultará en una mejor comparativa de los resultados obtenidos.

De acuerdo a los resultados mostrados aplicando técnicas de alta capacidad (Tabla 6.1 y Tabla 6.2), se ha seleccionado las siguientes relaciones molares de síntesis para llevar a cabo el estudio:

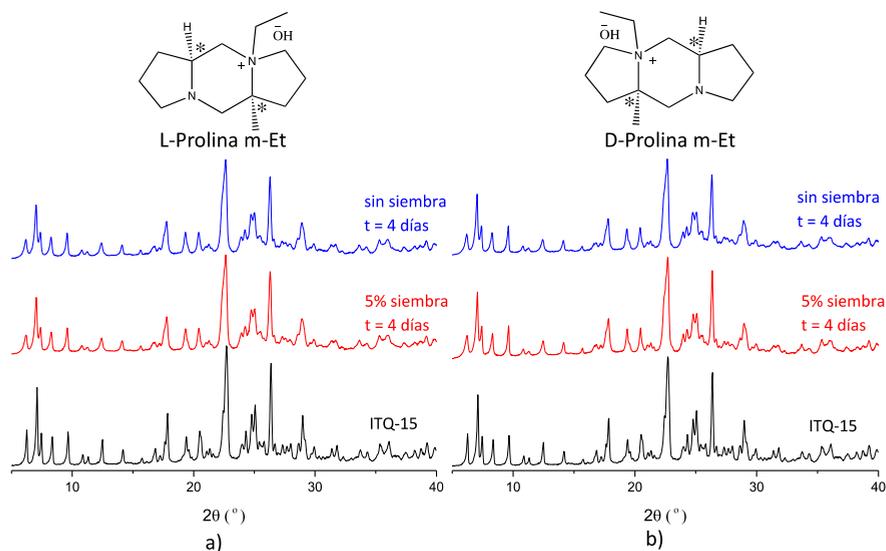


donde R(OH) hace referencia a las sales L-Prolina m-Met, D-Prolina m-Met, L-Prolina m-Et o D-Prolina m-Et (Figura 6.11). Las síntesis hidrotermales se han llevado a cabo a 448 K en agitación. Además, los cuatro procesos de síntesis hidrotermal se han estudiado tanto en ausencia de siembra como adicionando un 5 % de zeolita ITQ-15 del total de masa de SiO<sub>2</sub> en forma de siembra.

En la Figura 6.12 y Figura 6.13 se muestran los patrones de DRX obtenidos empleando como ADE cada uno de los enantiómeros de la Prolina m-Met y Prolina m-Et respectivamente. Un resumen de estos resultados se muestra en la Tabla 6.3. En esta tabla se muestran además los valores del porcentaje de cristalinidad aproximados de la zeolita ITQ-15 sintetizada en cada uno de los casos. Este porcentaje de cristalinidad se ha obtenido a partir de la relación entre la intensidad de un pico determinado del patrón de DRX de la muestra sintetizada con respecto a la intensidad del mismo pico del patrón de DRX de una muestra patrón, % cristalinidad =  $(I_j/I_{j\text{ patrón}}) \cdot 100$ . Como muestra patrón se ha seleccionado la zeolita sintetizada empleando L-Prolina m-Et como ADE y con adición de siembra, ya que el patrón de DRX obtenido para dicha zeolita muestra una elevada cristalinidad con ausencia de impurezas, tal y como se muestra en la Figura 6.14. En dicha figura, se ha marcado en rojo el pico del difractograma que se ha seleccionado como pico de referencia debido a su elevada intensidad y al ángulo en el cual se encuentra, 22.6°.



**Figura 6.12.** Patrones de DRX obtenidos empleando como ADE los enantiómeros (a) L-Prolina m-Met y (b) D-Prolina m-Met. Se muestran los resultados en presencia y en ausencia de siembra junto al patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-15.



**Figura 6.13.** Patrones de DRX obtenidos empleando como ADE los enantiómeros (a) L-Prolina m-Et y (b) D-Prolina m-Et. Se muestran los resultados obtenidos en presencia y en ausencia de siembra junto al patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-15.

Tabla 6.3. Resumen de los resultados mostrados en la Figura 6.12 y Figura 6.13.

	L-Prolina m-Met		D-Prolina m-Met	
	Sin siembra	5 % siembra	Sin siembra	5 % siembra
<b>t (d)</b>	10	4	10	4
<b>DRX</b>	ITQ-15 + amorfo	ITQ-15	ITQ-15 + amorfo	ITQ-15
<b>% cristalinidad</b>	≈ 51	≈ 94	≈ 47	≈ 90

	L-Prolina m-Et		D-Prolina m-Et	
	Sin siembra	5 % siembra	Sin siembra	5 % siembra
<b>t (d)</b>	4	4	4	4
<b>DRX</b>	ITQ-15	ITQ-15	ITQ-15	ITQ-15
<b>% cristalinidad</b>	≈ 96	≈ 100	≈ 90	≈ 97

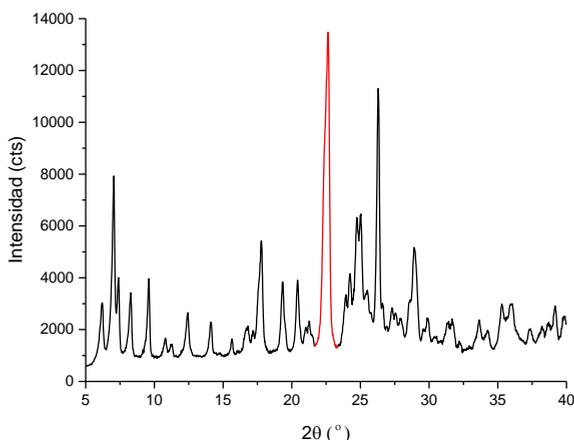


Figura 6.14. Patrón de DRX de la zeolita ITQ-15 tomado como muestra patrón. El pico de referencia para el cálculo del porcentaje de cristalinidad está marcado en rojo.

Como puede observarse en los patrones de DRX y en la tabla resumen, la zeolita ITQ-15 ha cristalizado empleando ambos enantiómeros de la Prolina m-Met y de la Prolina m-Et. En el caso en el que se ha utilizado ambos enantiómeros de la Prolina m-Met como ADE, la ausencia de siembra no lleva a una total cristalización de la zeolita ITQ-15, ya que se observa presencia de fase amorfa. Por el contrario, el empleo de ambos enantiómeros de la Prolina m-Et como ADE, no requiere la adición de siembra para dirigir a la cristalización de la zeolita ITQ-15 con una elevada cristalinidad. Por tanto, parece que la Prolina m-

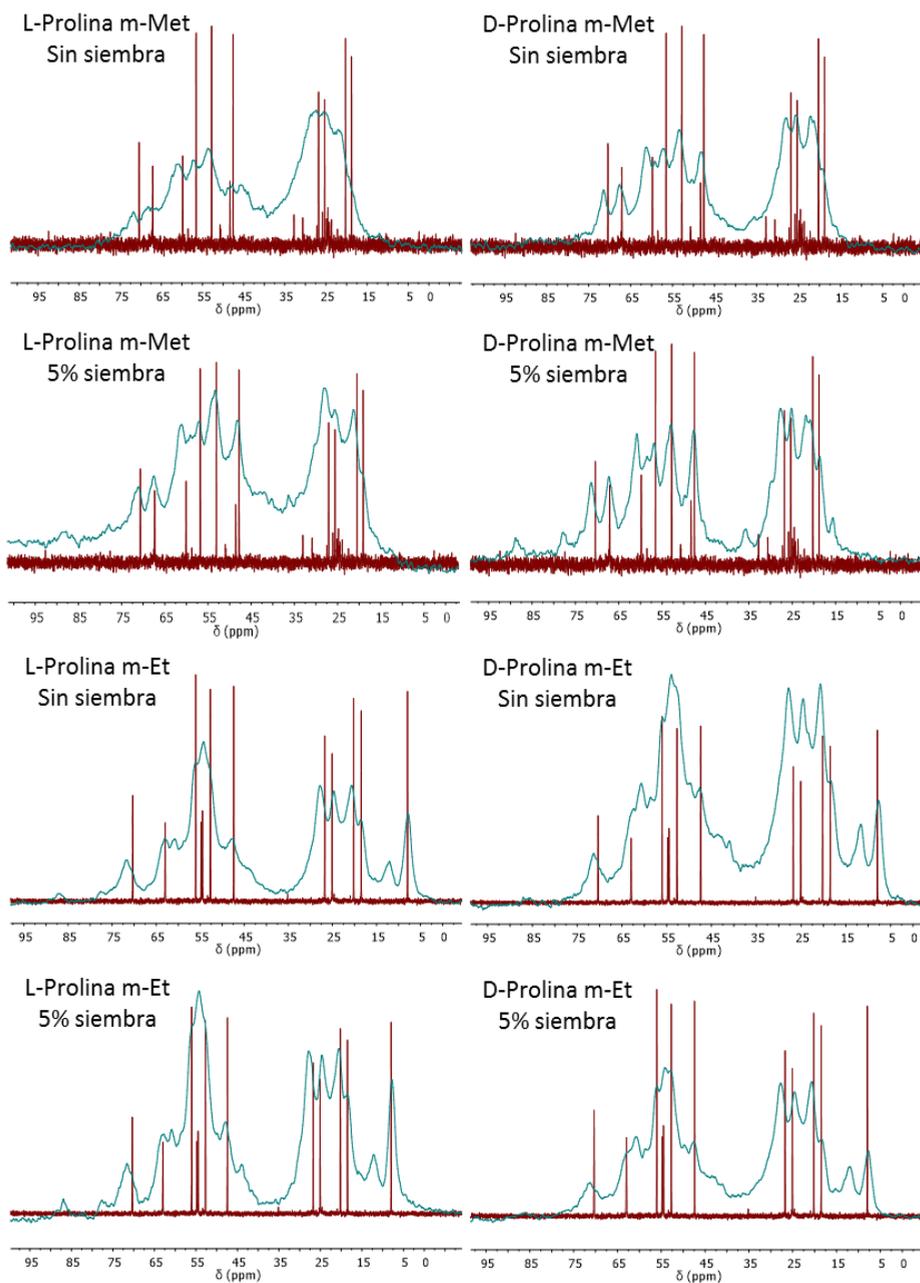
Et tiene una mayor capacidad de dirigir hacia la cristalización de la zeolita ITQ-15 con respecto a la Prolina m-Met.

Tanto en presencia como en ausencia de siembra, no se observa prácticamente diferencia en el grado de cristalinidad obtenido empleando L-Prolina m-Met o D-Prolina m-Met como ADE. La misma observación puede realizarse entre el uso de L-Prolina m-Et o D-Prolina m-Et. Por tanto, parece que la orientación de los centros quirales presentes en las diferentes sales de amonio derivadas de la Prolina no es un factor importante en la cristalización de la zeolita ITQ-15. Para conocer si existen diferencias no apreciables por DRX, cada una de las zeolitas ITQ-15 sintetizadas con los diferentes ADEs derivados de la Prolina se ha caracterizado.

En la Tabla 6.4 se muestran los resultados del análisis elemental, la pérdida de peso (pp) obtenida por análisis termogravimétrico (Figura 6.16), análisis químico y el área BET y volumen de microporo obtenidos por adsorción de nitrógeno (Figura 6.17). La estabilidad del ADE empleado en el interior de la estructura zeolítica cristalizada se ha estudiado por  $^{13}\text{C}$  MAS-RMN. En la Figura 6.15 se muestra el espectro de  $^{13}\text{C}$  MAS-RMN obtenido para cada una de las zeolitas (espectro en verde) junto con el espectro del ADE empleado en agua deuterada medido por RMN de líquidos (espectro en rojo). En la Figura 6.18 se muestran los patrones de DRX tras 4 días de calcinar cada una de las zeolitas sintetizadas.

**Tabla 6.4. Caracterización de las diferentes zeolitas ITQ-15 sintetizadas empleando como ADEs diferentes sales de amonio cíclicas derivadas de la Prolina.**

		% cristalinidad	C/N	% pp	Si/Ge	Adsorción $\text{N}_2$	
						$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{microporo}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
L-Prolina m-Met	sin siembra	≈ 51	5.7	11.16	8	204.7	0.091
	5% siembra	≈ 94	5.5	18.57	7	426.5	0.200
D-Prolina m-Met	sin siembra	≈ 47	5.7	10.93	7	213.3	0.098
	5% siembra	≈ 90	5.4	16.54	6	345.6	0.167
L-Prolina m-Et	sin siembra	≈ 96	6.0	18.99	7	342.5	0.156
	5% siembra	≈ 100	5.6	19.58	6	424.1	0.196
D-Prolina m-Et	sin siembra	≈ 90	5.8	24.30	7	435.8	0.200
	5% siembra	≈ 97	5.7	27.28	7	442.8	0.201



**Figura 6.15. Espectros de  $^{13}\text{C}$  MAS-RMN de las diferentes zeolitas ITQ-15 sintetizadas empleando los diferentes enantiómeros de las sales de amonio derivadas de la Prolina (espectros en verde) junto con el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del ADE empleado en cada caso disuelto en agua deuterada (espectros en rojo).**

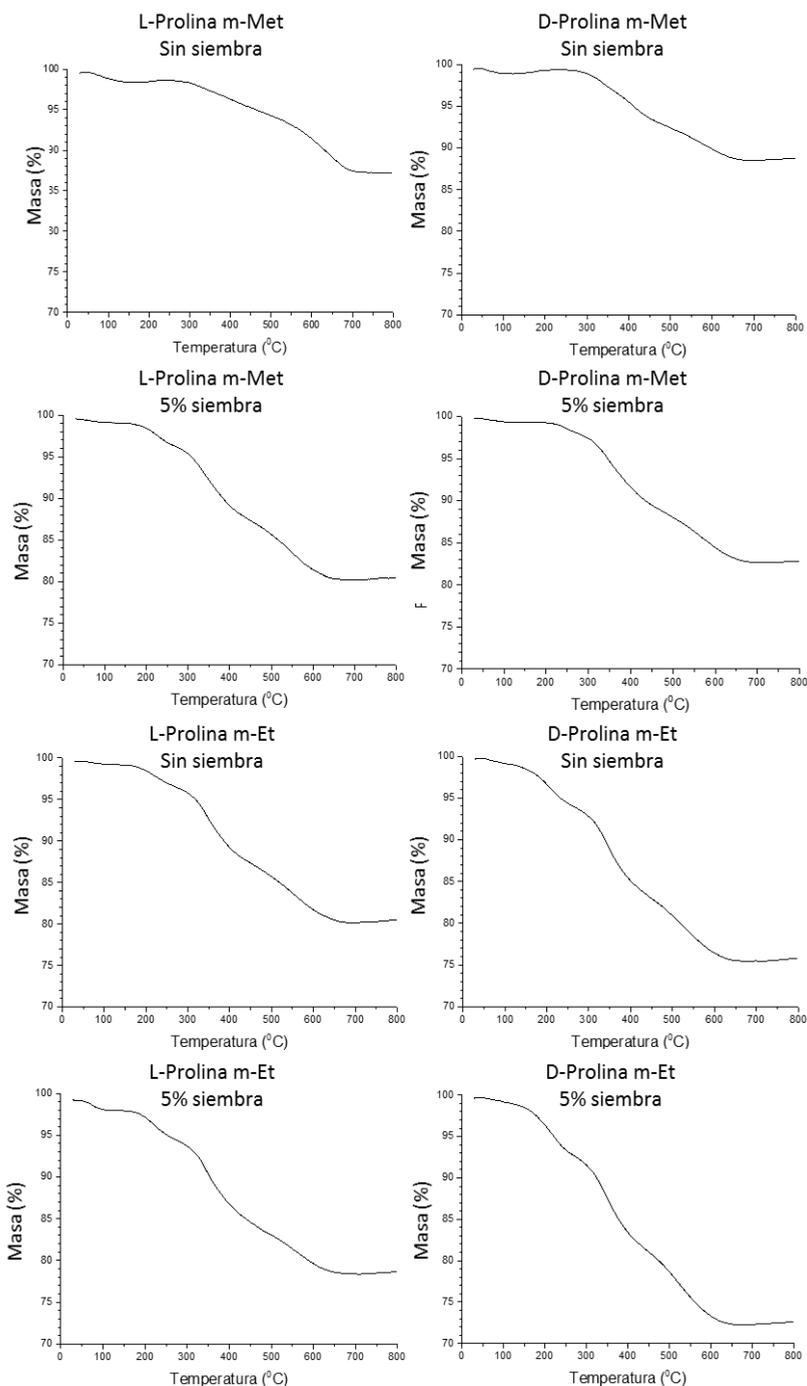


Figura 6.16. Análisis termogravimétrico de las diferentes zeolitas ITQ-15 sintetizadas empleando los diferentes enantiómeros de las sales de amonio derivadas de la Prolina.

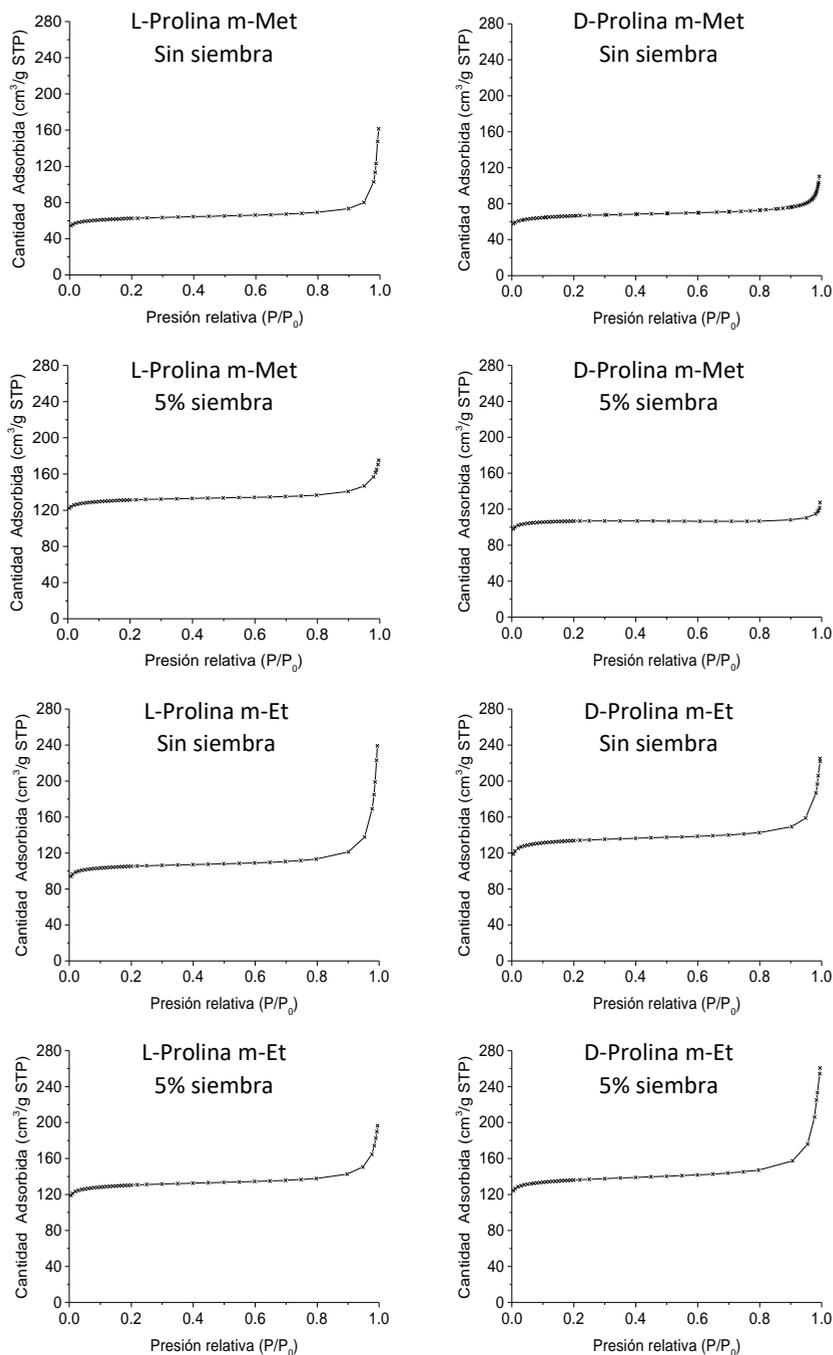


Figura 6.17. Isothermas de fisiorción por adsorción de nitrógeno de las diferentes zeolitas ITQ-15 sintetizadas empleando los diferentes enantiómeros de las sales de amonio derivadas de la Prolina.

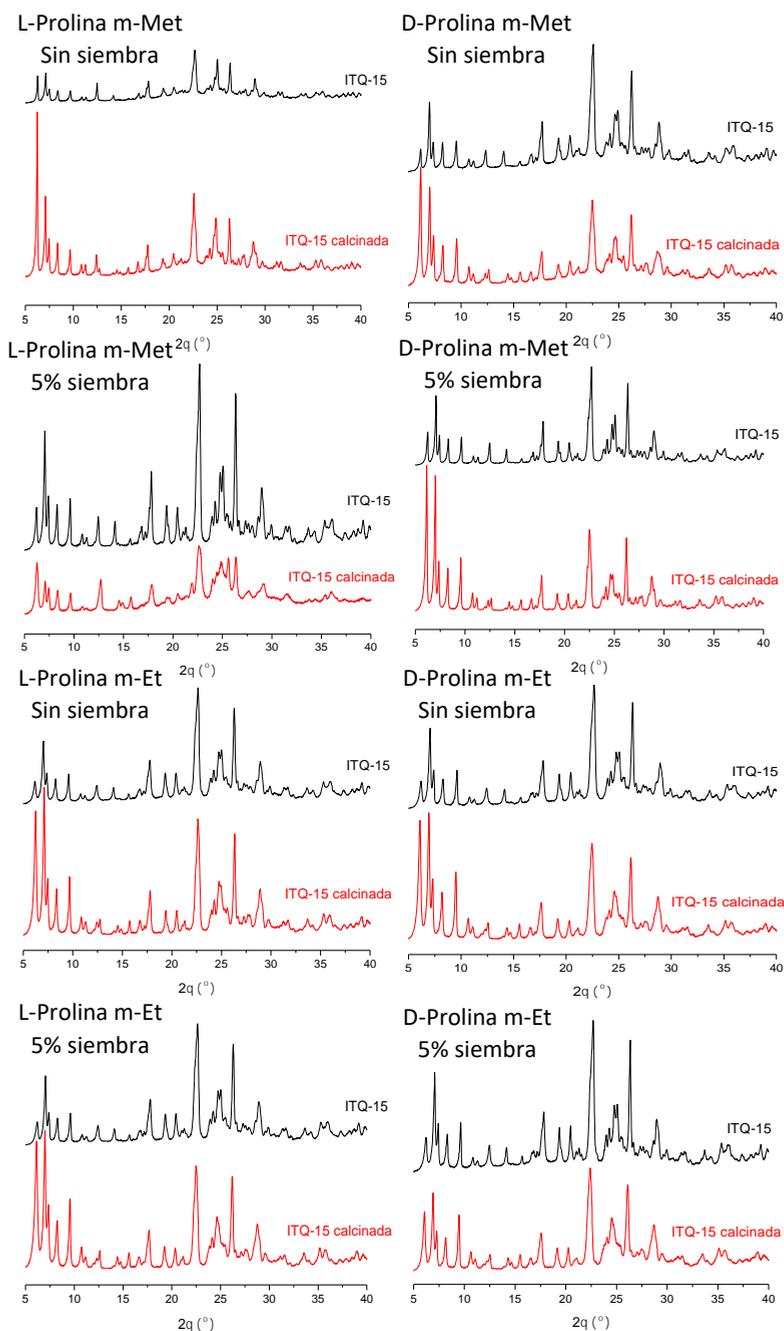


Figura 6.18. Patrones de DRX de las diferentes zeolitas ITQ-15 sintetizadas tras el proceso de síntesis hidrotérmica (difractogramas en negro) y pasados 4 días del proceso de calcinación (difractogramas en rojo).

Antes de analizar los resultados del análisis elemental de la Tabla 6.4, hay que recordar que la fórmula molecular de la L-Prolina m-Met y de la D-Prolina m-Met es  $(C_{11}H_{21}N_2)(OH)$ , por lo que su relación C/N es de 5.5. Por su parte, la fórmula molecular de la L-Prolina m-Et y la D-Prolina m-Et es  $(C_{12}H_{23}N_2)(OH)$ , relación C/N = 6. Los resultados C/N obtenidos para cada una de las zeolitas son bastante similares a las relaciones reales C/N del ADE correspondiente. En la Figura 6.15, también se aprecia una cierta concordancia entre los espectros de  $^{13}C$  MAS-RMN medidos en cada una de las zeolitas con el espectro de  $^{13}C$  RMN propio del ADE empleado. Por tanto, se puede decir que el ADE ha sufrido una leve degradación, permaneciendo estable la mayoría de su estructura tras el proceso de síntesis hidrotermal.

Los resultados obtenidos de los análisis termogravimétrico de cada una de las zeolitas ITQ-15 sintetizadas se muestran en la Figura 6.16. En ellos se observa que la pérdida de peso (pp), correspondiente a la descomposición y eliminación del ADE del interior de la zeolita, tiene lugar hasta alcanzar temperaturas próximas a 650 °C. Las síntesis llevadas a cabo con L-Prolina m-Met y D-Prolina m-Met en ausencia de siembra presentan una pérdida de peso inferior al resto, alrededor de un 11%, debido a que únicamente ha tenido lugar una cristalización parcial de la zeolita (alrededor del 51 y 47 %). En el resto de las síntesis realizadas, en las cuales se ha alcanzado un porcentaje de cristalinidad elevado, la pérdida de peso mostrada es superior. La mayor pérdida de peso se corresponde a las zeolitas sintetizadas empleando como ADE la D-Prolina m-Et. Esta pérdida de peso corresponde a un 24.30 % en la síntesis sin siembra y a un 27.28 % cuando se ha adicionado siembra. El resto de zeolitas ITQ-15 sintetizadas muestran una pérdida de peso próxima a un 20 % de la masa total de la zeolita. En todos los experimentos realizados se observa que, al incorporar siembra en el gel de síntesis, la pérdida de peso detectada es mayor que en las síntesis sin siembra, ya que la cristalinidad es mayor.

La composición química de las estructuras zeolíticas se ha analizado mediante análisis químico por ICP. A pesar de haber adicionado una cantidad de germanio igual a una relación Si/Ge de 5 en el gel de síntesis, se han determinado relaciones Si/Ge entre 6 y 7 en casi todas las zeolitas sintetizadas. El menor contenido en germanio se obtiene empleando la L-Prolina m-Met como ADE, llegando a los mismos valores de la relación Si/Ge que los descritos en literatura por Corma et al., Si/Ge = 8. Aunque la presencia de germanio es significativa, empleando sales de amonio derivadas de la Prolina como ADE se obtiene un contenido en germanio inferior al obtenido en la estructura UTL sintetizada por Paillaud et al. (relación Si/Ge<sub>IM-12</sub> = 5).<sup>[52]</sup>

Tras estos resultados, es necesario comprobar la estabilidad de la estructura zeolítica tras ser calcinada. Para ello, cada una de las zeolitas ITQ-15 sintetizadas

empleando los diferentes enantiómeros de las sales de amonio derivadas de la Prolina, se ha calcinado en una mufla a 853 K durante 3 h, tal y como se describe en el “Capítulo 3. Procedimiento experimental”. La temperatura de calcinación se ha determinado a partir los resultados de los análisis termogravimétrico realizados.

En la Figura 6.18 se muestran los patrones de DRX de las diferentes zeolitas ITQ-15 tras la síntesis hidrotermal y tras pasados 4 días del proceso de calcinación. De esta forma, se ha confirmado que cada una de las zeolitas ITQ-15 sintetizadas permanece estable tras ser calcinadas.

Por otro lado, por adsorción de  $N_2$  se han determinado las isothermas de fisisorción y el área BET y volumen de microporo de cada una de las zeolitas. En la Figura 6.17 se muestran las diferentes isothermas de fisisorción. En ellas se observa que la cantidad de  $N_2$  adsorbida es estable hasta alcanzar valores de presión relativa elevados. Por tanto, siguiendo la clasificación establecida por la IUPAC, se tratan de isothermas de fisisorción de tipo I, las cuales se asocian a materiales microporosos.<sup>[59]</sup> Las zeolitas sintetizadas empleando L-Prolina m-Met y D-Prolina m-Met sin siembra presentan la menor cantidad de  $N_2$  adsorbida, debido a su baja cristalinidad. Además, se observa que la capacidad de adsorción es superior cuando se emplean los enantiómeros de la Prolina m-Et en comparación con el empleo de los enantiómeros de la Prolina m-Met, ya que con la Prolina m-Et es posible alcanzar una mayor cristalinidad. Por la misma razón, las zeolitas sintetizadas en presencia de siembra son capaces de adsorber una mayor cantidad de  $N_2$  que cuando se realiza la misma síntesis en ausencia de siembra. Estos resultados se aprecian mejor con los valores obtenidos para el área BET y volumen de microporo mostrados en la Tabla 6.4.

En bibliografía se describe un valor de área BET de 499.0  $m^2/g$  y un volumen de microporo de 0.210  $cm^3/g$  para la zeolita ITQ-15.<sup>[43]</sup> Valores muy similares para ambos parámetros se han alcanzado en las zeolitas ITQ-15 sintetizadas con adición de siembra y empleando los ADEs L-Prolina m-Met, L-Prolina m-Et y D-Prolina m-Et. Cuando el ADE utilizado ha sido D-Prolina m-Met, los resultados de adsorción de  $N_2$  muestran una microporosidad ligeramente inferior, incluso en la síntesis llevada a cabo con adición de siembra. En las síntesis que no se ha adicionado siembra, el área BET y volumen de microporo de las zeolitas en las que se ha obtenido una elevada cristalinidad presentan valores ligeramente inferiores a los descritos en bibliografía. La excepción en este caso es el uso de D-Prolina m-Et como ADE, con el cual se obtienen valores de volumen de microporo prácticamente iguales a los descritos tanto en presencia como en ausencia de siembra. Con la D-Prolina m-Et es con el ADE que se obtiene una mayor microporosidad en la zeolita ITQ-15 con respecto a los ADEs aquí estudiados. Este hecho está relacionado con la mayor incorporación de ADE en

el interior de su estructura durante la síntesis hidrotermal, calculada por la pérdida de peso medida durante el análisis termogravimétrico. Los valores de área BET y volumen de microporo están relacionados con el grado de cristalinidad alcanzado.

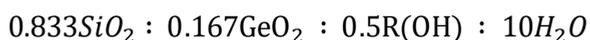
Por tanto, comparando las diferentes zeolitas ITQ-15 sintetizadas en las que se ha alcanzado un porcentaje de cristalinidad elevado, el uso de los diferentes enantiómeros de las sales de amonio derivadas de la Prolina muestran únicamente ligeras diferencias entre ellas. A excepción de las síntesis llevadas a cabo con los dos enantiómeros de la Prolina m-Met en ausencia de siembra, en todas las síntesis realizadas se ha alcanzado la cristalización prácticamente total y sin impurezas de la zeolita ITQ-15 con los mismos tiempos de cristalización. Las zeolitas resultantes presentan estabilidad en su estructura tras el proceso de calcinación a pesar del contenido en germanio. Dicho contenido corresponde a una relación Si/Ge entre 6 y 7, obteniéndose el menor contenido en germanio cuando la L-Prolina m-Met es empleada como ADE y en presencia de siembra. En cuanto a las propiedades texturales, la adición de siembra en el gel de síntesis da lugar a valores de área BET y volumen de microporo superiores con respecto a las síntesis realizadas en ausencia de siembra. La zeolita ITQ-15 que presenta una mayor microporosidad es la obtenida empleando D-Prolina m-Et. La estabilidad del ADE tras la síntesis hidrotermal se ha comprobado en todas las síntesis realizadas mediante análisis elemental y por  $^{13}\text{C}$  MAS-RMN. En estas medidas se ha observado que todos los ADEs empleados sufren únicamente una ligera degradación.

Tras estos resultados, vemos que el empleo de los diferentes enantiómeros de cada una de las sales de amonio derivadas de la Prolina no provoca diferencias en el proceso de cristalización de la zeolita ITQ-15. Además, las zeolitas resultantes tampoco presentan diferencias significativas entre ellas. Por ambas razones, existe una elevada probabilidad de que las zeolitas ITQ-15 sintetizadas no presenten propiedades quirales.

#### 6.4.2.2. Síntesis de la zeolita ITQ-15 empleando como ADE la mezcla de los enantiómeros de la Prolina m-Met

En el estudio anterior se ha comprobado que los resultados obtenidos al emplear como ADEs sales de amonio derivadas de la L-Prolina son los mismos que al emplear las sales de amonios derivadas de su enantiómero, D-Prolina. En este punto se va a comprobar si al emplear una mezcla de las sales de amonios de ambos enantiómeros existe preferencia por uno de ellos.

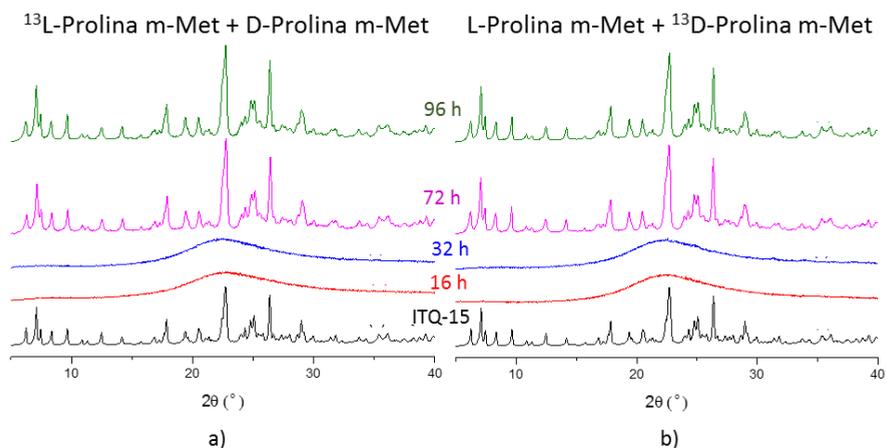
Para ello, se ha llevado a cabo la síntesis de la zeolita ITQ-15 siguiendo las mismas relaciones molares de síntesis que en el estudio anterior:



En este caso, R(OH) hace referencia a la mezcla 50% L-Prolina m-Met + 50% D-Prolina m-Met. De acuerdo a los resultados obtenidos previamente, se ha adicionado un 5% de zeolita ITQ-15 en forma de siembra con respecto a la cantidad de SiO<sub>2</sub> adicionada. La adición de siembra es necesaria para alcanzar la cristalización completa de la zeolita ITQ-15 al emplear los dos enantiómeros de la Prolina m-Met como ADEs.

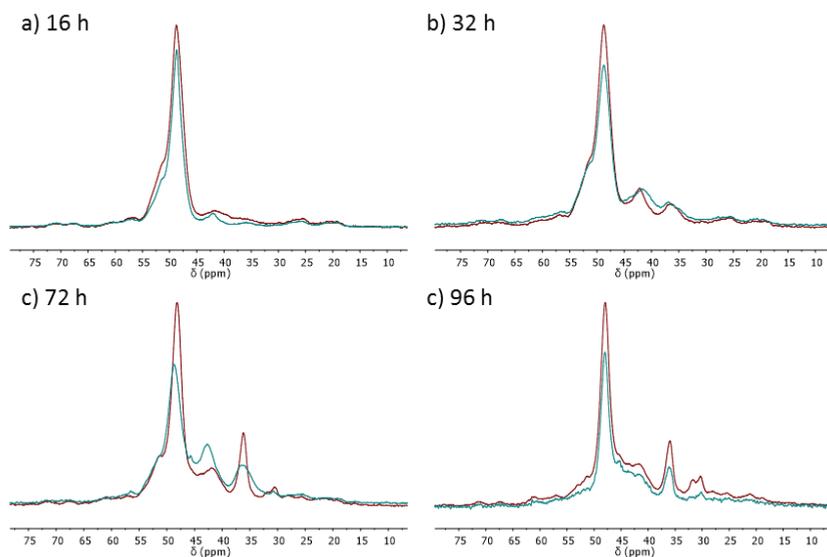
El estado y la incorporación de cada uno de los enantiómeros de la Prolina m-Met en la estructura zeolítica se ha estudiado mediante <sup>13</sup>C MAS-RMN. Este estudio se ha realizado a lo largo de todo el proceso de cristalización. Para ello, se ha realizado una cinética del proceso a tiempos de 16 h, 32 h, 72 h y 96 h (4 días). La técnica de RMN no es capaz de diferenciar un enantiómero de otro, obteniéndose el mismo espectro al medir la L-Prolina m-Met y la D-Prolina m-Met. Para poder diferenciar en los espectros de <sup>13</sup>C MAS-RMN la L-Prolina m-Met de la D-Prolina m-Met, se ha metilado uno de los dos enantiómeros de la amina cíclica deriva de la Prolina con <sup>13</sup>C-yodometano. De esta forma, el pico correspondiente al metilo del enantiómero marcado con <sup>13</sup>C presentará una mayor intensidad con respecto al resto de picos detectados. Para poder seguir la evolución tanto de la L-Prolina m-Met como de la D-Prolina m-Met, la cinética se ha realizado por duplicado marcando en cada caso uno de los dos enantiómeros con <sup>13</sup>C. De esta forma, se ha seguido la cinética del proceso de cristalización de la zeolita ITQ-15 empleando como ADEs: 50% <sup>13</sup>L-Prolina m-Met + 50% D-Prolina m-Met y 50% L-Prolina m-Met + 50% <sup>13</sup>D-Prolina m-Met.

En la Figura 6.19 se muestran los patrones de DRX a cada uno de los tiempos en los que se ha realizado la cinética empleando como ADE las mezclas 50% <sup>13</sup>L-Prolina m-Met + 50% D-Prolina m-Met y 50% L-Prolina m-Met + 50% <sup>13</sup>D-Prolina m-Met. Independientemente de que enantiómero se haya metilado con <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>, los resultados son los mismos. Con tiempos de cristalización de 16 y 32 h aún no se ha iniciado el periodo de crecimiento del proceso de cristalización.<sup>[60]</sup> Tras 72h de síntesis hidrotermal se obtiene la cristalización parcial de la zeolita ITQ-15, con un porcentaje de cristalinidad alrededor del 65 % en ambos casos, y a las 96h (4 días) ya se obtiene zeolita ITQ-15 con un porcentaje de cristalinidad alrededor del 90 %. El porcentaje de cristalinidad se ha calculado siguiendo el procedimiento descrito anteriormente y tomando como referencia el mismo patrón de DRX y el mismo pico del difractograma.



**Figura 6.19. Patrones de DRX obtenidos de las cinéticas realizadas empleando como ADE (a)  $^{13}\text{L}$ -Prolina m-Met + D-Prolina m-Met y (b) L-Prolina m-Met +  $^{13}\text{D}$ -Prolina m-Met.**

La proporción de L-Prolina m-Met y D-Prolina m-Met presente a cada uno de los tiempos de cristalización se muestran en la Figura 6.20. En dicha figura, los espectros en rojo hacen referencia a las síntesis en las que la L-Prolina m-Met tiene el grupo metilo marcado con  $^{13}\text{C}$  y los espectros en verde cuando el ADE marcado es la D-Prolina m-Met.



**Figura 6.20. Espectros de  $^{13}\text{C}$  MAS-RMN de las cinéticas realizadas. Los espectros en rojo hacen referencia a las síntesis llevadas a cabo empleando  $^{13}\text{L}$ -Prolina m-Met + D-Prolina m-Met y los espectros en verde cuando se ha utilizado L-Prolina m-Met +  $^{13}\text{D}$ -Prolina m-Met.**

Como se ha comentado, la intensidad del pico correspondiente al  $^{13}\text{C}$  es muy superior al resto de picos detectados, los cuales corresponden a  $^{12}\text{C}$ . Este hecho permite diferenciar cada uno de los enantiómeros. Si se superponen los espectros de  $^{13}\text{C}$  MAS-RMN de las dos síntesis realizadas para cada uno de los tiempos de cristalización, puede conocerse la proporción en la que se encuentra cada uno de los enantiómeros a partir de la intensidad correspondiente al metilo marcado. Como puede observarse, la L-Prolina m-Met siempre se encuentra en una proporción ligeramente superior con respecto a la D-Prolina m-Met. Dicha proporción no es lo suficientemente significativa como para decir que la zeolita ITQ-15 presenta una mayor selectividad por la L-Prolina m-Met con respecto a su enantiómero D-Prolina m-Met. Por tanto, nuevamente parece que la zeolita ITQ-15 no es selectiva en cuanto a reconocimiento quiral se refiere.

Por otro lado, en los espectros de  $^{13}\text{C}$  MAS-RMN de la Figura 6.20 se observa que la degradación que sufren ambos enantiómeros durante el proceso de síntesis hidrotermal es muy similar.

De los dos estudios realizados sobre el efecto quiral de las sales de amonio derivadas de la Prolina como ADE en la síntesis de la zeolita ITQ-15, se ha observado que la estructura zeolítica formada no presenta propiedades quirales. Posiblemente, existe una falta de interacción entre el ADE y la estructura zeolítica que permite una elevada libertad de rotación del ADE en el interior del espacio vacío de la zeolita. Por esta razón, ambos enantiómeros de las sales de amonio derivadas de la Prolina actúan de forma similar en el proceso de cristalización de la zeolita ITQ-15.

## **6.5. SÍNTESIS DE LAS ZEOLITAS AI-ITQ-15 Y TI-ITQ-15 EMPLEANDO SALES DE AMONIO DERIVADAS DE LA PROLINA COMO ADE**

De los resultados previos se ha observado una elevada capacidad de las diferentes sales de amonio derivadas de la Prolina para dirigir hacia la cristalización de la zeolita ITQ-15 (UTL). Esta capacidad se ha aprovechado para estudiar la posibilidad de realizar modificaciones en la composición química de la zeolita. Además, también se ha demostrado que la estructura de las zeolitas ITQ-15 sintetizadas es estable tras el proceso de calcinación, lo que facilita la posibilidad de emplear tratamientos post-síntesis. En muchas ocasiones, las zeolitas con estructura UTL presentan inestabilidad tras ser calcinadas debido al elevado contenido en germanio, como es el caso de la zeolita IM-12 sintetizada por Paillaud et al.<sup>[52]</sup> La formación de zeolitas con baja densidad de red está relacionada con la presencia de unidades secundarias de pequeños anillos, como unidades del tipo D4R o D3R. Por esta razón, las zeolitas formadas por sistemas de canales con tamaño de poro extra-grande suelen presentar un

elevado contenido en germanio y, por tanto, inestabilidad en su estructura tras ser calcinadas.<sup>[61-64]</sup>

Por un lado, se ha estudiado la incorporación de aluminio junto con la reducción del contenido en germanio en la red cristalina de la zeolita ITQ-15. La posibilidad de incorporar aluminio en la estructura de la zeolita UTL esta descrita en bibliografía. Como se ha comentado, Corma et al. sintetizaron la zeolita Al-ITQ-15 por adición directa con relaciones  $\text{Si/Ge} = 8$  y  $(\text{Si+Ge})/\text{Al} = 67$ .<sup>[43]</sup> Posteriormente, Shamzhy et al. describen la posibilidad de estabilizar la zeolita UTL por sustitución isomórfica de germanio por aluminio. En dicho trabajo se describe la necesidad de llevar a cabo varios tratamientos post-síntesis de calcinación y tratamiento, sustitución de germanio por silicio y posterior intercambio de silicio por aluminio. Finalmente, obtienen la zeolita UTL con relaciones  $\text{Si/Ge} = 39$  y  $(\text{Si+Ge})/\text{Al} = 17$ .<sup>[65]</sup>

También se ha estudiado la síntesis de la zeolita ITQ-15 como titanosilicato. En bibliografía, Prech et al. describen la posibilidad de incorporar titanio en la zeolita ITQ-15 por síntesis directa con una relación  $\text{Si/Ti} = 139$ . La síntesis la llevaron a cabo en presencia de germanio con una relación  $\text{Si/Ge} = 2$  en el gel de síntesis. El contenido en germanio del material final no está descrito.<sup>[66]</sup>

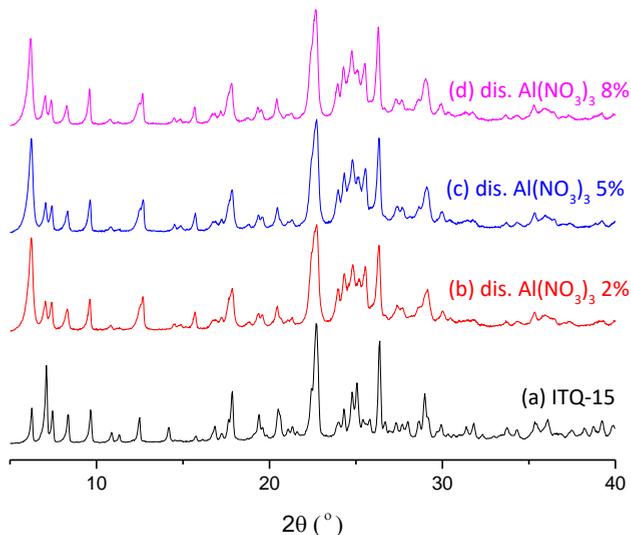
#### 6.5.1. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Al-ITQ-15

Todas las zeolitas ITQ-15 sintetizadas previamente empleando diferentes sales de amonio derivadas de la L-Prolina y de la D-Prolina presentan características similares. La síntesis de la zeolita Al-ITQ-15 con un bajo contenido en germanio se ha realizado empleando L-Prolina m-Met como ADE. La elección de la L-Prolina m-Met frente al resto de ADEs estudiados ha sido principalmente por dos razones. Por un lado, el uso de reactivos derivados de la L-Prolina conllevan un menor coste que los derivados de la D-Prolina, ya que el enantiómero levógiro se encuentra en una mayor proporción en la naturaleza. Por otro, llevar a cabo el proceso de alquilación de la amina cíclica derivada de la L-Prolina con un grupo metilo, resulta en un mayor rendimiento que con un grupo etilo, tal y como se ha mostrado en el “Capítulo 3. Procedimiento experimental”. Este último factor es importante teniendo en cuenta que la formación de la amina cíclica derivada de la L-Prolina conlleva un elevado coste y varias etapas de síntesis (esquema de las diferentes etapas de síntesis descrito en el “Capítulo 3. Procedimiento experimental”).

La L-Prolina m-Met es capaz de dirigir con una elevada selectividad hacia la cristalización de la zeolita ITQ-15 (UTL), siendo necesaria la adición de siembra para alcanzar un porcentaje de cristalinidad aceptable, tal y como se ha mostrado con anterioridad. Las zeolitas con tamaño de poro extra-grande suelen presentar contenidos en germanio muy elevados que provocan

inestabilidad de su estructura tras el proceso de calcinación. En este caso, se ha obtenido la zeolita ITQ-15 con una relación Si/Ge = 7, permaneciendo estable su estructura tras el proceso de calcinación. Dicha estabilidad va a permitir estudiar la incorporación de aluminio en la zeolita ITQ-15 calcinada mediante un tratamiento post-síntesis de intercambio de germanio por aluminio.<sup>[67-69]</sup> Llevar a cabo el intercambio directo de germanio por aluminio es debido a que, en los estudios realizados en los capítulos previos en las zeolitas ITQ-13, ITQ-34 e ITQ-24, se ha observado que durante el intercambio de boro por aluminio también tenía lugar un intercambio parcial de germanio por aluminio.

Con esto, se ha sintetizado y calcinado la zeolita ITQ-15 como germanosilicato empleando L-Prolina m-Met como ADE y con adición de siembra. Los procesos de síntesis y calcinación son los descritos previamente. El tratamiento de intercambio de germanio por aluminio de la zeolita resultante (con una relación Si/Ge = 7), se ha estudiado empleando diferentes disoluciones acuosas de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  al 2, 5 y 8 % en peso. El proceso se ha llevado a cabo en autoclaves a 423 K en estático durante un tiempo total de 18 h. La estabilidad de la estructura zeolítica tras los tratamientos post-síntesis realizados con las diferentes concentraciones de la disolución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  se ha estudiado mediante DRX (Figura 6.21). Las medidas de DRX mostradas se han realizado pasados 4 días del procedimiento de intercambio de germanio por aluminio.



**Figura 6.21. (a) Patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-15; Patrones DRX obtenidos tras el tratamiento de intercambio de germanio por aluminio empleando una disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  al (b) 2% en peso, (c) 5% en peso y (d) 8% en peso.**

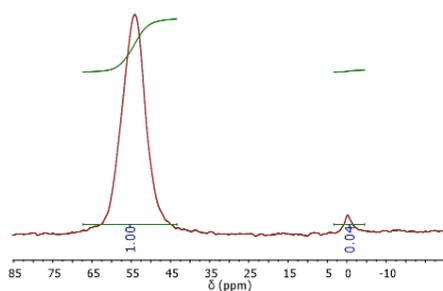
Para comprobar la efectividad de los diferentes intercambios realizados, se ha determinado la composición química de las zeolitas resultantes por ICP.

Además, el estado de coordinación del aluminio medido se ha determinado por  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN. Estos resultados se muestran en la Tabla 6.5 y Figura 6.22.

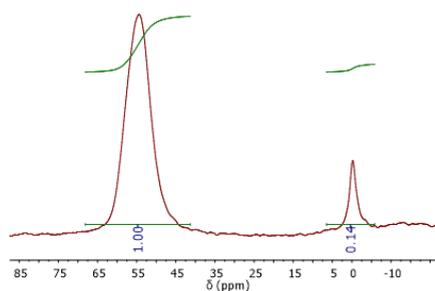
**Tabla 6.5. Resultados del análisis químico realizado a las zeolitas Al-ITQ-15 obtenidas tras el tratamiento de intercambio de germanio por aluminio empleando disoluciones acuosas de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  a diferentes concentraciones.**

Al-ITQ-15								
dis. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 2%			dis. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 5%			dis. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 8%		
% Si	% Ge	% Al	% Si	% Ge	% Al	% Si	% Ge	% Al
37.9	1.4	1.4	38.5	1.4	2.2	35.5	1.5	2.3
Si/Ge = 70 (Si+Ge)/Al = 27			Si/Ge = 69 (Si+Ge)/Al = 17			Si/Ge = 61 (Si+Ge)/Al = 15		

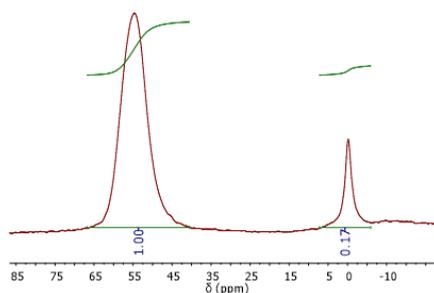
a) dis.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  2%



b) dis.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  5%



c) dis.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  8%



**Figura 6.22. Espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN correspondientes a la zeolita Al-ITQ-15 obtenida tras el tratamiento de intercambio de germanio por aluminio empleando una disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (a) 2% en peso, (b) 5% en peso y (c) 8% en peso.**

Los resultados del análisis químico, Tabla 6.5, muestran que en todos los tratamientos realizados se ha producido un intercambio parcial de germanio por aluminio en la estructura de la zeolita ITQ-15. En todos ellos, la cantidad de aluminio determinada es elevada y se ha conseguido reducir considerablemente

el contenido en germanio. Además, los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN de la Figura 6.22, muestran que la mayoría del aluminio medido por ICP se encuentra coordinado tetraédricamente en la estructura zeolítica (señal de resonancia magnética a 52 ppm). Únicamente una pequeña proporción del mismo se encuentra como especies de aluminio extra-red en coordinación octaédrica (señal de resonancia magnética a 0 ppm).<sup>[70-73]</sup> Aunque los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN no son cuantitativos, integrando ambos picos se puede aproximar la proporción del aluminio realmente incorporado a la estructura zeolítica. Dichas proporciones corresponden al 96%, 88% y 85% al emplear una disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  al 2%, 5% y 8% en peso respectivamente.

Tras estos resultados, se ha considerado que con el tratamiento con el que se consigue una mayor incorporación de aluminio y una mayor reducción del contenido en germanio simultáneamente, es al emplear una disolución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  al 5% en peso. A partir de los resultados del análisis químico puede calcularse la fórmula molecular de la celda unidad de la zeolita Al-ITQ-15 sintetizada:  $[\text{Si}_{71} \text{Ge}_{1.0} \text{Al}_4 \text{O}_{152}]$ . Teniendo cuenta además la medida de espectroscopia de  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN, se puede aproximar una relación (Si+Ge)/Al igual a 20 en la zeolita Al-ITQ-15 sintetizada.

Se ha calculado la cantidad de germanio presente en la zeolita ITQ-15 previamente al proceso de calcinación e intercambio y la cantidad del mismo y de aluminio tras ambos procedimientos. Los resultados muestran que, del total del germanio presente inicialmente en la estructura de la zeolita ITQ-15, tras el tratamiento post-síntesis: un 10.2 % del germanio ha permanecido en la estructura zeolítica, un 41.8 % se ha intercambiado por aluminio y un 48.0 % ha sido extraído de la estructura sin ser reemplazado, dando lugar a la formación de grupos Si-O(H) y, en consecuencia, a defectos estructurales.

La incorporación del aluminio en la zeolita ITQ-15 es similar a la descrita por Shamzhy et al. en bibliografía.<sup>[65]</sup> La principal ventaja del procedimiento descrito, es que tras la síntesis de la zeolita UTL empleando L-Prolina m-Met como ADE, únicamente se requiere calcinar y aplicar un tratamiento post-síntesis. Por el contrario, el método desarrollado por Shamzhy et al. es más complejo, ya que requiere la calcinación de la zeolita con un tratamiento específico y la aplicación de dos tratamientos post-síntesis.

El tamaño de cristal y morfología de la zeolita Al-ITQ-15 se ha determinado por microscopía electrónica de barrido (FESEM). En la Figura 6.23 puede observarse la presencia de cristales laminares finos con forma circular. Estos cristales se concentran tanto aislados como formando agregados circulares con una baja aglomeración. El tamaño de cristal es homogéneo, aproximadamente de 7.5  $\mu\text{m}$ .

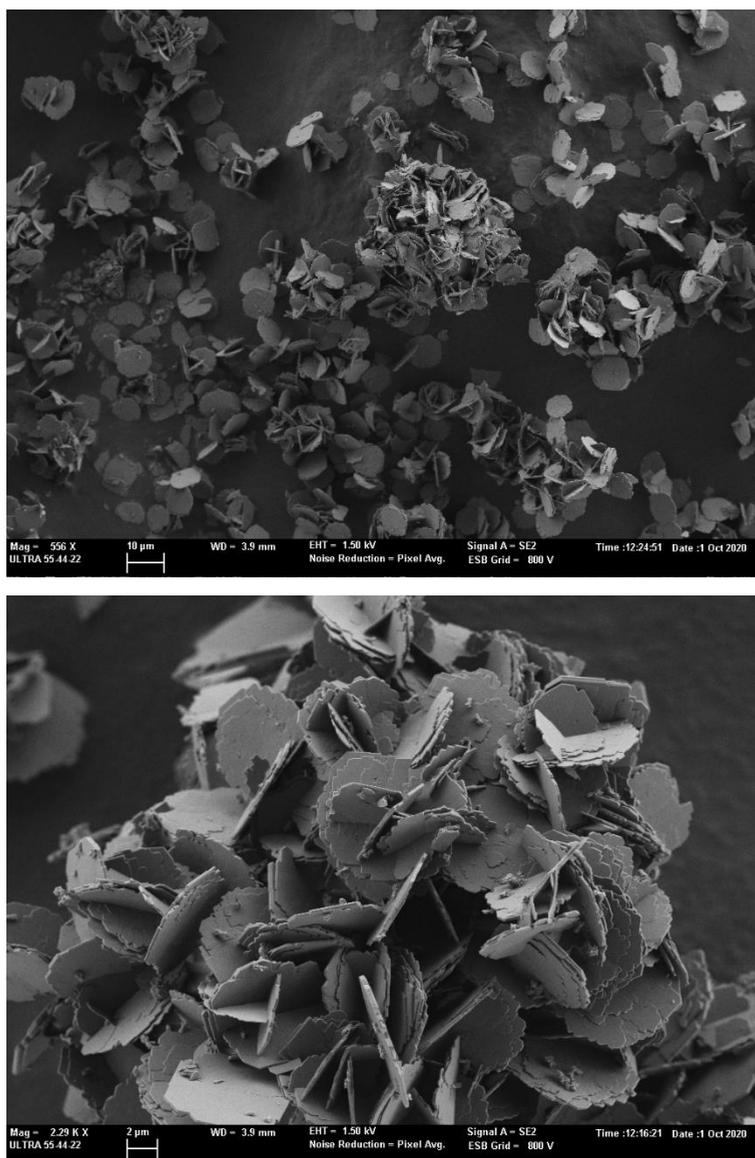


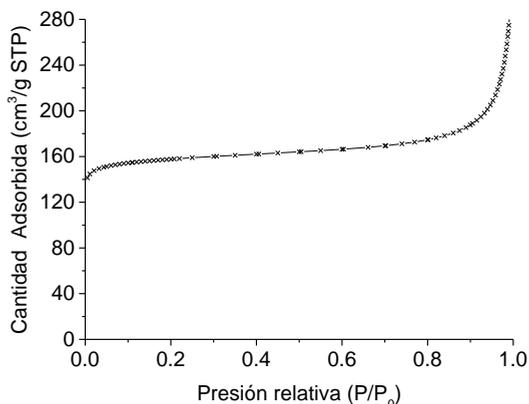
Figura 6.23. Imágenes FESEM de los cristales de la zeolita Al-ITQ-15.

Caracterizada la zeolita Al-ITQ-15 sintetizada, se han determinado sus propiedades texturales y sus propiedades ácidas.

#### 6.5.1.1. Propiedades texturales de la zeolita Al-ITQ-15

Por adsorción de  $N_2$  se ha obtenido la isoterma de fisisorción, Figura 6.24, la cual corresponde a una isoterma de fisisorción de tipo I, relacionada con materiales microporosos según la clasificación establecida por la IUPAC.<sup>[59]</sup> La

cantidad de  $N_2$  adsorbida es superior a la adsorbida anteriormente por la zeolita ITQ-15 como germanosilicato antes de la realización del tratamiento post-síntesis (Figura 6.17).



**Figura 6.24. Isotherma de fisisorción por adsorción de  $N_2$  de la zeolita Al-ITQ-15.**

Por adsorción de  $N_2$  se han obtenido también las propiedades texturales de la zeolita Al-ITQ-15, Tabla 6.6. La mayor capacidad de adsorción de  $N_2$  observada en la isoterma de fisisorción, se ve reflejada en valores superiores del área BET y área y volumen de microporo. El aumento de dichos valores probablemente sea debido a un mayor número de defectos en la estructura zeolítica. Estos defectos generados durante el tratamiento post-síntesis, son el resultado de la formación de grupos Si-O(H) al no reemplazar la totalidad de los átomos de germanio extraídos por átomos de aluminio.

**Tabla 6.6. Propiedades texturales de la zeolita Al-ITQ-15**

Al-ITQ-15	
Área BET ( $m^2/g$ )	503.6
Área microporo ( $m^2/g$ )	465.2
Volumen microporo ( $cm^3/g$ )	0.229

Por adsorción de argón y haciendo uso del formalismo de Horvath-Kawazoe, se ha calculado la distribución del tamaño de poro de la zeolita Al-ITQ-15 sintetizada. En la Figura 6.25 se observa un pico de banda ancha a un diámetro de poro entre 6.0 y 8.0 Å aproximadamente. Dicha banda es el resultado del solapamiento de dos bandas de menor área a un diámetro de poro de 6.5 Å y 7.0 Å, correspondientes al sistema de canales formado por anillos de 12 miembros y al formado por anillos de 14 miembros respectivamente.

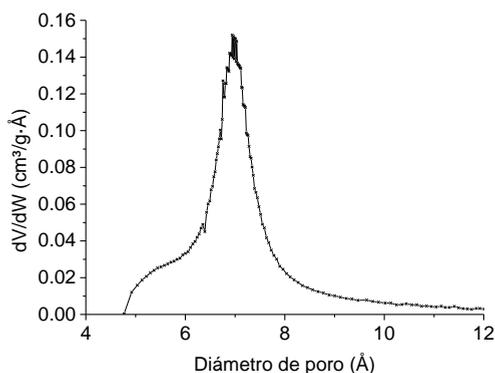


Figura 6.25. Distribución del tamaño de poro de la zeolita Al-ITQ-15.

### 6.5.1.2. Propiedades ácidas de la zeolita Al-ITQ-15

Las propiedades ácidas de la zeolita Al-ITQ-15 sintetizada se han determinado por espectroscopia de FTIR realizando medidas de adsorción/desorción de piridina, la cual actúa como molécula sonda.

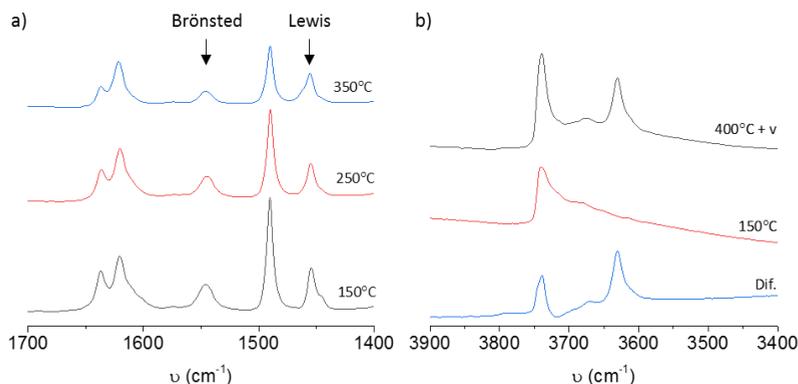


Figura 6.26. Espectros de IR de la zeolita Al-ITQ-15 sintetizada (a) en la región de las vibraciones características de la tensión C-C del anillo de piridina y (b) en la región de las vibraciones características de los grupos OH.

Tabla 6.7. Propiedades ácidas de la zeolita Al-ITQ-15

Al-ITQ-15				
	Área Brønsted	Área Lewis	C(B) (μmol py/g)	C(L) (μmol py/g)
350 °C	1.108	1.651	81	92
250 °C	1.878	1.986	138	110
150 °C	2.367	2.251	174	125

$$C(B)_{350}/C(B)_{150} = 0.47$$

$$C(L)_{350}/C(L)_{150} = 0.73$$

Los espectros de IR obtenidos en la región de las vibraciones características de la tensión C-C del anillo de piridina se muestran en la Figura 6.26 a). Dichos espectros se han obtenido al adsorber piridina sobre la zeolita Al-ITQ-15 y desorberla a 150, 250 y 350 °C. Al ir aumentando la temperatura de desorción, se observa una disminución de la banda asociada a los centros ácidos de Brønsted y de la asociada a los centros ácidos de Lewis (bandas centradas a 1550 y 1450  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente).<sup>[74,75]</sup> Esta disminución es más significativa en la banda correspondiente a los centros ácidos de Brønsted, lo que se traduce en una mayor capacidad de los centros ácidos de Lewis de retener la piridina previamente adsorbida. Mediante la integración del área de ambas bandas a lo largo de todo el proceso, se ha calculado la concentración de piridina presente en cada uno de los centros ácidos a las diferentes temperaturas de desorción (Tabla 6.7).<sup>[76]</sup> De esta forma, las observaciones realizadas se ven más claramente. Aunque los centros ácidos de Brønsted han sido capaces de adsorber inicialmente una mayor cantidad de piridina, los centros ácidos de Lewis tienen una mayor capacidad de retenerla. De hecho, a la mayor temperatura de desorción, la concentración de piridina es superior en los centros ácidos de Lewis con respecto a los centros ácidos de Brønsted. Por tanto, aunque la fortaleza ácida de ambos centros ácidos es significativa (relación entre la concentración de piridina al inicio y fin del proceso de medida), es mayor para los centros ácidos de Lewis. El mismo comportamiento se observa en la zeolita ITQ-15 con aluminio sintetizada por Shamzhy et al. en bibliografía.<sup>[65]</sup>

En la Figura 6.26 b) se muestran los espectros de IR en la región de las vibraciones características de los grupos OH tras evacuar la zeolita a 400 °C, tras adsorber piridina y desorberla a 150 °C y la diferencia entre ambos. En los espectros obtenidos tras evacuar la zeolita y tras adsorber y desorber piridina se observan dos bandas, una asociada a grupos OH terminales debidos a defectos estructurales (entre 3745 y 3700  $\text{cm}^{-1}$ ) y otra de menor intensidad asociada a grupos OH presentes en especies de aluminio extra-red (entre 3680 y 3660  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[73,77,78]</sup> Que ambas bandas estén presentes en ambos espectros indica que se tratan de centros ácidos débiles, ya que la piridina no se ha quedado retenida. Por el contrario, tras evacuar la zeolita a 400°C, se observa una banda de elevada área en la región comprendida entre 3650 y 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda no está presente tras adsorber y desorber piridina a 150 °C. Este hecho indica el fuerte carácter ácido de los centros ácidos correspondientes. Dichos centros ácidos se asocian a centros ácidos de Brønsted debido a la presencia de grupos hidroxilo puente Si-OH-Al, es decir, debido a la presencia de aluminio en la red cristalina de la zeolita Al-ITQ-15.<sup>[79,80]</sup>

De esta forma, se confirma que empleando la L-Prolina m-Met como ADE en la síntesis de la zeolita ITQ-15, es posible realizar un tratamiento post-síntesis sencillo de incorporación de aluminio en su estructura por sustitución de

germanio. Dicha incorporación resulta en un elevado carácter ácido de la zeolita ITQ-15 resultante, con una cantidad de centros ácidos de Brønsted significativa.

### 6.5.2. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Ti-ITQ-15

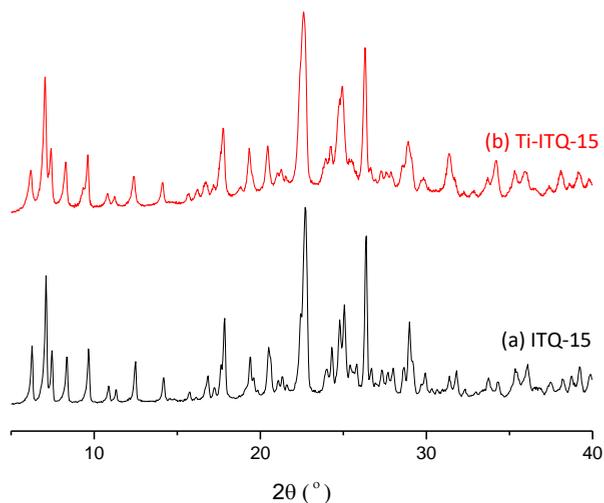
La síntesis de la zeolita Ti-ITQ-15 se ha estudiado por adición directa. En primer lugar, se empleó como ADE la L-Prolina m-Met por las mismas razones que anteriormente en la síntesis de la zeolita Al-ITQ-15. Se partió de las mismas relaciones molares que en el resto de estudios realizados para la zeolita ITQ-15 con L-Prolina m-Met como ADE, adicionando además isopropóxido de titanio al gel de síntesis. Aunque sí se observó una cristalización parcial de la zeolita ITQ-15, la presencia de fase amorfa era considerable. Por ello, se realizaron diferentes modificaciones en: la cantidad de titanio adicionada, la concentración del gel, la temperatura de cristalización, la fuente de silicio e incluso se llegó a adicionar hasta un 20% de zeolita ITQ-15 en forma de siembra. En todas las síntesis llevadas a cabo no se alcanzó una cristalización completa de la zeolita ITQ-15. Cabe destacar que en ninguno de los experimentos realizados se observó la cristalización de impurezas. Probablemente, la gran cantidad de fase amorfa sea debida a que la incorporación de titanio ralentiza considerablemente el proceso de cristalización,<sup>[81]</sup> y a que el ADE empleado, L-Prolina m-Met, no es capaz de aguantar estable en medio básico concentrado durante un periodo de tiempo tan largo.

Tras los resultados obtenidos, se decidió sustituir el uso de L-Prolina m-Met como ADE por la L-Prolina m-Et. La razón es que, en el estudio realizado en la síntesis de la zeolita ITQ-15 empleando las diferentes sales de amonio derivadas de la Prolina, se observó una mayor capacidad de la L-Prolina m-Et para dirigir hacia la cristalización de dicha zeolita con respecto a la L-Prolina m-Met. De esta forma, sí que se consiguió la cristalización de la zeolita Ti-ITQ-15. La cantidad máxima de titanio que es posible adicionar para su cristalización corresponde a una relación  $(\text{Si}+\text{Ge})/\text{Ti} = 80$ , siendo necesaria la adición de siembra. Por tanto, las relaciones molares en el gel síntesis empleadas para la cristalización de la zeolita Ti-ITQ-15 son las siguientes:



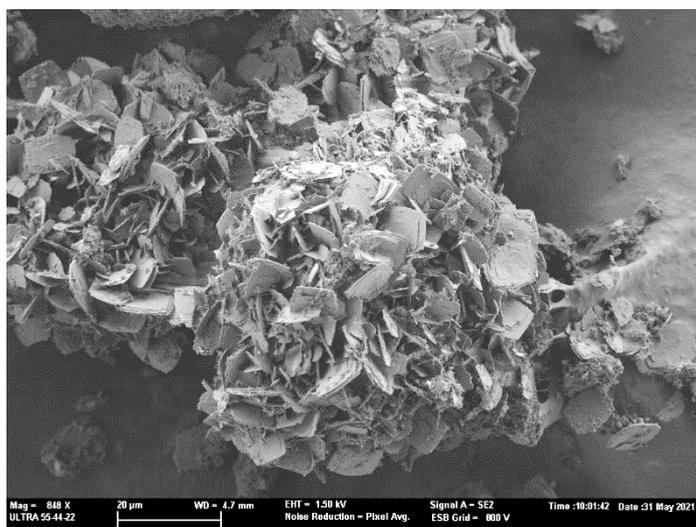
donde R(OH) hace referencia al ADE L-Prolina m-Et. La fuente de titanio empleada ha sido isopropóxido de titanio. Además, se ha adicionado un 10% de zeolita ITQ-15 como siembra del total de la masa de  $\text{SiO}_2$ . La síntesis se ha llevado a cabo en autoclaves con agitación a 448 K durante un tiempo total de 10 días.

A continuación, se muestra el patrón de DRX obtenido tras la síntesis hidrotermal de la zeolita Ti-ITQ-15. En la Figura 6.27 se muestra su total concordancia con el patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-15.



**Figura 6.27.** Patrón de DRX (a) característico de la zeolita ITQ-15 y (b) de la zeolita Ti-ITQ-15 sintetizada.

En la Figura 6.28 se muestran una de las imágenes tomadas de la zeolita Ti-ITQ-15 por microscopía electrónica de barrido (FESEM). Los cristales correspondientes a la zeolita Ti-ITQ-15 presentan la forma de láminas circulares características con un tamaño no homogéneo aproximadamente entre 5 y  $10\mu\text{m}$ . Los cristales se encuentran formando agregados circulares.



**Figura 6.28.** Imagen FESEM de los cristales de la zeolita Ti-ITQ-15.

El estado del ADE en el interior de la zeolita tras la síntesis hidrotermal se ha estudiado por  $^{13}\text{C}$  RMN-MAS y análisis elemental. En la Figura 6.29 se muestra el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN-MAS obtenido de la zeolita Ti-ITQ-15 (espectro en verde), junto con el medido de la L-Prolina m-Et disuelta en agua deuterada por  $^{13}\text{C}$  RMN de líquidos (espectro en rojo). Aunque la mayoría de las bandas de ambos espectros coinciden, se observa una pequeña degradación del ADE en el interior de la zeolita durante el proceso de síntesis hidrotermal. Este hecho se confirma con el análisis químico mostrado en la Tabla 6.8. La relación C/N obtenida es de 6.3, siendo la relación C/N real de la L-Prolina m-Et,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_2)(\text{OH})$ , de 6.

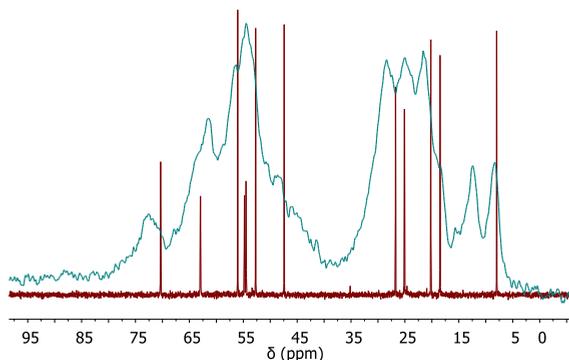
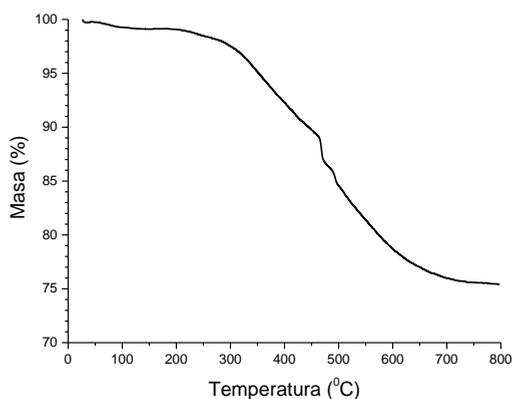


Figura 6.29. Espectros de  $^{13}\text{C}$  MAS-RMN de zeolita Ti-ITQ-15 sintetizada (espectros en verde) junto con el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de la L-Prolina m-Et disuelto en agua deuterada (espectros en rojo).

Tabla 6.8. Análisis termogravimétrico, elemental y químico de la zeolita Ti-ITQ-15.

Ti-ITQ-15						
% pp	% C	% N	% H	% Si	% Ge	% Ti
24.4	18.6	3.4	2.9	24.9	9.0	0.6
1.9 N : 12 C : 22 H (C/N = 6.3)				Si/Ge = 7 ; (Si+Ge)/Ti = 86		
<b>Fórmula molecular de la celda unidad:</b> $[(\text{L-Prolina m-Et}^+)]_9 [\text{Si}_{66}\text{Ge}_9\text{Ti}_1\text{O}_{152}]$						

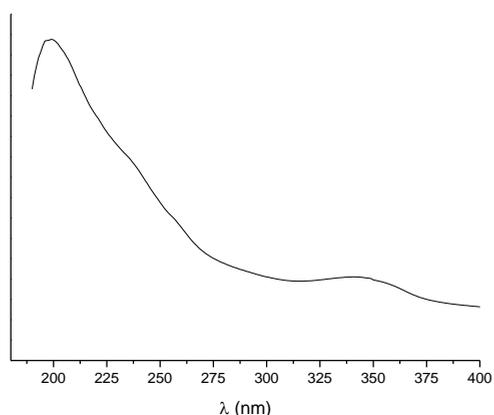
En la Tabla 6.8 también se muestra que la pérdida total de peso (pp) mostrada por la zeolita Ti-ITQ-15 durante el análisis termogravimétrico es de un 24.4 %. Debido a que la pérdida de peso mostrada coincide con la suma de los porcentajes máxicos de C, N e H obtenidos en el análisis químico, dicha pérdida se asocia a la degradación y eliminación del ADE al calentar la zeolita hasta temperaturas elevadas con flujo de aire. Al analizar la Figura 6.30, se observa que el ADE se elimina completamente del interior de la zeolita al alcanzar una temperatura próxima a los 650 °C.



**Figura 6.30. Análisis termogravimétrico de la zeolita Ti-ITQ-15.**

En cuanto a la composición química de la zeolita Ti-ITQ-15, en la Tabla 6.8 se muestran los resultados obtenidos del análisis químico realizado por ICP. El contenido en germanio corresponde a una relación Si/Ge igual a 7 y el de titanio a una relación (Si+Ge)/Ti de 86. Por tanto, prácticamente la totalidad de la cantidad de titanio adicionada al gel de síntesis se ha incorporado en la zeolita. El contenido en germanio es muy similar a los obtenidos previamente para la zeolita ITQ-15 como germanosilicato. Mediante la vía de síntesis descrita y empleando L-Prolina m-Et, se ha conseguido sintetizar la zeolita Ti-ITQ-15 con un mayor contenido en titanio y un menor contenido en germanio a lo descrito en bibliografía por Prech et al. (Si/Ti = 139 y Si/Ge = 2).<sup>[66]</sup>

El estado de coordinación del titanio medido por análisis químico se ha determinado mediante análisis de UV-Visible por reflectancia difusa, Figura 6.31.

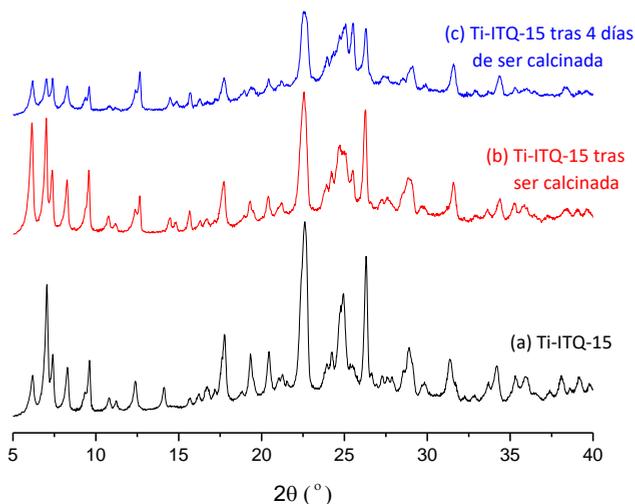


**Figura 6.31. Espectro UV-Visible por reflectancia difusa de la zeolita Ti-ITQ-15.**

El espectro de UV-Visible de la zeolita Ti-ITQ-15 muestra una banda a 205nm de elevada intensidad. Esta banda corresponde a titanio aislado que se

encuentra incorporado en la estructura zeolítica en coordinación tetraédrica. Además, se observa una banda de baja área entre 300 y 500 nm, la cual se asocia a titanio en forma de anatasa. Por otro lado, puede que exista titanio en coordinación octaédrica (banda a 240 nm), ya que la banda correspondiente al titanio en coordinación tetraédrica presenta una cola de elevada anchura hasta 275 nm.<sup>[82-84]</sup>

Para obtener la zeolita Ti-ITQ-15 en su forma microporosa se ha calcinado en una mufla hasta 853 K durante 3 h, tal y como se describe en el “Capítulo 3. Procedimiento experimental”. Tras la calcinación, se ha comprobado por DRX si su estructura permanecía estable. Dicha comprobación se ha realizado nada más finalizar el proceso de calcinación y tras cuatro días de ser calcinada, debido a la posibilidad de que existan problemas de inestabilidad.<sup>[85,86]</sup> En la Figura 6.32 se muestran los difractogramas obtenidos en ambas medidas, junto con el patrón de DRX obtenido de la zeolita Ti-ITQ-15 tras la síntesis hidrotermal.



**Figura 6.32. DRX de polvo de (a) la zeolita Ti-ITQ-15 sintetizada, (b) la zeolita Ti-ITQ-15 tras ser calcinada y (c) la zeolita Ti-ITQ-15 después de 4 días de su calcinación.**

En los patrones de DRX mostrados en la Figura 6.32 se observa que la estructura de la zeolita Ti-ITQ-15 permanece estable nada más finalizar el proceso de calcinación. Pasados 4 días de su calcinación, la estructura zeolítica se ha amorfizado considerablemente al permanecer en contacto con la humedad atmosférica. Esta inestabilidad se ha asociado a la suma de la presencia de germanio en una cantidad considerable ( $\text{Si/Ge} = 7$ ) junto con la presencia de titanio. La inestabilidad observada no puede relacionarse únicamente con la presencia de germanio, ya que las zeolitas ITQ-15 sintetizadas previamente como germanosilicatos y con contenidos en germanio similares, sí que permanecían estables tras el proceso de calcinación. Posiblemente, la

diferencia del tamaño del titanio con respecto al silicio y, por tanto, el mayor ángulo de enlace Ti-O con respecto al ángulo de enlace Si-O,<sup>[87]</sup> provoca una mayor fragilidad de la estructura zeolítica. Por tanto, la zeolita Ti-ITQ-15 sintetizada es estable al proceso de calcinación, pero muestra inestabilidad al estar en contacto con la humedad atmosférica durante un tiempo prolongado. Por ello, su aplicación como catalizador es posible siempre y cuando se calcine *in-situ*.

En definitiva, es posible la síntesis de la zeolita Ti-ITQ-15 por adición directa empleando L-Prolina m-Et como ADE. Los resultados muestran un contenido en titanio correspondiente a una relación (Si+Ge)/Ti = 86, superior a los descritos previamente en bibliografía para la zeolita UTL. Los análisis de UV-Visible muestran que la mayoría del este titanio se encuentra en coordinación tetraédrica, aunque también se ha detectado presencia de anatasa. La estructura de la zeolita Ti-ITQ-15 sintetizada presenta inestabilidad con la humedad atmosférica tras varios días de ser calcinada. Por ello, en su uso como catalizador es muy importante tener en cuenta que la zeolita debe calcinarse *in-situ*.

## 6.6. CONCLUSIONES

El empleo de sales de amonio cíclicas quirales derivadas de la Valina y Leucina como ADEs en la síntesis de zeolitas no ha sido posible. Las sales de amonio derivadas de ambos aminoácidos presentan una elevada inestabilidad en las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso de síntesis hidrotermal.

El uso de las sales de amonio cíclicas quirales derivadas de la Prolina sí que permite la cristalización de materiales zeolíticos. Las sales de amonio estudiadas presentan una elevada capacidad de dirigir hacia la cristalización de la zeolita ITQ-15 (UTL) como germanosilicato. A pesar del empleo de compuestos orgánicos quirales como ADEs, no se ha observado propiedades enantioselectivas en las diferentes zeolitas ITQ-15 sintetizadas.

Aunque el contenido en germanio de las zeolitas ITQ-15 sintetizadas es elevado, su estructura se mantiene estable tras el proceso de calcinación. Esto ha permitido llevar a cabo un sencillo tratamiento post-síntesis de intercambio directo de germanio por aluminio en la estructura zeolítica. Obteniéndose la zeolita Al-ITQ-15 con una relación Si/Ge = 69 y una relación (Si+Ge)/Al alrededor de 20. La presencia de centros ácidos de Brønsted es significativa.

Por otro lado, la alta capacidad de las sales de amonio derivadas de la Prolina para cristalizar la zeolita ITQ-15 ha permitido la síntesis directa de la zeolita Ti-ITQ-15. La estructura resultante muestra un contenido en titanio correspondiente a una relación (Si+Ge)/Ti > 86 y un contenido en germanio de

Si/Ge = 7. La zeolita Ti-ITQ-15 sintetizada va perdiendo estabilidad al estar en contacto con la humedad atmosférica tras varios días de su calcinación.

## 6.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Dryzun, Y. Mastai, A. Shvalb, D. Avnir, J. Mater. Chem. 2009, 19, 2062.
- [2] L. Pu, Acc. Chem. Res. 2012, 45, 150.
- [3] S.S. Jirapongphan, J. Warzywoda, D.E. Budil, A. Sacco JR, Chirality. 2007, 19, 508.
- [4] N.M. Maier, P. Franco, W. Lindner, J. Chromatogr. A. 2001, 906, 3.
- [5] A. Baiker, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 1998, 3, 86.
- [6] J. Yu, R. Xu, J. Mater. Chem. 2008, 18, 4021.
- [7] M.E. Davis, ACS Catal. 2018, 8, 10082.
- [8] M.M.J. Treacy, J.M. Newsam, Nature. 1988, 332, 249.
- [9] J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier, C.B. De Gruyter, J.M. Thomas, Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci. 1988, 420, 375.
- [10] J.B. Higgins, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. [Mobil R. and D.C. Rohrbaugh Paulsboro, NJ (USA)], The framework topology of zeolite beta, in: United States, 1988.
- [11] W.T.A. Harrison, T.E. Gier, G.D. Stucky, R.W. Broach, R.A. Bedard, Chem. Mater. 1996, 8, 145.
- [12] I. Boy, F. Stowasser, G. Schäfer, R. Kniep, Chem. – A Eur. J. 2001, 7, 834.
- [13] J. Sun, C. Bonneau, Á. Cantín, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, M. Moliner, D. Zhang, M. Li, X. Zou, Nature. 2009, 458, 1154.
- [14] X. Song, Y. Li, L. Gan, Z. Wang, J. Yu, R. Xu, Angew. Chemie Int. Ed. 2009, 48, 314.
- [15] R.W. Broach, R.M. Kirchner, Microporous Mesoporous Mater. 2011, 143, 398.
- [16] A.K. Cheetham, H. Fjellvg, T.E. Gier, K.O. Kongshaug, K.P. Lillerud, G.D. Stucky, 05-0-05-Very open microporous materials: from concept to reality, in: A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, J.B.T.-S. in S.S. and C. Vedrine (Eds.), Zeolites Mesoporous Mater. Daw. 21st Century, Elsevier, 2001, 158.
- [17] L. Tang, L. Shi, C. Bonneau, J. Sun, H. Yue, A. Ojuva, B.-L. Lee, M. Kritikos, R.G. Bell, Z. Bacsik, J. Mink, X. Zou, Nat. Mater. 2008, 7, 381.
- [18] J. Coronas, Chem. Eng. J. 2010, 156, 236.
- [19] S. B. Ogunwumi, T. Bein, Chem. Commun. 1997, 901.
- [20] J. Sivaguru, A. Natarajan, L.S. Kaanumalle, J. Shailaja, S. Uppili, A. Joy, V. Ramamurthy, Acc. Chem. Res. 2003, 36, 509.
- [21] A. Corma, M. Iglesias, C. del Pino, F. Sánchez, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1991, 1253.
- [22] A. Corma, M. Iglesias, C. del Pino, F. Sánchez, J. Organomet. Chem. 1992,

- 431, 233.
- [23] R. Vaidhyanathan, D. Bradshaw, J.-N. Rebilly, J.P. Barrio, J.A. Gould, N.G. Berry, M.J. Rosseinsky, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2006, 45, 6495.
- [24] C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 8940.
- [25] J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S.I. Jun, J. Oh, Y.J. Jeon, K. Kim, *Nature*. 2000, 404, 982.
- [26] J.J. Perry IV, J.A. Perman, M.J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1400.
- [27] Z. Wang, G. Chen, K. Ding, *Chem. Rev.* 2009, 109, 322.
- [28] M.E. Davis, R.F. Lobo, *Chem. Mater.* 1992, 4, 756.
- [29] M.E. Davis, *Acc. Chem. Res.* 1993, 26, 111.
- [30] C.B. Dartt, M.E. Davis, *Catal. Today*. 1994, 19, 151.
- [31] S.K. Brand, J.E. Schmidt, M.W. Deem, F. Daeyaert, Y. Ma, O. Terasaki, M. Orazov, M.E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2017, 114, 5101.
- [32] A. Corma, M. Puche, F. Rey, G. Sankar, S.J. Teat, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2003, 42, 1156.
- [33] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Zeolites Catal.* 2010, 775.
- [34] B. Notari, *Synthesis and Catalytic Properties of Titanium Containing Zeolites*, in: P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant, G.B.T.-S. in S.S. and C. Schulz-Ekloff (Eds.), *Innov. Zeolite Mater. Sci.*, Elsevier, 1988, 413.
- [35] T. Blasco, M.A. Cambor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, C. Prieto, S. Valencia, *Chem. Commun.* 1996, 2367.
- [36] R.F. Lobo, S.I. Zones, M.E. Davis, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 1995, 21, 47.
- [37] Y. Kubota, M.M. Helmkamp, S.I. Zones, M.E. Davis, *Microporous Mater.* 1996, 6, 213.
- [38] H. Gies, B. Marker, *Zeolites*. 1992, 12, 42.
- [39] J. Li, A. Corma, J. Yu, *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 7112.
- [40] X.-D. Xiang, I. Takeuchi, *Combinatorial materials synthesis*, CRC Press, 2003.
- [41] H. Koinuma, I. Takeuchi, *Nat. Mater.* 2004, 3, 429.
- [42] S.I. Zones, R.J. Darton, R. Morris, S.-J. Hwang, *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, 652.
- [43] A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, F. Rey, S. Nicolopoulos, K. Boulahya, *Chem. Commun.* 2004, 1356.
- [44] A. Corma, M.T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2001, 40, 2277.
- [45] G. Sastre, J.A. Vidal-Moya, T. Blasco, J. Rius, J.L. Jordá, M.T. Navarro, F. Rey, A. Corma, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2002, 41, 4722.
- [46] P. CAULLET, J.L. GUTH, J. HAZM, J.M. LAMBLIN, H. GIES, *ChemInform.* 1991, 28, 345.
- [47] G.G. Almond, R.K. Harris, K.R. Franklin, *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 681.

- [48] L.A. Villaescusa, P.A. Barrett, M.A. Cambor, *Angew. Chemie Int. Ed.* 1999, 38, 1997.
- [49] G.T. KOKOTAILO, P. CHU, S.L. LAWTON, W.M. MEIER, *Nature.* 1978, 275, 119.
- [50] A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, F. Rey, *ES2186487*, 2000.
- [51] A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, F. Rey, *WO0203820*, 2002.
- [52] J.-L. Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin, N. Bats, *Science (80- )*. 2004, 304, 990 LP.
- [53] S.O. Odoh, M.W. Deem, L. Gagliardi, *J. Phys. Chem. C.* 2014, 118, 26939.
- [54] N. Kasian, A. Tuel, E. Verheyen, C.E.A. Kirschhock, F. Taulelle, J.A. Martens, *Chem. Mater.* 2014, 26, 5556.
- [55] N. Kasian, T.I. Koranyi, G. Vanbutsele, K. Houthoofd, J.A. Martens, C.E.A. Kirschhock, *Top. Catal.* 2010, 53, 1374.
- [56] N. Kasian, G. Vanbutsele, K. Houthoofd, T.I. Koranyi, J.A. Martens, C.E.A. Kirschhock, *Catal. Sci. Technol.* 2011, 1, 246.
- [57] N. Kasian, E. Verheyen, G. Vanbutsele, K. Houthoofd, T.I. Koranyi, J.A. Martens, C.E.A. Kirschhock, *Microporous Mesoporous Mater.* 2013, 166, 153.
- [58] N. Žilková, M. Shamzhy, O. Shvets, J. Čejka, *Catal. Today.* 2013, 204, 22.
- [59] K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603.
- [60] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.* 2005, 82, 1.
- [61] G.O. Bnmner, W.M. Meier, *Nature.* 1989, 337, 146.
- [62] J. Jiang, J. Yu, A. Corma, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2010, 49, 3120.
- [63] M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015, 54, 3560.
- [64] J. Jiang, Y. Xu, P. Cheng, Q. Sun, J. Yu, A. Corma, R. Xu, *Chem. Mater.* 2011, 23, 4709.
- [65] M. V Shamzhy, P. Eliašová, D. Vitvarová, M. V Opanasenko, D.S. Firth, R.E. Morris, *Chem. – A Eur. J.* 2016, 22, 17377.
- [66] J. Přeč, J. Čejka, *Catal. Today.* 2016, 277, 2.
- [67] L. Tosheva, N. Mahé, V. Valtchev, One-pot template extraction and alumination of BEC-type zeolite, in: R. Xu, Z. Gao, J. Chen, W.B.T.-S. in S.S. and C. Yan (Eds.), *From Zeolites to Porous MOF Mater. - 40th Anniv. Int. Zeolite Conf.*, Elsevier, 2007, 616.
- [68] F. Gao, M. Jaber, K. Bozhilov, A. Vicente, C. Fernandez, V. Valtchev, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 16580.
- [69] M. Opanasenko, M. Shamzhy, Y. Wang, W. Yan, P. Nachtigall, J. Čejka, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2020, 59, 19380.
- [70] M. Hunger, E. Brunner, *Mol. Sieves.* 2004, 4, 201.
- [71] A.G. Stepanov, Chapter 4 - Basics of Solid-State NMR for Application in

- Zeolite Science: Material and Reaction Characterization, in: B.F. Sels, L.M.B.T.-Z. and Z.-L.M. Kustov (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2016,137.
- [72] S.M.C. Menezes, V.L. Camorim, Y.L. Lam, R.A.S. San Gil, A. Bailly, J.P. Amoureux, Appl. Catal. A Gen. 2001, 207, 367.
- [73] B.C. Knott, C.T. Nimlos, D.J. Robichaud, M.R. Nimlos, S. Kim, R. Gounder, ACS Catal. 2018, 8, 770.
- [74] E.P. Parry, J. Catal. 1963, 2, 371.
- [75] X. Liu, Infrared and Raman Spectroscopy BT - Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial, in: A.W. Chester, E.G. Derouane (Eds.), Springer Netherlands, Dordrecht, 2009,197.
- [76] C.A. Emeis, J. Catal. 1993, 141, 347.
- [77] W.E. Farneth, R.J. Gorte, Chem. Rev. 1995, 95, 615.
- [78] B.A. Aufdembrink, D.P. Dee, P.L. McDaniel, T. Mebrahtu, T.L. Slager, J. Phys. Chem. B. 2003, 107, 10025.
- [79] C. Schroeder, V. Siozios, C. Mück-Lichtenfeld, M. Hunger, M.R. Hansen, H. Koller, Chem. Mater. 2020, 32, 1564.
- [80] B. Gil, S.I. Zones, S.-J. Hwang, M. Bejblová, J. Čejka, J. Phys. Chem. C. 2008, 112, 2997.
- [81] J. Sudhakar Reddy, R. Kumar, Zeolites. 1992, 12, 95.
- [82] M.R. Boccuti, K.M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, Spectroscopic Characterization of Silicalite and Titanium-Silicalite, in: C. Morterra, A. Zecchina, G.B.T.-S. in S.S. and C. Costa (Eds.), Struct. React. Surfaces, Elsevier, 1989,133.
- [83] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, A. Ferrero, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, Framework and Extraframework Ti in Titanium-Silicalite: Investigation by Means of Physical Methods, in: P.A. Jacobs, N.I. Jaeger, L. Kubelková, B.B.T.-S. in S.S. and C. Wichterlov' (Eds.), Zeolite Chem. Catal., Elsevier, 1991,251.
- [84] L.E. Manangon-Perugachi, A. Vivian, P. Eloy, D.P. Debecker, C. Aprile, E.M. Gaigneaux, Catal. Today. 2021, 363, 128.
- [85] Q. Li, A. Navrotsky, F. Rey, A. Corma, Microporous Mesoporous Mater. 2003, 59, 177.
- [86] G. Sastre, A. Corma, J. Phys. Chem. C. 2010, 114, 1667.
- [87] A. Gamba, G. Tabacchi, E. Fois, J. Phys. Chem. A. 2009, 113, 15006.



# CAPÍTULO 7.

## CONCLUSIONES GENERALES

En la presente tesis doctoral se han realizado modificaciones en la composición química de diferentes estructuras zeolíticas, con el fin de optimizar sus propiedades físico-químicas para su aplicación como catalizadores en diferentes procesos químicos de interés industrial.

Como conclusión principal, se destaca el desarrollo de una metodología de tratamiento post-síntesis que permite la incorporación de aluminio y reducción del contenido en germanio en la estructura zeolítica de manera simultánea y en una única etapa. Dicho tratamiento post-síntesis ha resultado efectivo en zeolitas con diferentes características estructurales. Además, al reducir el contenido en germanio de la zeolita y aumentar así la estabilidad estructural de la misma, es posible, en caso de ser necesario, la realización de diferentes tratamientos posteriores sin dañar la estructura zeolítica.

A continuación, se detallan las características y propiedades de cada una de las zeolitas sintetizadas. Todos los materiales zeolíticos se han sintetizado en repetidas ocasiones sin presentar problemas de reproducibilidad.

- Zeolita ITQ-13
  - ✓ Se ha sintetizado la zeolita Al-ITQ-13 con una relación Si/Al próxima a 14 sin ser necesaria la adición de germanio en el gel de síntesis. Esta incorporación de aluminio a la estructura de la zeolita ITQ-13 es más del doble de lo descrito en bibliografía.
  - ✓ La zeolita Al-ITQ-13 sintetizada presenta una mayor capacidad de adsorción y retención de piridina a temperaturas elevadas que las zeolitas Al-ITQ-13 descritas en bibliografía. Por tanto, la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada presenta una mayor fortaleza ácida.

- Zeolita ITQ-34
  - ✓ Se ha incorporado por primera vez aluminio a la red cristalina de la zeolita ITQ-34, incorporándose además en una gran cantidad, la cual corresponde a una relación  $(\text{Si}+\text{Ge})/\text{Al} = 21$ .
  - ✓ Aunque la adición de germanio en el gel de síntesis ha sido necesaria para sintetizar la zeolita Al-ITQ-34, se ha conseguido reducir el contenido en germanio de la estructura zeolítica hasta un valor de  $\text{Si}/\text{Ge} = 60$ .
  - ✓ En la síntesis de la zeolita ITQ-34 se emplea una molécula fosfonio como ADE. Durante el proceso de calcinación, la degradación del ADE forma especies fosfatadas que quedan retenidas en el interior de la zeolita obturando su sistema de canales. En la zeolita Al-ITQ-34 sintetizada se ha conseguido la eliminación prácticamente total de las especies  $\text{PO}_x$ , la cantidad de fósforo medida ha sido del 0.1 %. Además, la capacidad de adsorción de la zeolita y sus propiedades texturales son muy similares a las mostradas en bibliografía para la zeolita ITQ-34 como germanosilicato.
  - ✓ La zeolita Al-ITQ-34 sintetizada presenta una elevada fortaleza ácida, siendo capaz de retener a 350 °C hasta un 75% de la piridina adsorbida inicialmente en las medidas de espectroscopia de FTIR realizadas.
- Zeolita ITQ-24
  - ✓ El uso de 1,4-di[[trimetilamonio)metil]benceno ( $\text{MMB}(\text{OH})_2$ ) como ADE en la síntesis de la zeolita ITQ-24 ha permitido eliminar los problemas de reproducibilidad que presenta la síntesis de dicha zeolita empleando dihidróxido de hexametonio ( $\text{HXM}(\text{OH})_2$ ) como ADE. La elevada reproducibilidad del proceso de síntesis de la zeolita ITQ-24 empleando  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE, se ha observado incluso al adicionar Al, B o Ti al gel de síntesis. Además, el compuesto orgánico  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  es económico y sencillo de sintetizar.
  - ✓ En la síntesis de la zeolita ITQ-24 con  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE es necesaria la adición de germanio y que el gel de síntesis se encuentre en medio básico.
  - ✓ Empleando  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE se ha conseguido sintetizar la zeolita Al-ITQ-24 con un contenido en aluminio prácticamente del doble de lo descrito en bibliográfica y un bajo contenido en germanio. La zeolita Al-ITQ-24 sintetizada muestra una relación  $\text{Si}/\text{Ge} = 46$  y una relación  $(\text{Si}+\text{Ge})/\text{Al}$  próxima a 12. Las medidas realizadas por espectroscopia de FTIR muestran una elevada fortaleza ácida.
  - ✓ El uso de  $\text{MMB}(\text{OH})_2$  como ADE ha permitido por primera vez la incorporación de titanio en la estructura de la zeolita ITQ-24 en ausencia

de heteroátomos trivalentes. La estructura de la zeolita Ti-ITQ-24 presenta una relación Si/Ge = 6 y una relación (Si+Ge)/Ti > 109. No se han observado problemas de inestabilidad de la estructura zeolítica tras el proceso de calcinación.

▪ Zeolita ITQ-15

- ✓ El empleo de compuestos orgánicos derivados de la Prolina como ADEs ha permitido sintetizar la zeolita ITQ-15 como germanosilicato con una elevada reproducibilidad y sin problemas de inestabilidad tras el proceso de calcinación. De manera general, la zeolita ITQ-15 se describe en bibliografía con contenidos en germanio muy altos que dificultan su uso como catalizador.
- ✓ Se ha sintetizado la zeolita Al-ITQ-15 con una relación Si/Ge = 69 y una relación (Si+Ge)/Al alrededor de 20 mediante la aplicación de un único tratamiento post-síntesis. En bibliografía se describe la síntesis de la zeolita Al-ITQ-15 con un contenido en aluminio similar y el doble de germanio, siendo necesaria la aplicación de varios tratamientos post-síntesis.
- ✓ La zeolita Ti-ITQ-15 se ha sintetizado con un contenido en titanio que corresponde a una relación (Si+Ge)/Ti > 86 y un contenido en germanio igual a una relación Si/Ge = 7. Aunque la zeolita Ti-ITQ-15 es estable tras el proceso de calcinación, va perdiendo estabilidad al estar en contacto con la humedad atmosférica, por lo que debe calcinarse in-situ.

Además de la modificación y optimización de la composición química de diferentes estructuras zeolíticas de interés industrial, se ha buscado la síntesis enantioselectiva de zeolitas quirales de poro grande y extra-grande. Para ello, se han utilizado como ADEs compuestos orgánicos derivados de diferentes aminoácidos. Las conclusiones que se han obtenido son las siguientes:

- ✓ El uso de sales de amonio cíclicas quirales derivadas de la Valina y de la Leucina presentan una elevada inestabilidad en las condiciones en las que se realiza el proceso de síntesis hidrotérmal (pH neutro-básico, elevadas temperaturas y presión autógena del sistema). Por ello, el uso de ambos compuestos como ADEs no ha permitido la síntesis de zeolitas.
- ✓ El uso de sales de amonio cíclicas quirales derivadas de la Prolina como ADE requiere la adición de germanio o de cationes alcalinos en el gel de síntesis para cristalizar estructuras zeolíticas. A nivel general, los materiales zeolíticos obtenidos presentan sistemas de canales de poro grande y extra-grande.

- ✓ En presencia de germanio y en medio básico el uso de diferentes compuestos orgánicos quirales derivados de la Prolina como ADEs presentan una elevada selectividad en la cristalización de la zeolita ITQ-15.
- ✓ No se han apreciado propiedades enantioselectivas en las zeolitas ITQ-15 sintetizadas a partir de los ADEs quirales derivados de la Prolina. El empleo de los diferentes enantiómeros de las sales de amonio derivadas de la Prolina por separado ha resultado en la cristalización de la zeolita ITQ-15 sin diferencias significativas. Además, en el empleo como ADE de la mezcla racémica de ambos enantiómeros, no se ha observado que la zeolita haya cristalizado preferentemente a partir de uno de los dos enantiómeros.

# ANEXOS

## ANEXO 1: FIGURAS

Figura 1.1. Estructura básica de una zeolita en forma aluminosilicato. ....	3
Figura 1.2. Listado de unidades de construcción secundarias (SBUs). <sup>[20]</sup> Entre paréntesis se encuentra la frecuencia de aparición de cada una de ellas. ....	4
Figura 1.3. Esquema de construcción de algunas estructuras basadas en tetraedros TO <sub>4</sub> .....	4
Figura 1.4. Listado de unidades de construcción compuestas (CBUs). <sup>[20,21]</sup> Nombre de cada una de ellas y número de átomos T que la forman. ....	5
Figura 1.5. Diámetro de poro de algunas zeolitas (Å). ....	6
Figura 1.6. Selectividad de forma al (a) reactivo, (b) producto y (c) estado de transición. Las flechas en rojo indican la imposibilidad de difusión. ....	11
Figura 1.7. Esquema ilustrativo del proceso de cristalización de una zeolita. ...	14
Figura 1.8. Proceso de nucleación en zeolitas. ....	15
Figura 1.9. Mecanismo de formación de una zeolita. ....	16
Figura 1.10. Metodología de trabajo para la aplicación de técnicas de alta capacidad en la síntesis de zeolitas. ....	26
Figura 1.11. Posibles coordinaciones del fósforo en las zeolitas sin incluir los enlaces no covalentes. ....	29
Figura 3.1. Compuestos orgánicos empleados como ADEs en la presente tesis doctoral.....	43
Figura 3.2. Esquema de síntesis del ADE dibromuro de propano-1,3-bis(trimetilfosfonio) ((Me <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ). ....	43

Figura 3.3. Esquema de síntesis del ADE dibromuro de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno (MMB) .....	44
Figura 3.4. Esquema de síntesis de la formación del dipéptido de la Prolina....	45
Figura 3.5. Esquema de síntesis del proceso de ciclado del dipéptido de Prolina .....	46
Figura 3.6. Esquema de síntesis de la formación de la amina cíclica derivada de la Prolina.....	47
Figura 3.7. Esquema de síntesis del yoduro de Prolina m-Met. ....	47
Figura 3.8. Esquema de síntesis del yoduro de Prolina m-Et. ....	48
Figura 3.9. Esquema de las diferentes etapas de síntesis de la amina cíclica secundaria derivada de la Valina.....	49
Figura 3.10. Esquema de síntesis de la formación de la amina terciaria derivada de la Valina.....	50
Figura 3.11. Esquema de síntesis del yoduro de Valina m-Met.....	50
Figura 3.12. Esquema de las etapas de síntesis de formación del dipéptido de la Leucina y de ciclación del mismo.....	51
Figura 3.13. Esquema de las etapas de síntesis de reducción, formación de la amina cíclica terciaria derivada de la Leucina y del yoduro de Leucina m-Met.	52
Figura 3.14. Fotografía del multiautoclave empleado junto con los recipientes de teflón y diagrama lateral del multiautoclave.....	54
Figura 3.15. Rampa de calcinación establecida para las zeolitas ITQ-13, Al-ITQ-34, B-ITQ-34, Al-ITQ-24, B-ITQ-24, Ti-ITQ-24 e ITQ-15.....	61
Figura 3.16. Rampa de calcinación establecida para la zeolita Ti-ITQ-15.....	62
Figura 3.17. Niveles de energía de un núcleo de espín $\frac{1}{2}$ en un campo magnético.....	69
Figura 4.1. Estructuras zeolíticas tridireccionales de tamaño de poro medio aceptadas en la IZA. <sup>[24]</sup> .....	81
Figura 4.2. Vista de la estructura zeolítica de la zeolita ITQ-13 a lo largo de los tres ejes cristalográficos.....	82
Figura 4.3. Tamaño y apertura de poro de cada uno de los canales que forman la estructura zeolítica de la zeolita ITQ-13 (Å). ....	82

Figura 4.4. a) Vista de la estructura zeolítica de la zeolita EU-1 en la dirección [100]; b) Esquema de la red de canales y bolsillos de la zeolita EU-1. Los canales se encuentran a lo largo de la dirección [100] y los bolsillos laterales en dirección [001] con respecto a los canales. ....	86
Figura 4.5. Patrones de DRX obtenidos tras las síntesis realizadas con las condiciones de síntesis de (a) Exp. a, (b) Exp. b, (c) Exp. d y (d) Exp. h. Los picos marcados (*) hacen referencia a los picos característicos de la zeolita EU-1 que no se solapan con ningún pico característico de la zeolita ITQ-13. ....	87
Figura 4.6 Patrones de DRX característicos de las zeolitas (a) ITQ-13 y (b) EU-1. ....	87
Figura 4.7 Patrón de DRX (a) característico de la zeolita ITQ-13, (b) de la zeolita B-ITQ-13 sintetizada y (c) de la zeolita B-ITQ-13 tras su calcinación. ....	89
Figura 4.8. Imágenes FESEM de los cristales de la zeolita B-ITQ-13. ....	90
Figura 4.9. Espectros de $^{13}\text{C}$ RMN de (a) $\text{HXM}(\text{OH})_2$ en agua deuterada y (b) de la zeolita B-ITQ-13. ....	91
Figura 4.10. Análisis termogravimétrico de la zeolita B-ITQ-13. ....	92
Figura 4.11. Espectros de $^{19}\text{F}$ MAS-RMN de la zeolita B-ITQ-13. ....	93
Figura 4.12 Espectros de $^{27}\text{Al}$ MAS-RMN de las diferentes zeolitas obtenidas tras el intercambio de B por Al de la Tabla 4.3. ....	94
Figura 4.13 Patrón de DRX de (a) zeolita B-ITQ-13 calcinada y (b) zeolita Al(B)-ITQ-13 tras el tratamiento de intercambio de átomos de B por átomos de Al. ....	95
Figura 4.14 Espectro de $^{27}\text{Al}$ MAS-RMN de la zeolita Al(B)-ITQ-13. ....	96
Figura 4.15. Isoterma de fisisorción por adsorción de $\text{N}_2$ de la zeolita Al(B)-ITQ-13. ....	97
Figura 4.16. Distribución del tamaño de poro de la zeolita Al(B)-ITQ-13. ....	98
Figura 4.17. Espectro de IR de la zeolita Al(B)-ITQ-13 tras la desorción de piridina a 150, 250 y 350 °C. ....	99
Figura 4.18 Espectro de IR de la zeolita Al(B)-ITQ-13 tras evacuar la muestra a 400 °C, tras desorber piridina en la zeolita a 150 °C y la resta entre ambas. .	100
Figura 4.19 Patrones de DRX (a) característico de la zeolita ITQ-13 y (b) de la zeolita Al-ITQ-13 siguiendo el procedimiento de síntesis descrito por Corma et al. [29]. ....	102
Figura 4.20. Imágenes FESEM de los cristales de la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada siguiendo el procedimiento de síntesis descrito por Corma et al. [29]. ....	102

Figura 4.21 Espectro de $^{27}\text{Al}$ MAS-RMN de la zeolita Al-ITQ-13 siguiendo el procedimiento de síntesis descrito por Corma et al. <sup>[29]</sup> .....	103
Figura 4.22. Espectros de IR de la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada siguiendo el procedimiento de síntesis descrito por Corma et al. <sup>[29]</sup> (a) en la región de las vibraciones características de la tensión C-C del anillo de piridina y (b) en la región de las vibraciones características de los grupos OH. ....	104
Figura 4.23. Vista de la estructura zeolítica de la zeolita ITQ-34 a lo largo de los tres ejes cristalográficos. ....	107
Figura 4.24. Láminas de construcción en las estructuras zeolíticas de la familia ITQ-13/ITQ-34: (a) lámina básica de la zeolita ITQ-13 (lámina A) a lo largo del eje [010]; (b) misma lámina tras aplicarle la rotación y traslación (lámina B); (c) secuencia de apilamiento AAA... en la zeolita ITQ-13; (d) secuencia de apilamiento ABABAB... en la zeolita ITQ-34.....	107
Figura 4.25. Tamaño y apertura de poro de cada uno de los canales que forman la estructura zeolítica de la zeolita ITQ-34. ....	108
Figura 4.26 Patrones de DRX característicos de las zeolitas (a) EU-1 y (b) ITQ-34 y los obtenidos tras las síntesis realizadas con las condiciones de síntesis de (c) Exp. a y (d) Exp. b. Las señales marcadas (*) hacen referencia a señales característicos de la zeolita EU-1 que no se solapan con ningún pico característico de la zeolita ITQ-34.....	110
Figura 4.27 Patrón de DRX (a) característico de la zeolita ITQ-34 y (b) de la zeolita Al-ITQ-34 sintetizada.....	111
Figura 4.28. Imágenes FESEM de los cristales de la zeolita Al-ITQ-34. ....	112
Figura 4.29. Espectros de $^{13}\text{C}$ RMN de (a) dihidróxido de propano-1,3-bis(trimetilfosfonio) en agua deuterada y (b) de la zeolita Al-ITQ-34.....	113
Figura 4.30. Análisis termogravimétrico de la zeolita Al-ITQ-34.....	114
Figura 4.31 Patrón de DRX de la zeolita Al-ITQ-34 (a) sintetizada y (b) calcinada. ....	115
Figura 4.32. Espectro de (a) $^{31}\text{P}$ MAS-RMN y (b) $^{27}\text{Al}$ MAS-RMN de la zeolita Al-ITQ-34 calcinada.....	116
Figura 4.33 Patrón de DRX de la zeolita Al-ITQ-34 (a) calcinada y (b) tras el proceso de lavado con $\text{NH}_4\text{Ac}$ 3M.....	117
Figura 4.34. Espectros de (a) $^{31}\text{P}$ MAS-RMN y (b) $^{27}\text{Al}$ MAS-RMN de la zeolita Al-ITQ-34 calcinada (en verde) y tras el proceso de lavado con $\text{NH}_4\text{Ac}$ 3M (en rojo). ....	118

Figura 4.35 Patrones de DRX característicos de (a) la zeolita ITQ-34 y (f) zeolita EU-1 y los obtenidos tras las síntesis con las condiciones de (b) Exp. a, (c) Exp. b, (d) Exp. c y (e) Exp. d.....	121
Figura 4.36 Patrón de DRX de la zeolita (a) ITQ-34 y (b) B-ITQ-34 sintetizada. ....	122
Figura 4.37. Imágenes FESEM de los cristales de la zeolita B-ITQ-34.....	123
Figura 4.38. Espectros de <sup>13</sup> C RMN de (a) dihidróxido de propano-1,3-bis(trimetilfosfonio) en agua deuterada y (b) de la zeolita B-ITQ-34. ....	124
Figura 4.39. Análisis termogravimétrico de la zeolita B-ITQ-34. ....	125
Figura 4.40. Espectro de <sup>19</sup> F MAS-RMN de la zeolita B-ITQ-34. ....	126
Figura 4.41 Patrón de DRX de (a) zeolita B-ITQ-34 sintetizada y (b) zeolita B-ITQ-34 calcinada. ....	127
Figura 4.42 Espectro de <sup>31</sup> P MAS-RMN de la zeolita B-ITQ-34 calcinada. ....	128
Figura 4.43. Espectros de <sup>27</sup> Al MAS-RMN de las diferentes zeolitas obtenidas tras los tratamientos post-síntesis de intercambio y lavado de la Tabla 4.18.130	
Figura 4.44 Patrón de DRX de (a) zeolita B-ITQ-34 calcinada y (b) zeolita Al(B)-ITQ-34 resultante tras los procesos de intercambio y lavado.....	132
Figura 4.45 Espectros de (a) <sup>31</sup> P MAS-RMN y (b) <sup>27</sup> Al MAS-RMN de la zeolita Al(B)-ITQ-34 tras el proceso de intercambio de boro y germanio por aluminio. ....	133
Figura 4.46 Espectro de <sup>27</sup> Al MAS-RMN de la zeolita Al(B)-ITQ-34 tras ambos tratamientos post-síntesis.....	134
Figura 4.47. Isotermas de fisiorción por adsorción de nitrógeno de las zeolitas (a) Al-ITQ-34, zeolita sintetizada por adición directa de alúmina, y (b) Al(B)-ITQ-34, zeolita sintetizada a partir de la síntesis en su forma borosilicato y posterior aplicación de tratamientos post-síntesis. ....	136
Figura 4.48. Distribución del tamaño de poro de las zeolitas (a) Al-ITQ-34, zeolita sintetizada por adición directa de alúmina, y (b) Al(B)-ITQ-34, zeolita sintetizada a partir de la síntesis en su forma borosilicato y posterior aplicación de tratamientos post-síntesis. ....	137
Figura 4.49. Espectros de IR tras la desorción de piridina a 150, 250 y 350 °C de las zeolitas (a) Al-ITQ-34, zeolita sintetizada por adición directa de alúmina, y (b) Al(B)-ITQ-34, zeolita sintetizada a partir de la síntesis en su forma borosilicato y posterior aplicación de tratamientos post-síntesis. ....	138

Figura 4.50 Espectros de IR tras evacuar la muestra a 400 °C, tras desorber piridina en la zeolita a 150 °C y la resta entre ambas de las zeolitas (a) Al-ITQ-34, zeolita sintetizada por adición directa de alúmina, y (b) Al(B)-ITQ-34, zeolita sintetizada a partir de la síntesis en su forma borosilicato y posterior aplicación de tratamientos post-síntesis. .... 139

Figura 5.1. Representación de la molécula dihidróxido de hexametonio (HXM(OH)<sub>2</sub>). .... 148

Figura 5.2. Incorporación del compuesto orgánico HXM(OH)<sub>2</sub> en la red cristalina de la zeolita ITQ-24.<sup>[32]</sup>..... 149

Figura 5.3. Representación de la molécula dihidróxido de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno (MMB(OH)<sub>2</sub>). .... 149

Figura 5.4. Vista de la estructura zeolítica de la zeolita ITQ-24 a lo largo de los tres ejes cristalográficos. .... 150

Figura 5.5. Tamaño y apertura de poro de cada uno de los canales que forman la estructura zeolítica de la zeolita ITQ-24 (Å). .... 150

Figura 5.6. Intersección de los canales que forman la estructura zeolítica de la zeolita ITQ-24..... 151

Figura 5.7. Representación de la molécula dihidróxido de 4,8-(2-metil)etenobenzo[1,2-c:4,5-c']dipirrolío-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a decahidro. .... 153

Figura 5.8. Representación de la molécula trihidróxido de 1,3,5-tris(1,2-dimetilimidazolio) benceno. .... 154

Figura 5.9. Vista de la red cristalina de la zeolita ITQ-24 con el ADE localizado en la intersección de los sistemas de canales de 10 y 12 tetraedros a lo largo del eje cristalográfico (a) c y (b) b. Los átomos de oxígeno se han omitido. Los aniones fluoruro, representados en verde, ocupan el centro de las unidades D4R..... 154

Figura 5.10. Representación de la molécula dihidróxido de 1,1'-[1,4-fenilenobis 2 (metileno)]bis(1-metilpirrolidin-1-io)..... 155

Figura 5.11 Síntesis orgánica del bromuro de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno. .... 156

Figura 5.12. (a) Patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-24; (b), (c) y (d) Patrones de DRX obtenidos en el estudio de la Tabla 5.1 en presencia de aluminio con diferentes relaciones Si/Ge y H<sub>2</sub>O/Si. Las señales marcadas (\*) hacen referencia a las impurezas. .... 159

Figura 5.13. (a) Patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-24; Patrones de DRX obtenidos tras las síntesis realizadas con las condiciones de síntesis de (b) Exp. a, (c) Exp. b, (d) Exp.c y d y (e) Exp. f. Los picos marcados (*) hacen referencia a las impurezas detectadas.....	162
Figura 5.14 Espectros de $^{27}\text{Al}$ MAS-RMN de las diferentes zeolitas Al-ITQ-24 obtenidas en la Tabla 5.2 empleando diferentes relaciones Si/Al y diferentes fuentes de aluminio.....	162
Figura 5.15 DRX (a) característico de la zeolita ITQ-24, (b) de la zeolita Al-ITQ-24 sintetizada y (c) de la zeolita Al-ITQ-24 calcinada.....	164
Figura 5.16 Espectro de $^{27}\text{Al}$ MAS-RMN de la zeolita Al-ITQ-24 calcinada.....	164
Figura 5.17 DRX (a) característico de la zeolita ITQ-24, (b) de la zeolita B-ITQ-24 sintetizada y (c) de la zeolita B-ITQ-24 calcinada.....	166
Figura 5.18. Imágenes de FESEM de la zeolita B-ITQ-24.....	167
Figura 5.19. Espectros de $^{13}\text{C}$ RMN de (a) dihidróxido de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno ( $\text{MMB}(\text{OH})_2$ ) en agua deuterada y (b) de la zeolita B-ITQ-24. Las señales marcadas ( $\Delta$ ) y ( $\square$ ) hacen referencia a las señales correspondientes al ciclo aromáticos y a sus desdoblamientos.....	168
Figura 5.20. Análisis termogravimétrico de la zeolita B-ITQ-24.....	169
Figura 5.21. Espectros de $^{27}\text{Al}$ MAS-RMN de las diferentes zeolitas obtenidas tras los experimentos realizados en la Tabla 5.4.....	171
Figura 5.22 Patrón de DRX de (a) zeolita B-ITQ-24 calcinada y (b) zeolita Al(B)-ITQ-24 tras el tratamiento de post-síntesis realizado.....	172
Figura 5.23 Espectro de $^{27}\text{Al}$ MAS-RMN de la zeolita Al(B)-ITQ-24.....	173
Figura 5.24. Isotherma de fisorción por adsorción de $\text{N}_2$ de la zeolita Al(B)-ITQ-24.....	174
Figura 5.25. Distribución del tamaño de poro de la zeolita Al(B)-ITQ-24.....	175
Figura 5.26. Espectro de IR de la zeolita Al(B)-ITQ-24 tras la desorción de piridina a 150, 250 y 350 °C.....	176
Figura 5.27. Espectro de IR de la zeolita Al(B)-ITQ-24 tras evacuar la muestra a 400 °C, tras desorber piridina en la zeolita a 150 °C y la resta entre ambas. .	177
Figura 5.28. (a) Patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-24; Patrones de DRX obtenidos tras las síntesis realizadas con las condiciones de síntesis de (b) Exp. a, (c) Exp. b, (d) Exp.c y (e) Exp. d de la Tabla 5.8. Los picos marcados (*) hacen referencia a las impurezas detectadas.....	180

Figura 5.29. DRX (a) característico de la zeolita ITQ-24 y (b) de la zeolita Ti-ITQ-24 sintetizada.....	181
Figura 5.30. Imágenes FESEM de los cristales de la zeolita Ti-ITQ-24.....	182
Figura 5.31. Espectros de <sup>13</sup> C RMN de (a) dihidróxido de 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno (MMB(OH) <sub>2</sub> ) en agua deuterada y (b) de la zeolita Ti-ITQ-24.....	183
Figura 5.32. Análisis termogravimétrico de la zeolita Ti-ITQ-24.....	184
Figura 5.33. DRX de polvo de (a) la zeolita Ti-ITQ-24 sintetizada, (b) la zeolita Ti-ITQ-24 tras ser calcinada y (c) la zeolita Ti-ITQ-24 después de 7 días de su calcinación.....	185
Figura 5.34. Espectro UV-Visible por reflectancia difusa de la zeolita Ti-ITQ-24 calcinada.....	186
Figura 5.35. Isotherma de fisisorción por adsorción de N <sub>2</sub> de la zeolita TI-ITQ-24.....	187
Figura 5.36. Distribución del tamaño de poro de la zeolita Ti-ITQ-24.....	187
Figura 6.1. Estructura de los dos enantiómeros (L y D) de un aminoácido. Los centros quirales están marcados con asterisco (*). .....	194
Figura 6.2. Imagen especular de la estructura zeolítica STW.....	195
Figura 6.3. Canal característica en la dirección del eje cristalográfico c del (a) polimorfo A, (b) polimorfo B y (c) polimorfo C de la zeolita beta (*BEA). .....	195
Figura 6.4. Empleo de un ADE quiral para la síntesis de la estructura zeolítica quiral STW. <sup>[7]</sup> .....	196
Figura 6.5. Estructuras de las aminas cíclicas derivadas de la L-Valina, L-Leucina y L-Prolina. Los centros quirales están marcados con asterisco (*). En los aminoácidos de partida se muestran los grupos -R en azul.....	199
Figura 6.6. Estructura de las sales de amonio quirales derivadas de la L-Valina, L-Leucina y L-Prolina. Los centros quirales están marcados con asterisco (*). ..	200
Figura 6.7. Patrones de DRX obtenidos en la Tabla 6.1 empleando el ADE L-Prolina m-Met (a) con relaciones Si/Ge=5, H <sub>2</sub> O/Si=10 y F/Si =0 y comparado con el patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-15 y (b) con relaciones Si/Ge=5, H <sub>2</sub> O/Si=10 y F/Si =0.5 y comparado con el patrón de DRX característico del Poli-C. ....	203
Figura 6.8. Patrones de DRX obtenidos en la Tabla 6.2 empleando el ADE L-Prolina m-Et (a) con relaciones Si/Ge=5, H <sub>2</sub> O/Si=10 y F/Si =0 y comparado con el	

patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-15, (b) con relaciones Si/Ge=5, H <sub>2</sub> O/Si=10 y F/Si =0.5 y comparado con el patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-7 y (c) con relaciones Si/Al=33, H <sub>2</sub> O/Si=15 y K/Si =0.1 y comparado con el patrón de DRX característico de la zeolita ZSM-11.....	206
Figura 6.9. Vista de la estructura zeolítica UTL a lo largo del eje cristalográfico b y c.....	208
Figura 6.10. ADEs empleados en la síntesis de las zeolitas ITQ-15 (UTL) e IM-12 (UTL).....	208
Figura 6.11. Enantiómeros de las sales de amonio Prolina m-Met y Prolina m-Et. Los centros quirales están marcados con asterisco (*). ....	209
Figura 6.12. Patrones de DRX obtenidos empleando como ADE los enantiómeros (a) L-Prolina m-Met y (b) D-Prolina m-Met. Se muestran los resultados en presencia y en ausencia de siembra junto al patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-15.....	211
Figura 6.13. Patrones de DRX obtenidos empleando como ADE los enantiómeros (a) L-Prolina m-Et y (b) D-Prolina m-Et. Se muestran los resultados obtenidos en presencia y en ausencia de siembra junto al patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-15.....	211
Figura 6.14. Patrón de DRX de la zeolita ITQ-15 tomada como muestra patrón. El pico de referencia para el cálculo del porcentaje de cristalinidad está marcado en rojo.....	212
Figura 6.15. Espectros de <sup>13</sup> C MAS-RMN de las diferentes zeolitas ITQ-15 sintetizadas empleando los diferentes enantiómeros de las sales de amonio derivadas de la Prolina (espectros en verde) junto con el espectro de <sup>13</sup> C RMN del ADE empleado en cada caso disuelto en agua deuterada (espectros en rojo). ....	214
Figura 6.16. Análisis termogravimétrico de las diferentes zeolitas ITQ-15 sintetizadas empleando los diferentes enantiómeros de las sales de amonio derivadas de la Prolina.....	215
Figura 6.17. Isotermas de fisisorción por adsorción de nitrógeno de las diferentes zeolitas ITQ-15 sintetizadas empleando los diferentes enantiómeros de las sales de amonio derivadas de la Prolina.....	216
Figura 6.18. Patrones de DRX de las diferentes zeolitas ITQ-15 sintetizadas tras el proceso de síntesis hidrotermal (difractogramas en negro) y pasados 4 días del proceso de calcinación (difractogramas en rojo). ....	217

Figura 6.19. Patrones de DRX obtenidos de las cinéticas realizadas empleando como ADE (a) $^{13}\text{L}$ -Prolina m-Met + D-Prolina m-Met y (b) L-Prolina m-Met + $^{13}\text{D}$ -Prolina m-Met.....	222
Figura 6.20. Espectros de $^{13}\text{C}$ MAS-RMN de las cinéticas realizadas. Los espectros en rojo hacen referencia a las síntesis llevadas a cabo empleando $^{13}\text{L}$ -Prolina m-Met + D-Prolina m-Met y los espectros en verde cuando se ha utilizado L-Prolina m-Met + $^{13}\text{D}$ -Prolina m-Met.....	222
Figura 6.21. (a) Patrón de DRX característico de la zeolita ITQ-15; Patrones DRX obtenidos tras el tratamiento de intercambio de germanio por aluminio empleando una disolución acuosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ al (b) 2% en peso, (c) 5% en peso y (d) 8% en peso. ....	225
Figura 6.22. Espectros de $^{27}\text{Al}$ MAS-RMN correspondientes a la zeolita Al-ITQ-15 obtenida tras el tratamiento de intercambio de germanio por aluminio empleando una disolución acuosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ al (a) 2% en peso, (b) 5% en peso y (c) 8% en peso. ....	226
Figura 6.23. Imágenes FESEM de los cristales de la zeolita Al-ITQ-15. ....	228
Figura 6.24. Isotherma de fisisorción por adsorción de $\text{N}_2$ de la zeolita Al-ITQ-15. ....	229
Figura 6.25. Distribución del tamaño de poro de la zeolita Al-ITQ-15. ....	230
Figura 6.26. Espectros de IR de la zeolita Al-ITQ-15 sintetizada (a) en la región de las vibraciones características de la tensión C-C del anillo de piridina y (b) en la región de las vibraciones características de los grupos OH. ....	230
Figura 6.27. Patrón de DRX (a) característico de la zeolita ITQ-15 y (b) de la zeolita Ti-ITQ-15 sintetizada. ....	233
Figura 6.28. Imagen FESEM de los cristales de la zeolita Ti-ITQ-15.....	233
Figura 6.29. Espectros de $^{13}\text{C}$ MAS-RMN de zeolita Ti-ITQ-15 sintetizada (espectros en verde) junto con el espectro de $^{13}\text{C}$ RMN de la L-Prolina m-Et disuelto en agua deuterada (espectros en rojo).....	234
Figura 6.30. Análisis termogravimétrico de la zeolita Ti-ITQ-15. ....	235
Figura 6.31. Espectro UV-Visible por reflectancia difusa de la zeolita Ti-ITQ-15. ....	235
Figura 6.32. DRX de polvo de (a) la zeolita Ti-ITQ-15 sintetizada, (b) la zeolita Ti-ITQ-15 tras ser calcinada y (c) la zeolita Ti-ITQ-15 después de 4 días de su calcinación.....	236

## **ANEXO 2: TABLAS**

Tabla 1.1. Propiedades de las zeolitas en función de su composición química.	10
Tabla 1.2. Valores aproximados de la distancia de enlace T-O y de los ángulos de enlace Si-O-T para distintos heteroátomos. <sup>[133,134]</sup>	22
Tabla 1.3. Descripción general de los tratamientos post-síntesis más comunes.	28
Tabla 3.1. Variables y niveles seleccionados en el diseño factorial de experimentos empleando MMB como ADE.	56
Tabla 3.2. Variables y niveles seleccionados en el diseño factorial de experimentos empleando L-Prolina m-Met o L-Prolina m-Et como ADE.	56
Tabla 3.3. Variables y niveles seleccionados en el diseño factorial de experimentos empleando L-Valina m-Met o L-Leucina m-Met como ADE.	57
Tabla 3.4. Condiciones generales de adquisición de los espectros de MAS-RMN.	71
Tabla 4.1 Resumen de los experimentos llevados a cabo durante el estudio de las condiciones óptimas de cristalización de la zeolita B-ITQ-13. En mezcla de fases, la fase que aparece en primer lugar hace referencia a la fase mayoritaria.	86
Tabla 4.2. Análisis termogravimétrico, elemental y químico de la zeolita B-ITQ-13.	92
Tabla 4.3. Análisis químicos de la zeolita Al(B)-ITQ-13 tratadas con diferentes concentraciones de disolución acuosa de Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> y diferentes temperaturas.	94
Tabla 4.4. Análisis químico de la zeolita Al(B)-ITQ-13.	96
Tabla 4.5. Propiedades texturales de la zeolita Al(B)-ITQ-13.	98
Tabla 4.6. Propiedades ácidas de la zeolita Al(B)-ITQ-13.	99
Tabla 4.7. Análisis químico de la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada siguiendo el procedimiento de síntesis descrito por Corma et al. <sup>[29]</sup>	103
Tabla 4.8. Propiedades ácidas de la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada siguiendo el procedimiento de síntesis descrito por Corma et al. <sup>[29]</sup>	105
Tabla 4.9. Relaciones molares de las diferentes zeolitas Al-ITQ-13.	105
Tabla 4.10. Propiedades ácidas de las diferentes zeolitas Al-ITQ-13	106

Tabla 4.11. Resumen de los experimentos llevados a cabo durante el estudio de las condiciones de cristalización de la zeolita Al- ITQ-34 por síntesis directa, Al-ITQ-34.....	110
Tabla 4.12. Análisis termogravimétrico, elemental y químico de la zeolita Al-ITQ-34.....	113
Tabla 4.13. Análisis químico de la zeolita Al-ITQ-34 calcinada. ....	116
Tabla 4.14. Análisis químico de la zeolita Al-ITQ-34 tras el proceso de calcinación y lavado con una disolución acuosa de NH <sub>4</sub> Ac 3M.....	118
Tabla 4.15. Resumen de los experimentos llevados a cabo durante el estudio de las condiciones de cristalización de la zeolita B-ITQ-34 por síntesis directa...	121
Tabla 4.16. Análisis termogravimétrico, elemental y químico de la zeolita B-ITQ-34 tras la síntesis hidrotermal.....	125
Tabla 4.17. Análisis químico de la zeolita B-ITQ-34 tras el proceso de calcinación .....	127
Tabla 4.18. Tratamientos post-síntesis de intercambio de átomos de B por átomos de Al y eliminación de P llevados a cabo para la obtención de la zeolita Al(B)-ITQ-34 libre de P.....	129
Tabla 4.19 Tratamientos post-síntesis de eliminación de P e intercambio de átomos de B por átomos de Al llevados a cabo para la obtención de la zeolita Al(B)-ITQ-34 libre de P.....	129
Tabla 4.20. Análisis químico de la zeolita Al(B)-ITQ-34 tras el proceso post-síntesis de intercambio de átomos de boro y germanio por átomos de aluminio .....	132
Tabla 4.21. Análisis químico de la zeolita Al(B)-ITQ-34 tras ambos procesos post-síntesis.....	133
Tabla 4.22. Relaciones molares de las zeolitas Al-ITQ-34 y Al(B)-ITQ-34. ....	135
Tabla 4.23. Propiedades texturales de las zeolitas Al-ITQ-34 y Al(B)-ITQ-34. .	136
Tabla 4.24. Propiedades ácidas de la zeolita Al-ITQ-34.....	138
Tabla 4.25. Propiedades ácidas de la zeolita Al(B)-ITQ-34.....	139
Tabla 5.1. Diagrama de fases obtenido empleando MMB(OH) <sub>2</sub> como ADE....	158
Tabla 5.2. Resumen de los experimentos llevados a cabo durante el estudio de las condiciones de síntesis de la zeolita Al-ITQ-24.....	161

Tabla 5.3. Análisis termogravimétrico, elemental y químico de la zeolita B-ITQ-24.....	169
Tabla 5.4. Experimentos realizados de incorporación de aluminio en la zeolita B-ITQ-24 para obtener la zeolita Al(B)-ITQ-24.....	171
Tabla 5.5. Análisis químico de la zeolita Al(B)-ITQ-24.....	173
Tabla 5.6. Propiedades texturales de la zeolita Al(B)-ITQ-24. ....	175
Tabla 5.7. Propiedades ácidas de la zeolita Al(B)-ITQ-24.....	176
Tabla 5.8. Resumen de los experimentos llevados a cabo durante el estudio de las condiciones de síntesis de la zeolita Ti-ITQ-24.....	179
Tabla 5.9. Análisis termogravimétrico, elemental y químico de la zeolita Ti-ITQ-24.....	184
Tabla 5.10. Análisis químico de la zeolita Ti-ITQ-24 calcinada.....	185
Tabla 5.11. Propiedades texturales de la zeolitaTi-ITQ-24.....	187
Tabla 6.1. Diagrama de fases obtenido empleando L-Prolina m-Met como ADE. ....	202
Tabla 6.2. Diagrama de fases obtenido empleando L-Prolina m-Et como ADE. ....	205
Tabla 6.3. Resumen de los resultados mostrados en la Figura 6.12 y Figura 6.13. ....	212
Tabla 6.4. Caracterización de las diferentes zeolitas ITQ-15 sintetizadas empleando como ADEs diferentes sales de amonio cíclicas derivadas de la Prolina.....	213
Tabla 6.5. Resultados del análisis químico realizado a las zeolitas Al-ITQ-15 obtenidas tras el tratamiento de intercambio de germanio por aluminio empleando disoluciones acuosas de $Al(NO_3)_3$ a diferentes concentraciones.	226
Tabla 6.6. Propiedades texturales de la zeolita Al-ITQ-15 .....	229
Tabla 6.7. Propiedades ácidas de la zeolita Al-ITQ-15.....	230
Tabla 6.8. Análisis termogravimétrico, elemental y químico de la zeolita Ti-ITQ-15.....	234



# RESÚMENES

## RESUMEN

Las zeolitas son sólidos inorgánicos, microporosos y cristalinos compuestos por la unión de tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Ge, B, Al, Ti, \dots$ ). Estos tetraedros están unidos unos con otros por sus vértices, formando sistemas de canales y cavidades de dimensiones moleculares. Las propiedades de las zeolitas varían en función de la composición química de su estructura y de la topología y tamaño de sus canales. Por ello, el rango de aplicación de las zeolitas en la industria es muy amplio, presentando un especial interés en procesos de catálisis, adsorción y separación.

Existen zeolitas con estructuras interesantes para su aplicación como catalizadores en reacciones químicas de interés industrial, pero que, debido a la composición química de su estructura, presentan una baja estabilidad y/o una pequeña o nula cantidad de centros activos. Un ejemplo son las zeolitas ITQ-13 (ITH), ITQ-15 (UTL), ITQ-24 (IWR) e ITQ-34 (ITR). La presente tesis doctoral se ha centrado en la síntesis de dichas estructuras zeolíticas, realizando modificaciones en su composición química para su posterior aplicación como catalizadores.

Mediante la optimización de los procesos de síntesis hidrotermal y el desarrollo de diferentes tratamientos post-síntesis, se ha aumentado considerablemente la estabilidad de la estructura zeolítica y la fortaleza ácida de las zeolitas ITQ-13, ITQ-15, ITQ-24 e ITQ-34. Además, en las zeolitas ITQ-15 e ITQ-24 ha sido posible la incorporación de titanio en sus estructuras. Todos los procesos desarrollados evitan problemas presentes en los procesos de síntesis descritos en bibliografía para estas zeolitas, como problemas de obturación de los sistemas de canales o problemas de reproducibilidad.

Por otro lado, se ha estudiado la utilización de ADEs quirales para la síntesis de zeolitas con propiedades enantioselectivas, además de las descritas previamente, para su utilización en procesos de catálisis asimétrica.



## RESUM

Les zeolites són sòlids inorgànics, microporosos i cristal·lins compostos per la unió de tetraedres  $TO_4$  ( $T = Si, Ge, B, Al, Ti, \dots$ ). Aquests tetraedres estan units uns amb altres pels seus vèrtexs, formant sistemes de canals i cavitats de dimensions moleculars. Les propietats de les zeolites varien en funció de la composició química de la seua estructura i de la topologia i dimensions dels seus canals. Per això, el rang d'aplicació de les zeolites en la indústria és molt ampli, presentant un especial interès en processos de catàlisi, adsorció i separació.

Hi ha zeolites amb estructures interessants per a la seua aplicació com a catalitzadors en reaccions químiques d'interès industrial, però que presenten una baixa estabilitat i/o una xicoteta o nul·la quantitat de centres actius a causa de la composició de la seua estructura. Un exemple són les zeolites ITQ-13 (ITH), ITQ-15 (UTL), ITQ-24 (IWR) i ITQ-34 (ITR). La present tesi doctoral, s'ha centrat en la síntesi de les dites estructures zeolítiques amb modificacions en la seua composició química per a un posterior ús com catalitzadors.

Per mitjà de l'optimització dels processos de síntesi hidrotermal i el desenvolupament de diferents tractaments post-síntesi, s'ha augmentat considerablement l'estabilitat de l'estructura zeolítica i la fortalesa àcida de les zeolites ITQ-13, ITQ-15, ITQ-24 i ITQ-34. A més, en les zeolites ITQ-15 i ITQ-24 ha sigut possible la incorporació de titani en les seues estructures. Tots els processos desenvolupats eviten problemes presents en els processos de síntesi descrits en bibliografia per a aquestes zeolites, com a problemes d'obturació dels sistemes de canals o problemes de reproductibilitat.

D'altra banda, s'ha estudiat la utilització d'ADEs quirals per a la síntesi de zeolites amb propietats enantioselectives, a més de les descrites prèviament, per a la seua utilització en processos de catàlisi asimètrica.



**ABSTRACT**

Zeolites are inorganic, microporous and crystalline materials formed by linking together tetrahedrons  $TO_4$  ( $T = Si, Ge, B, Al, Ti, \dots$ ). These tetrahedrons are connected with each other by their vertexes forming channels systems and cavities of molecular dimensions. Zeolite properties vary depending on the chemical composition of its framework and the topology and size of its channels. Because of that, zeolites have a wide field of industrial applications, notably in catalytic, adsorption and separation processes.

There are zeolites with interesting structures to its application as catalysts in chemical reactions of industrial relevance, but its chemical composition gives rise to a material with low stability and/or small or zero amount of acid centers. An example are the zeolites ITQ-13 (ITH), ITQ-15 (UTL), ITQ-24 (IWR) and ITQ-34 (ITR). Taking account the good possibilities of these zeolites as catalyst, this thesis is focused on their synthesis with chemical composition modifications.

The zeolitic framework stability and the acidic strength in zeolites ITQ-13, ITQ-15, ITQ-24 and ITQ-34 have been significantly enhanced. That has been possible by the optimization of the hydrothermal synthesis processes and the development of different post-synthesis treatments. In addition, titanium has been incorporated to the framework structures of ITQ-15 and ITQ-24 zeolites. All the developed processes avoid the problems present in the synthesis processes described in the literature for these zeolites, such as the partial blockage of the channel system or reproducibility problems.

Furthermore, chiral organic compounds are studied as SDA in the synthesis of zeolites with enantioselective properties, with the objective to their use in asymmetric catalysis processes.

