



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

Universitat Politècnica de València  
Instituto de Tecnología Química

# **Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de aluminofosfatos y silicoaluminofosfatos zeolíticos obtenidos empleando nuevos agentes directores de estructura**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

**Nuria González Camuñas**

Dirigida por:

**Prof. Fernando Rey García**

**Dr. Ángel Cantín Sanz**

Valencia, Marzo de 2022



# Índice

<b>Abreviaturas.....</b>	<b>9</b>
<b>Resumen.....</b>	<b>17</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>19</b>
<b>Resum.....</b>	<b>21</b>
<b>Capítulo 1. Introducción.....</b>	<b>23</b>
1.1. Materiales Zeolíticos .....	25
1.1.1. Zeolitas .....	25
1.1.2. Zeotipos.....	30
1.2. Síntesis de materiales zeolíticos.....	38
1.2.1. Síntesis hidrotermal.....	38
1.2.2. Variables en la síntesis de aluminofosfatos.....	42
1.3. Propiedades de aluminofosfatos y derivados .....	47
1.4. Principales aplicaciones de aluminofosfatos y derivados.....	51
1.5. Referencias Bibliográficas.....	54
<b>Capítulo 2. Objetivos .....</b>	<b>67</b>
<b>Capítulo 3. Procedimiento Experimental.....</b>	<b>71</b>
3.1. Síntesis de Agentes Directores de Estructura Orgánicos.....	73
3.1.1. Reactivos empleados .....	75
3.1.2. Síntesis de <i>N,N'</i> -dietilbiciclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3:5,6 dipirrolidina (DEBOP).....	77

3.1.3. Síntesis de Ioduro de 1,1,1',1'-tetrametil-3,3'-Bipirrolidinio (TMBPirro) .....	79
3.1.4. Síntesis de Ioduro de 1,1,1',1'-tetrametil-4,4'-Bipiperidinio (TMBPipe).....	82
3.1.5. Síntesis de Ioduro de 2,2-dimetil-5-(trimetilamonio) octahidrociclopenta[c]pirrol-2-io (DMTMAOP) .....	84
3.1.6. Síntesis de Ioduro de decahidro-2,2',5-tetrametilciclohexa [1,2-c:5,6-c']bipirrolidinio (DTMHBP) .....	87
3.1.7. Síntesis de Ioduro de 1,4-bipirrolidon-1-il-ciclohexano (BPH) .	89
3.1.8. Síntesis de Ioduro de <i>N,N,N</i> -trimetil-2-adamantamonio (2-TMAda).....	91
3.1.9. Síntesis de Ioduro de <i>N</i> -Metil- <i>N</i> -pirrolidinil-2-adamantamonio (MP-2-TMAda) .....	93
3.1.10. Síntesis de Ioduro de <i>N</i> -etil-(2-adamantil)- <i>N</i> -metilpirrolidinio (EAMP) .....	95
3.2. Síntesis de Materiales Microporosos .....	98
3.2.1. Reactivos empleados .....	98
3.2.2. Procedimiento Experimental .....	99
3.2.3. Tratamientos post-síntesis .....	104
3.3. Técnicas de Caracterización .....	107
3.3.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	107
3.3.2. Análisis Elemental (AE).....	109
3.3.3. Análisis químico por espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) .....	110

3.3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	111
3.3.5. Propiedades Texturales: adsorción de N <sub>2</sub> .....	112
3.3.6. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) ....	115
3.3.7. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) .....	120
3.3.8. Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ).....	121
3.3.9. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier usando CO como molécula sonda (FTIR-CO).....	122
3.4. Ensayos Catalíticos.....	124
3.4.1. Reacción de transposición de Beckmann.....	124
3.4.2. Reacción de metanol a olefinas (MTO).....	125
3.5. Referencias Bibliográficas.....	127
<b>Capítulo 4. Aluminofosfatos STA-1.....</b>	<b>131</b>
4.1. Introducción .....	133
4.2. Descripción de la estructura SAO .....	135
4.3. Estudio de las condiciones de síntesis .....	138
4.4. Caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados.....	139
4.5. Caracterización estructural mediante RMN-MAS de las muestras SAO .....	150
4.6. Estudio mediante RMN-MAS de las muestras SAO calcinadas....	159
4.7. Cálculos teóricos DFT en la zeolita STA-1 .....	164

4.8. Estudios de acidez en los materiales SAPO-SAO cal y GeAPO-SAO cal .....	170
4.9. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales SAO en la reacción de Beckmann.....	175
4.10. Conclusiones .....	183
4.11. Referencias .....	185
<b>Capítulo 5. Empleo de mezclas orgánicas en la síntesis de zeolitas de la familia ABC-6 .....</b>	<b>191</b>
5.1. Introducción .....	193
5.2. Descripción de familias ABC-6.....	195
5.3. Síntesis de silicoaluminofosfatos con estructura ERI .....	197
5.3.1. Caracterización fisicoquímica de los materiales ERI .....	199
5.3.2. Caracterización estructural mediante RMN-MAS .....	213
5.4. Síntesis de silicoaluminofosfatos con estructura CHA .....	217
5.4.1. Caracterización fisicoquímica de los materiales CHA .....	219
5.4.2. Caracterización estructural mediante RMN-MAS .....	230
5.5. Conclusiones .....	232
5.6. Referencias .....	234
<b>Capítulo 6. Síntesis y actividad catalítica del catalizador SAPO-34 (CHA) conteniendo P extra-reticular .....</b>	<b>239</b>
6.1. Introducción .....	241
6.2. Descripción de la estructura tipo CHA .....	243

6.3. Estudio de las condiciones de síntesis .....	244
6.4. Caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados.....	245
6.5. Estudio del orden local por RMN de las muestras P-CHA y REF .	259
6.6. Estudio mediante RMN-MAS de las muestras sometidas a tratamientos térmicos.....	263
6.7. Estudios de acidez .....	270
6.8. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales en el proceso MTO.....	274
6.9. Estudio de la estabilidad hidrotermal .....	277
6.10. Conclusiones .....	289
6.11. Referencias .....	291
<b>Capítulo 7. General Conclusions.....</b>	<b>297</b>
<b>Índice de Figuras.....</b>	<b>305</b>
<b>Índice de Tablas.....</b>	<b>315</b>



# ABREVIATURAS

---

---



<b><math>^{13}\text{C}</math> RMN</b>	Resonancia magnética nuclear de carbono
<b><math>^1\text{H}</math> RMN</b>	Resonancia magnética nuclear de protón
<b>2-TMAd</b>	<i>N,N,N</i> -trimetil-2-adamantamio
<b>AcOEt</b>	Acetato de etilo
<b>ADEO</b>	Agente director de estructura orgánico
<b>AE</b>	Análisis elemental
<b>AIPOs</b>	Aluminofosfatos
<b>AIPO-SAO</b>	Aluminofosfato puro con estructura SAO
<b>B<sub>0</sub></b>	Campo magnético externo
<b>BET</b>	Método de Bunauer-Emmett-Teller para determinar el área y la superficie específica de un sólido.
<b>BPH</b>	Ioduro de 1,4-bipirrolidon-1-il-ciclohexano
<b>c.u.</b>	Celda unidad
<b>cal</b>	Calcinada
<b>CBU</b>	<i>Composite building units</i>
<b>CHA 1</b>	Silicoaluminofosfato con estructura chabacita
<b>C<sub>Q</sub></b>	Constante de acoplamiento cuadrupolar
<b>Cyclam</b>	Tetraazaciclotetradecano
<b>D6R</b>	Anillos de seis miembros
<b>dd</b>	Doblete de dobletes
<b>DEBOP</b>	<i>N,N'</i> -dietilbicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3:5,6 dipirrolidina
<b>DFT</b>	<i>Density functional theory</i>
<b>δ<sub>iso</sub></b>	Desplazamiento químico isotrópico promedio
<b>DMTAMAOP</b>	Ioduro de 2,2-dimetil-5-(trimetilamonio)octahidrociclopenta[c]pirrol-2-io
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido
<b>DTG</b>	Termogravimetría diferencial
<b>DTMHBP</b>	Ioduro de decahidro-2,2',5-tetrametilciclohexa [1,2-c:5,6-c']bipirrolidinio
<b>EAMP</b>	Ioduro de <i>N</i> -etil-(2-adamantil)- <i>N</i> -metilpirrolidinio

<b>EDC-HCl</b>	Hidrocloreuro de <i>N</i> -etil- <i>N'</i> -(3-dimetilaminopropil) carbodiimida
<b>EDS</b>	Detector de energía dispersiva de rayos X
<b>ERI 1</b>	Silicoaluminofosfato con estructura erionita
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>exp</b>	Experimental
<b>FCC</b>	Craqueo catalítico en lecho fluidizado
<b>FESEM</b>	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
<b>FID</b>	Detector de ionización de llama
<b>FTIR-CO</b>	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier usando CO como molécula sonda
<b>GC-MS</b>	Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas
<b>GeAPO</b>	Germanoaluminofosfato
<b>HETCOR</b>	Experimento de RMN de correlación heteronuclear
<b>Hidrog</b>	Hidrogenada
<b>HP</b>	Mecanismo <i>hydrocarbon pool</i>
<b>I</b>	Número cuántico de espín
<b>ICP-AES</b>	Análisis químico por espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo
<b>IR</b>	Espectroscopía infrarroja
<b>IUPAC</b>	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<b>IZA</b>	<i>International Zeolite Association</i>
<b>m</b>	Multiplete
<b>m.cat</b>	Masa catalizador
<b>M.m.</b>	Masa molecular
<b>MeAPOs</b>	Metaloaluminofosfatos
<b>MeAPSOs</b>	Metaloaluminofosfatos que incluyen silicio en su red cristalina
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>MgAPO</b>	Magnesio-aluminofosfato
<b>MP-2-TMAda</b>	Ioduro de <i>N</i> -Metil- <i>N</i> -pirrolidinil-2-adamantamonio

---

<b>MTO</b>	Reacción de metanol a olefinas
$\eta_Q$	Parámetro de asimetría cuadrupolar
<b>PBU</b>	<i>Primary building units</i>
<b>P-CHA</b>	Silicoaluminofosfato con estructura chabacita sintetizado con un ADEO fosforado y nitrogenado
<b>[P(Et)<sub>4</sub>]Br</b>	Bromuro de tetraetilfosfonio
<b>ppb</b>	Partes por billón
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>P<sub>Q</sub></b>	Productos cuadrupolares
<b>q</b>	Cuadruplete
<b>REF</b>	Silicoaluminofosfato con estructura chabacita sintetizado con ADEO de tipo amonio
<b>RMN</b>	Resonancia magnética nuclear
<b>RMN CP-MAS</b>	Espectros de RMN de polarización cruzada
<b>RMN MQ-INEPT</b>	Experimento de RMN de correlación de múltiple-quantum acoplado a un experimento de mejora de la sensibilidad nuclear por transferencia de polarización
<b>RMN MQ-MAS</b>	Experimento de RMN de correlación homonuclear de múltiple-quantum
<b>RMN-HMQC</b>	Experimento de RMN de correlación múltiple-quantum heteronuclear por acoplamiento directo
<b>RMN-MAS</b>	Resonancia magnética nuclear con giro al ángulo mágico
<b>s</b>	Singlete
<b>sa</b>	Singlete ancho
<b>SAPOs</b>	Silicoaluminofosfatos
<b>S<sub>BET</sub></b>	Superficie específica
<b>SBU</b>	<i>Secondary building units</i>
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>STA-1</b>	Primer material sintetizado con estructura SAO

<b>stm</b>	<i>Steaming</i>
<b>t</b>	Triplete
<b>TBAOH</b>	Hidróxido de tetrabutilamonio
<b>TCD</b>	Detector de conductividad térmica
<b>TEAOH</b>	Hidróxido de tetraetilamonio
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>TMA</b>	Tetrametilamonio
<b>TMAda</b>	<i>N,N,N</i> -trimetil-1-adamantamonio
<b>TMAOH</b>	Hidróxido de tetrametilamonio
<b>TMBPipe</b>	Ioduro de 1,1,1',1'-tetrametil-4,4'-Bipiperidinio
<b>TMBPirro</b>	Ioduro de 1,1,1',1'-tetrametil-3,3'-Bipirrolidinio
<b>TPAOH</b>	Hidróxido de tetrapropilamonio
<b>TPD-NH<sub>3</sub></b>	Desorción de amoníaco a temperatura programada
<b>TrMA</b>	Trimetilamina
<b>WHSV</b>	Velocidad espacial másica
<b>Z</b>	Número atómico
<b>ZnAPO</b>	Zinc-aluminofosfato
<b><math>\Delta E</math></b>	Diferencia de energía entre ambos niveles
<b><math>\mu_n</math></b>	Momentos magnéticos de los átomos

# RESÚMENES

---

---



## Resumen

Las zeolitas tradicionalmente se han considerado silicoaluminatos microporosos formados por tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ) conectados entre sí, compartiendo átomos de oxígeno dando lugar a canales y cavidades de dimensiones moleculares. Debido al potencial que presentan como catalizadores en aplicaciones relevantes en la industria química y más recientemente en la industria medioambiental, ha habido un creciente interés en la síntesis de nuevos materiales zeolíticos. La incorporación de elementos diferentes al silicio y aluminio en su estructura (P, Ge, Fe, Ti, B etc.) ha dado lugar a la aparición de nuevos tamices moleculares zeolíticos, entre los que destacan los aluminofosfatos (AIPOs), siendo la primera familia de tamices moleculares con composiciones en las que no participa el silicio. El elevado número de nuevas estructuras de aluminofosfatos sintetizados, con tamaños de poro de hasta 13 Å, así como la facilidad con que el aluminio y el fósforo pueden ser sustituidos por otros elementos químicos, ha despertado un gran interés en estos materiales, al abrir un amplio rango de aplicaciones, especialmente en procesos de adsorción y catálisis.

La presente tesis doctoral se centra en la síntesis de nuevos aluminofosfatos, empleando nuevas moléculas orgánicas como agentes directores de estructura, para su posterior aplicación como catalizadores en reacciones químicas de interés.

En el Capítulo 1, se presenta una introducción general sobre las zeolitas y más concretamente los aluminofosfatos, su síntesis, propiedades y aplicaciones. En el Capítulo 2, se presentan los objetivos generales de este trabajo. En el Capítulo 3, se muestra la síntesis de los diferentes agentes directores de estructura orgánicos, así como de los principales materiales

sintetizados, junto con los equipos de caracterización y procedimientos catalíticos utilizados.

El Capítulo 4, se centra en la síntesis del primer aluminofosfato con estructura SAO (AIPO-SAO) y sus derivados incorporando silicio (SAPO-SAO) y germanio (GeAPO-SAO), siendo éste último, el primer germanoaluminofosfato tridimensional de poro grande descrito hasta la actualidad. La actividad catalítica de los catalizadores preparados es evaluada en la reacción de transposición de Beckmann y comparada con el material SAPO-37 (FAU).

En el Capítulo 5, se estudian mediante síntesis de *co-template* los silicoaluminofosfatos erionita (ERI) y chabacita (CHA), ambos pertenecientes a la familia ABC-6, preparados a partir de dos nuevas familias de agentes directores de estructura orgánicos.

En el Capítulo 6, se propone una nueva ruta de síntesis basada en la síntesis de *co-template* anterior, para la preparación del silicoaluminofosfato SAPO-34 empleando una mezcla de agentes directores de estructura orgánicos de tipo amina y tetraalquilfosfonio, estudiándose la naturaleza de las especies de fósforo localizadas en las cavidades de la estructura chabacita. Finalmente, se han evaluado las propiedades catalíticas del catalizador activado en distintas condiciones en el proceso de metanol a olefinas comparándolas con un material SAPO-34 sintetizado únicamente mediante un agente director de estructura orgánico nitrogenado. Por otra parte, se ha estudiado la estabilidad de todos los catalizadores en presencia de vapor de agua (100% *steaming*) a elevada temperatura.

## Abstract

Zeolites have traditionally been considered as microporous silicoaluminates formed by  $\text{TO}_4$  (T= Si, Al) tetrahedras connected, sharing oxygen atoms, giving rise to channels and cavities of molecular dimensions. Due to their potential as catalysts in relevant applications in the chemical industry, and more recently in the environmental industry, there has been a growing interest in the synthesis of new zeolitic. The incorporation of elements other than silicon and aluminum in their structure (P, Ge, Fe, Ti, B, etc) has led to appearance of new zeolitic molecular sieves, among which the aluminophosphates (AIPOs) stand out, being the first family of molecular sieves with compositions in which silicon does not participate. The high number of new structures of synthesized AIPOs, with pore sizes up to 13 Å, along with the ease in which the aluminum and phosphorus can be substituted by other chemical elements, has awakened a great interest in these materials, opening a wide range of applications, especially in adsorption and catalysis processes.

This doctoral thesis focuses on the synthesis of new aluminophosphates, using new organic molecules as structure directing agents, for their further application as catalysts in chemical reactions of interest.

In Chapter 1, a general introduction about zeolites and, more specifically, aluminophosphates, as well as their synthesis, properties and applications are presented. In Chapter 2, the general objectives of this work are presented. In Chapter 3, the synthesis of the different organic structure agents is shown. Furthermore, the main materials synthesized, together with the characterization equipment and catalytic procedures used are also displayed.

Chapter 4 focuses on the synthesis of the first aluminophosphate with SAO structure (AIPO-SAO) and its derivatives incorporating silicon (SAPO-SAO) and germanium (GeAPO-SAO), being the latter the first three-dimensional large

pore germaniumaluminophosphate reported until now. The catalytic activity of the prepared catalysts is evaluated in the Beckmann transposition reaction and compared with the SAPO-37 (FAU) material.

In Chapter 5, erionite (ERI) and chabazite (CHA) silicoaluminophosphates, both belonging to the ABC-6 family, prepared from two new families of organic structure directing agents, are studied by co-template synthesis.

In Chapter 6, a new synthesis route based on the previous co-template synthesis is proposed for the preparation of the silicoaluminophosphate SAPO-34 using a mixture of organic structure directing agents of amine and tetraalkylphosphonium type, studying the nature of the phosphorus species located of the cavities chabazite structure. Finally, the catalytic properties of the catalysts activated under different conditions have been evaluated in the methanol process, comparing them with a SAPO-34 material synthesized only using a nitrogenous organic structure directing agent. On the other hand, the stability of all catalysts in the presence of water steam (100% steaming) at elevated temperatures has been studied.

## Resum

Les zeolites tradicionalment s'han considerat silicoaluminats microporosos formats per tetraedres  $TO_4$  ( $T=Si, Al$ ) connectats entre sí, compartint àtoms d'oxigen donant lloc a Canals i cavitats de dimensions moleculars. Degut al potencial que presenten com a catalitzadors en aplicacions rellevants en la indústria química i més recentment en la indústria mediambiental, hi ha hagut un creixent interès en la síntesis de nous materials zeolífics. La incorporació d'elements diferents al silici i alumini en la seua estructura (P, Ge, Fe, Ti, B etc.) ha donat lloc a l'aparició de nous tamisos moleculars zeolífics, entre els que destaquen els aluminofosfats (AIPOs), siguent la primera família de tamisos moleculars amb composicions en les que no participa el silici. L'elevat nombre de noves estructures d'aluminofosfats sintetitzats, amb tamany de porus de fins a 13 Å, així com la facilitat amb que l'alumini i el fòsfor puguen ser substituïts per altres elements químics, ha despertat un gran interès en estos materials, a l'obrir un ampli rang d'aplicacions, especialment en processos d'adsorció i catàlisi.

La present tesi doctoral es centra en la síntesi de nous aluminofosfats, emprant noves molècules orgàniques com agents directors d'estructura, per a la seua posterior aplicació com a catalitzadors en reaccions químiques d'interès.

Al Capítol 1, es presenta una introducció general sobre les zeolites i més concretament els aluminofosfats, la seua síntesi, propietats i aplicacions. Al Capítol 2, es presenten els objectius generals d'este treball. Al Capítol 3, es mostra la síntesis dels diferents agents directors d'estructura orgànics, així com dels principals materials sintetitzats, junt amb els equips de caracterització i procediments catalítics utilitzats.

El Capítol 4, es centra en la síntesi del primer aluminofosfat amb estructura SAO (AIPO-SAO) i els seus derivats incorporant silici (SAPO-SAO) i

germani (GeAPO-SAO), siguent este últim, el primer germanoaluminofosfat tridimensional de porus gran descrit fins l'actualitat. L'activitat catalítica dels catalitzadors preparats és avaluada en la reacció de transposició de Beckmann i comparada amb el material SAPO-37 (FAU).

Al Capítol 5, s'estudien mitjançant síntesi de co-template els silicoaluminofosfats eritonita (ERI) i chabazita (CHA), ambdós pertanyents a la família ABC-6, preparats a partir de dos noves famílies d'agents directors d'estructura orgànics.

Al Capítol 6, es proposa una nova ruta sintètica basada en la síntesi de co-template anterior, per a la preparació del silicoaluminofosfat SAPO-34 emprant una mescla d'agents directors d'estructura orgànics de tipus amina i tetraalquilfosfoni, estudiant-se la natura de les espècies de fòsfor localitzades en les cavitats de l'estructura chabazita. Finalment, s'han avaluat les propietats catalítiques del catalitzador activat en diverses condicions en el procés de metanol a olefines comparant-les amb un material SAPO-34 sintetitzat únicament mitjançant un agent director d'estructura orgànic nitrogenat. Per altra banda, s'ha estudiat l'estabilitat de tots els catalitzadors en presència de vapor d'aigua (100% steaming) a elevada temperatura.

# Capítulo 1

---

## INTRODUCCIÓN



## 1.1. Materiales Zeolíticos

### 1.1.1. Zeolitas

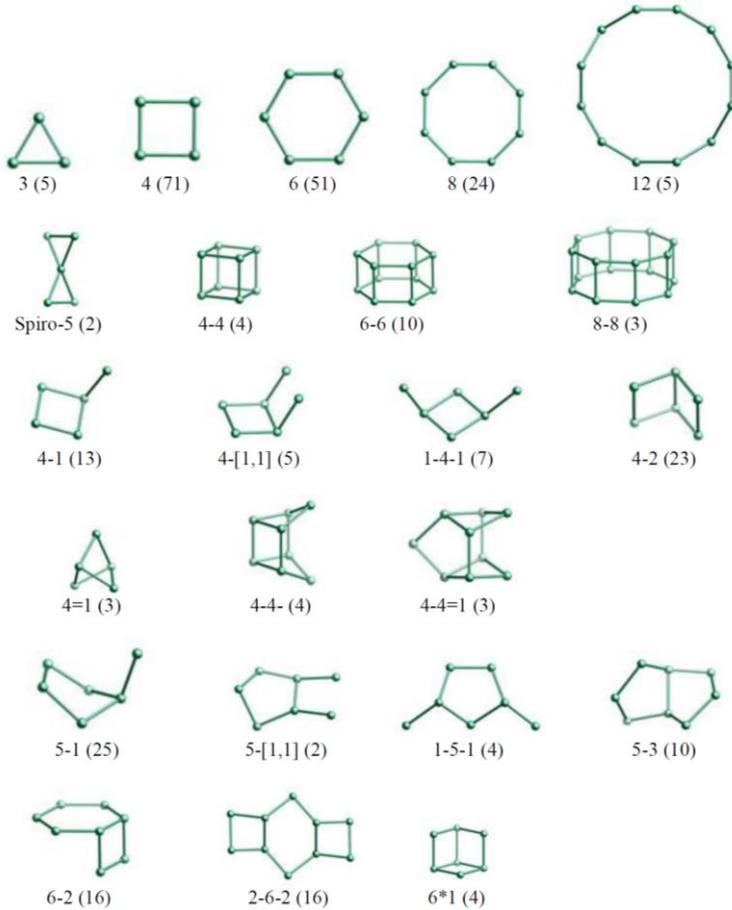
El término «zeolita» fue propuesto por primera vez por el químico y mineralogo sueco Axel Fredrick Cronstedt en un artículo publicado en 1756 en la revista científica *Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingen Stockholm n°17 12-123*. En esta publicación Cronstedt describió el descubrimiento de un nuevo tipo de mineral, procedente de la mina de cobre sueca de Tornea, que desprendía agua al ser calentado a la llama y que volvía a hidratarse de nuevo al ser enfriado; de modo que podía someterse a sucesivos ciclos de hidratación/deshidratación sin observarse alteración alguna del material. Así, etimológicamente el término zeolita deriva de las palabras griegas *zeos*, que significa hervir, y *lithos*, que significa piedra, es decir «piedra que hierve» [1].

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos presentes en la naturaleza, pertenecientes a la familia de los tectosilicatos [2], constituidos por una red tridimensional de tetraedros  $TO_4$  (donde T puede ser un átomo de Si o de Al) interconectados entre sí a través de los átomos de oxígeno de los vértices del tetraedro, dando lugar a la formación de canales y cavidades de dimensiones y geometrías características, que son del orden de las dimensiones moleculares. Desde un punto de vista clásico, las zeolitas se consideran estructuras silíceas en las cuales se ha producido una sustitución isomórfica de ciertos átomos de silicio por otros átomos de aluminio. Esta sustitución ( $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ ) da lugar a un exceso de carga negativa que es compensada por la presencia de cationes en posiciones extra-reticulares o extra-red. Por tanto, la fórmula empírica de las zeolitas es:



En la naturaleza,  $M^{n+}$  se corresponde con un catión alcalino o alcalino-térreo que compensa la carga negativa generada por la incorporación de átomos de aluminio en la estructura cristalina, y  $z$  representa las moléculas de agua ocluidas en el interior de la estructura zeolítica. Sin embargo, en zeolitas sintéticas  $M^{n+}$  puede corresponder a cationes inorgánicos y muy frecuentemente a cationes orgánicos. La regla de Lowenstein [3] establece que no pueden existir enlaces Al-O-Al mientras que si existen uniones Si-O-Si; es decir los aluminios deben estar unidos a átomos de silicio a través de oxígenos puente (Si-O-Al-O-Si) para evitar la interacción repulsiva entre los tetraedros  $AlO_4^-$  contiguos y por tanto la relación Si/Al ha de estar comprendida entre uno e infinito.

La *International Zeolite Association* (IZA) es la encargada de reconocer y asignar un código identificativo de tres letras para cada una de las diferentes estructuras zeolíticas conocidas [4]. En la actualidad se han descrito un total de 256 estructuras zeolíticas diferentes en función de cómo se organizan los tetraedros  $TO_4$  y la estructura tridimensional resultante. Las estructuras zeolíticas conocidas se pueden describir a partir de unidades de construcción primarias o *primary building units* (PBUs) que contienen hasta 16 tetraedros,  $TO_4$ . Estas PBUs se agrupan formando las denominadas unidades de construcción secundarias o *secondary building units* (SBUs) (ver **Figura 1.1.**) cuyo ensamblaje permite la formación de todas las estructuras conocidas.



**Figura 1.1. Unidades de construcción secundarias (SBUs) de las zeolitas.**

Por otra parte, existen otras unidades de construcción más complejas denominadas CBU (*composite building units*) que se repiten en las diferentes zeolitas y permiten establecer similitudes entre las diferentes estructuras. En la **Figura 1.2.** se muestran las distintas CBU existentes con su código de tres letras asignado en función de la primera estructura zeolítica descrita [5,6].

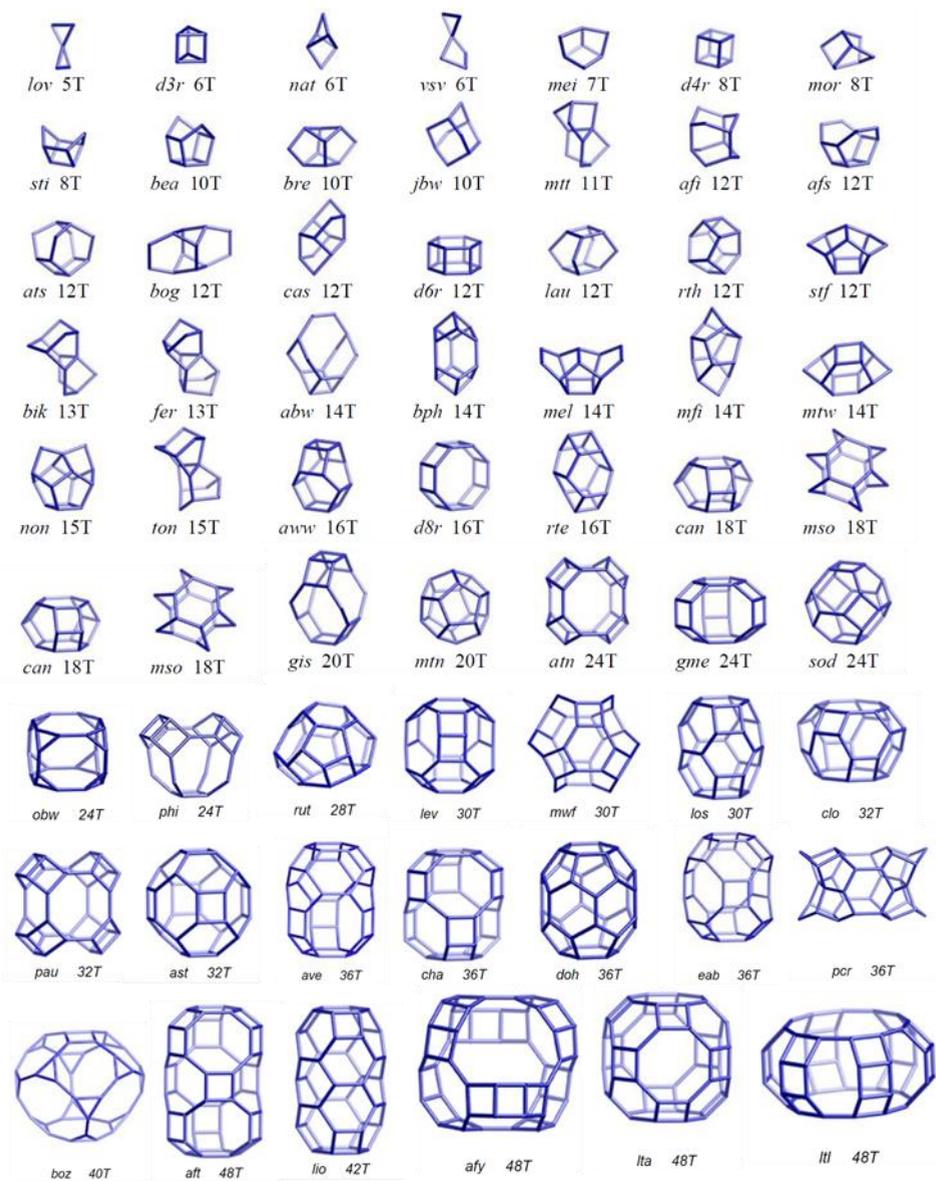


Figura 1.2. Unidades de construcción compuestas (CBUs).

Las zeolitas generalmente se clasifican según su tamaño de poro, o la dimensionalidad y disposición de sus canales. Esta clasificación resulta interesante ya que muchas de sus aplicaciones dependen de la estructura porosa de los materiales zeolíticos, al afectar directamente a su capacidad como tamiz molecular, permitiendo seleccionar las moléculas que pueden acceder y difundir al interior del sistema poroso por su forma y tamaño. El diámetro de apertura de los canales de la estructura viene determinado por el número de tetraedros que componen el anillo que da acceso a los canales o cavidades (**Figura 1.3.**), clasificándose de este modo las zeolitas según el tamaño de poro en:

- *Zeolitas de poro pequeño*, formadas por anillos de hasta ocho miembros. Poseen un diámetro de poro de  $\sim 3.5 - 4 \text{ \AA}$ . Un ejemplo sería la zeolita A (LTA) [7].
- *Zeolitas de poro medio*, formadas por anillos de nueve a once miembros. Poseen un diámetro de poro aproximado de  $\sim 5.5 \text{ \AA}$ . Un ejemplo sería la zeolita ZSM-5 (MFI) [8].
- *Zeolitas de tamaño de poro grande*, formadas por anillos de doce miembros. Poseen un diámetro de poro aproximado de  $\sim 6.5 \text{ \AA}$ . Un ejemplo sería la zeolita beta (BEA) [9].
- *Zeolitas de poro extra-grande*, formadas por anillos de más de doce miembros. Poseen un diámetro de poro superior a  $7 \text{ \AA}$ . Un ejemplo sería la zeolita UTD-1 (DON) [10].

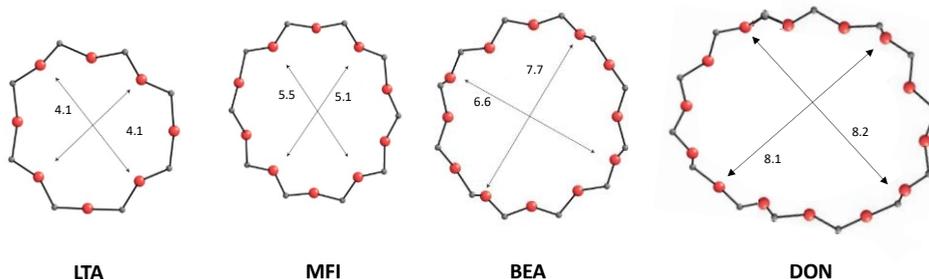


Figura 1.3. Diámetro de poro de las zeolitas con estructura LTA, MFI, BEA y DON.

Las zeolitas también pueden clasificarse en función de la direccionalidad espacial y conectividad de sus canales, dando lugar a:

- *Zeolitas monodireccionales*, cuando la zeolita presenta un único sistema de canales, como la zeolita ZSM-12 (MTW) [11].
- *Zeolitas bidireccionales*, formadas por dos sistemas de canales que se cruzan orientados en diferentes direcciones, como la zeolita mordenita (MOR) [12].
- *Zeolitas tridireccionales*, la zeolita presenta tres sistemas de canales distintos, como la zeolita Y (FAU) [13].

### 1.1.2. Zeotipos

Como se ha descrito previamente, el término zeolitas se emplea para los materiales que están compuestos fundamentalmente por átomos de silicio y aluminio en coordinación tetraédrica interconectados por átomos de oxígeno. Sin embargo, tanto el silicio como el aluminio pueden ser sustituidos por muchos otros elementos de la tabla periódica, susceptibles de formar redes tetraédricas

ordenadas de óxidos. La introducción de estos elementos permite no sólo la aparición de nuevas estructuras, si no también su empleo en nuevas aplicaciones, tales como catálisis redox, ácida, bifuncional, etc.

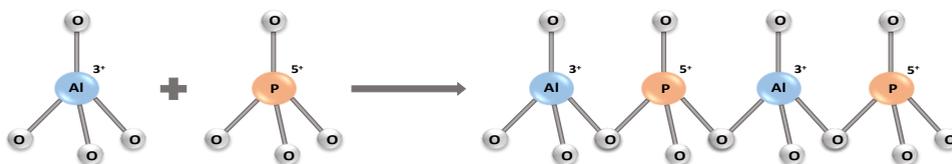
Cuando los elementos tetraédricos de la estructura zeolítica son distintos del silicio y del aluminio, los materiales son denominados Zeotipos. Éstos engloban una gran variedad de materiales con propiedades similares a las zeolitas, entre los que cabe destacar los aluminofosfatos microporos designados como AIPO-n, (donde n es un número entero que indica un tipo de estructura particular), aunque en la actualidad existen muchos AIPOs que no siguen esta regla (VPI-5, STA-1, STA-2...).

#### 1.1.2.1. Aluminofosfatos

La síntesis de tamices moleculares aluminofosfato o  $\text{AIPO}_4$  conteniendo exclusivamente aluminio trivalente y fósforo pentavalente en la estructura cristalina fue descrita por primera vez en 1982 cuando Wilson y sus colaboradores [14,15] sintetizaron la primera estructura cristalina con una red de óxidos tetraédricos en ausencia de silicio, que denominaron AIPO-5. Este tipo de materiales poseen numerosas similitudes estructurales con la sílice:

- La red del  $\text{AIPO}_4$  es isoelectrónica con la red  $\text{SiO}_2$ .
- El radio iónico promedio del  $\text{Al}^{3+}$  (0.39 Å) y  $\text{P}^{5+}$  (0.17 Å) es muy próximo al radio iónico de  $\text{Si}^{4+}$  (0.26 Å) [16].
- Tanto los óxidos tetraédricos de  $\text{AIPO}_4$  como de  $\text{SiO}_2$  forman siete fases isomórficas no porosas y densas: cuarzo  $\alpha$  y  $\beta$ , tridimita  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , cristobalita  $\alpha$  y  $\beta$ .

La característica más notable en la composición de los  $\text{AlPO}_4$  es la relación  $\text{P/Al}=1$ , que obedece a la estricta alternancia de los tetraedros de aluminio y fósforo (**Figura 1.4.**), de acuerdo a la regla de restricción de Lowenstein [3], según la cual no pueden existir enlaces  $\text{Al-O-Al}$ , resultando en una red electrostáticamente neutra [17]. Así, sólo es posible la existencia de estructuras que están formadas por anillos con un número par de tetraedros, entre 4 y 20 tetraedros.



**Figura 1.4. Construcción esquemática de un aluminofosfato microporoso a partir de sus unidades tetraédricas básicas.**

### 1.1.2.2. Silicoaluminofosfatos

La introducción de silicio a la red del  $\text{AlPO}_4$  dio lugar a una nueva familia de materiales descritos por Flanigen y colaboradores en 1984 [18,19] denominados como silicoaluminofosfatos (SAPOs). La incorporación isomórfica en la que átomos de Si ocupan posiciones de la red cristalina del aluminofosfato puede llevarse a cabo mediante tres mecanismos diferentes:

- **Mecanismo I:** un átomo de aluminio es sustituido por un átomo de silicio. Mediante esta sustitución se genera una carga positiva en la red y la formación de enlaces tipo  $\text{Si-O-P}$ , los cuales no han sido observados nunca para este tipo de materiales [20,21] (**Figura 1.5.**).

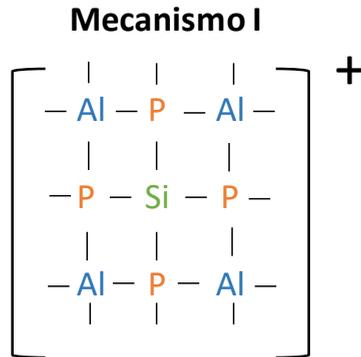


Figura 1.5. Mecanismo I de incorporación de átomos de silicio.

- **Mecanismo II:** sustitución de un átomo de fósforo por un átomo de silicio, generando uniones tetraédricas Si-O-Al que aportan una carga negativa en la red que es compensada con la presencia de un catión. Si el catión que compensa la carga es un protón ( $\text{H}^+$ ), el SAPO correspondiente presentará propiedades ácidas similares a las que presentan los silicoaluminatos (**Figura 1.6.**).

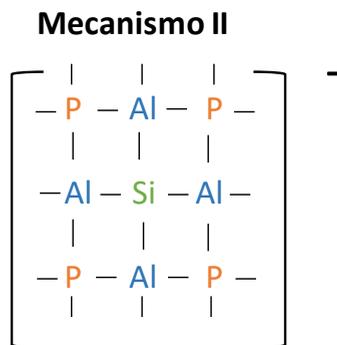


Figura 1.6. Mecanismo II de incorporación de silicio en redes aluminofosfato.

- **Mecanismo III:** pares de átomos de silicio son sustituidos por pares de aluminio y fósforo, generándose uniones tipo Al-P-Si-Si-P-Al, dónde los enlaces Si-O-P no son estables (**Figura 1.7.**).

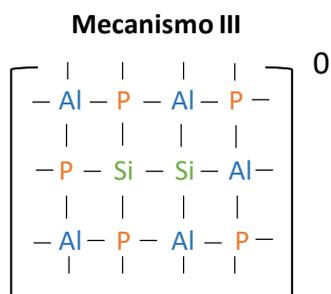


Figura 1.7. Mecanismo III de incorporación de silicio en la red de un aluminofosfato.

- **Mecanismo II+III:** favorece la formación de uniones de tipo Si-O-Si, es decir, la formación de dominios ricos en silicio en la red cristalina del silicoaluminofosfato, más conocidos como «islas de silicio» [22] (**Figura 1.8.**).

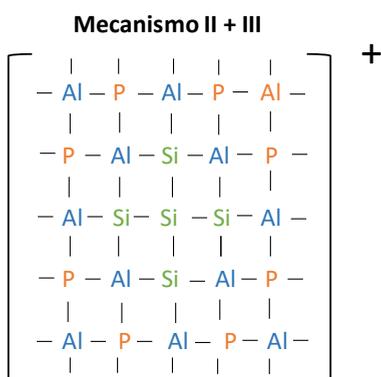


Figura 1.8. Mecanismo II+III de incorporación de silicio en la red aluminofosfato.

Las propiedades químicas de los silicoaluminofosfatos vienen determinadas por el mecanismo de incorporación de silicio en la red cristalina [23].

### 1.1.2.2. Metaloaluminofosfatos

Tan solo unos años más tarde de la aparición de los silicoaluminofosfatos, en 1985 y 1986 se describieron los llamados metaloaluminofosfatos (MeAPOs) [24–26], que son estructuras cristalinas microporosas que contienen en su estructura fósforo, aluminio y un tercer elemento correspondiente a un catión metálico (Me).

La introducción del catión metálico en la red del aluminofosfato, va a depender del estado de oxidación del mismo, pudiendo ocurrir a través de dos mecanismos diferentes [27]:

- **Mecanismo de sustitución I:** un átomo de  $\text{Al}^{3+}$  se sustituye por un elemento metálico con valencia igual o inferior a tres ( $\text{M}^+$ ,  $\text{M}^{2+}$  y  $\text{M}^{3+}$ ) (Figura 1.9).

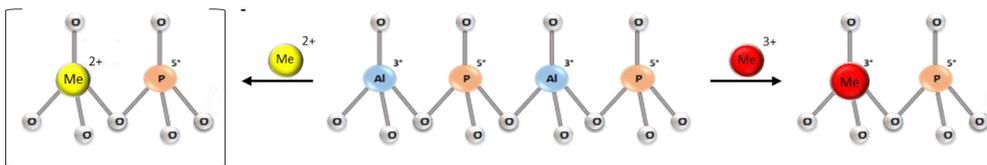
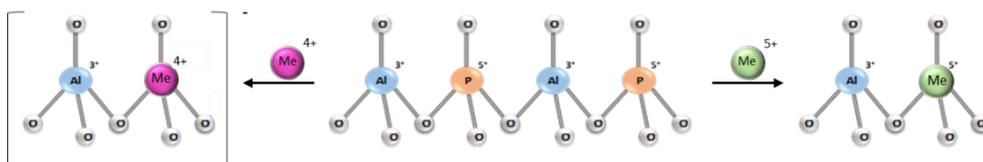


Figura 1.9. Mecanismo I de incorporación de dopantes en la red aluminofosfato.

- **Mecanismo de sustitución II:** un átomo de  $P^{5+}$  es sustituido por un elemento con valencia igual o superior a cuatro ( $M^{4+}$  y  $M^{5+}$ ) (**Figura 1.10.**).



**Figura 1.10. Mecanismo II de incorporación de dopantes en la red aluminofosfato.**

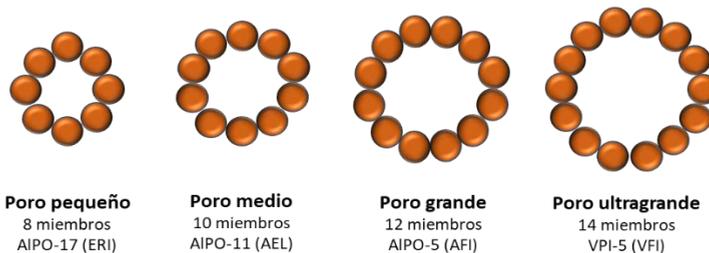
La incorporación de elementos metálicos en la red de los AlPOs, les confiere unas propiedades catalíticas ácidas y redox similares a las zeolitas. Sin embargo, estos zeotipos en general presentan una menor estabilidad térmica [15].

Se ha logrado incorporar en la red del AlPO<sub>4</sub> un gran número de elementos metálicos diferentes, como magnesio, cromo, níquel, zinc, cobalto, manganeso, titanio, vanadio, hierro, entre otros, incluyendo combinaciones con silicio, dando lugar a los llamados MeAPSOs [17].

En definitiva, se han podido sintetizar un gran número de materiales tipo zeolítico con un amplio rango de composiciones, algunos de los cuales presentan la misma estructura que zeolitas conocidas como son los casos del AlPO-17 con topología erionita (ERI) y del SAPO-34 con estructura chabacita (CHA). Sin embargo, existen AlPOs que no tienen un análogo zeolítico como por ejemplo el AlPO-31 (ATO), AlPO-39 (ATN) o STA-1 (SAO).

Al igual que las zeolitas los tamices moleculares pertenecientes a la familia tipo aluminofosfato se pueden clasificar atendiendo al tamaño de poro, o la dimensionalidad y disposición de sus canales, o lo que es lo mismo, por el número de átomos T o tetraedros (Al, P) que definen el anillo que forma la abertura del poro (**Figura 1.11.**). De este modo podemos clasificar los AIPOs y sus derivados de la siguiente forma:

- *Aluminofosfatos de poro pequeño*, formados por anillos de ocho miembros. Poseen un diámetro de poro aproximado de 4.0-4.5 Å. Un ejemplo sería el AIPO-14 (AFN) [28], AIPO-17 (ERI) [29].
- *Aluminofosfatos de poro intermedio*, formados por anillos de diez miembros. Poseen un diámetro de poro aproximado de ~ 6.5 Å. Un ejemplo sería AIPO-11 (AEL) [30], AIPO-31 (ATO) [31].
- *Aluminofosfatos de poro grande*, formados por anillos de doce miembros. Poseen un diámetro de poro de 7.0 – 8.0 Å. Un ejemplo sería AIPO-5 (AFI) [32], AIPO-36 (ATS) [33], STA-1 (SAO) [34].
- *Aluminofosfatos de poro extra-grande*, formados por anillos de dieciocho miembros. Poseen un diámetro de poro de 12.5 Å. Un ejemplo sería VPI-5 (VFI). [35]



**Figura 1.11. Sección transversal de los poros de aluminofosfatos.**

El mayor diámetro de poro de aluminofosfatos y derivados respecto a las zeolitas es debido a que el aluminio puede presentar coordinación cuatro, cinco o seis produciendo una flexibilidad electrostática y geométrica que favorece la existencia de nuevas estructuras cristalinas.

## **1.2. Síntesis de materiales zeolíticos**

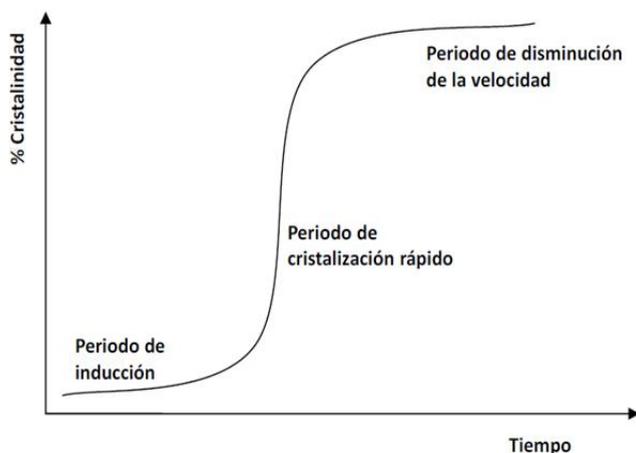
Un siglo después del descubrimiento de Cronsted de la primera zeolita natural, St. Claire Deville sintetizó en 1862 la primera zeolita sintética, la zeolita levynita [36]. En estos primeros trabajos se trataba de imitar las condiciones de cristalización de la naturaleza, empleando temperaturas próximas o superiores a los 200 °C, altas presiones y en presencia de disoluciones fuertemente alcalinas (NaOH, KOH). Pero no fue hasta los trabajos de Richard Barrer y Robert Milton en los años 40 cuando se sintetizaron los materiales zeolíticos como los conocemos hoy en día incluyendo el uso de cationes orgánicos como agentes directores de estructura, el empleo de agentes movilizantes diferentes de iones hidróxido, etc [37–40].

### **1.2.1. Síntesis hidrotermal**

El método más general para la preparación de materiales zeolíticos incluyendo a los aluminofosfatos y sus derivados es la síntesis hidrotermal, que consiste en preparar una disolución homogénea de los diferentes componentes del gel de síntesis usando agua como disolvente y someter dicho gel a temperaturas de cristalización entre 50 y 200 °C a la presión autógena del sistema en autoclaves de acero. Las condiciones de síntesis hidrotermal favorecen la solvatación de las diferentes especies químicas presentes en el

medio de reacción y la solubilidad de los reactivos, dando lugar a la formación del material [41–43]. El proceso de cristalización del gel de síntesis es bastante complejo, ya que depende de numerosos factores, como la temperatura y el tiempo de cristalización, la presión autógena del sistema o la composición química del gel de síntesis, pero de manera general, se pueden distinguir cuatro etapas (**Figura 1.12.**):

- *Periodo de Inducción:* comprende el tiempo transcurrido desde la mezcla física de los reactivos hasta la aparición de los primeros núcleos cristalinos. Durante esta etapa se acepta que se establece un equilibrio entre las fases sólida y líquida, teniendo lugar una redistribución de los aniones mediante reacciones de ruptura y reordenamiento de los enlaces T-O-T hasta la formación de especies con cierto orden local.
- *Periodo de Nucleación:* Las especies formadas durante el proceso de inducción alcanzan un tamaño crítico, favoreciéndose un ordenamiento a largo alcance que permite el crecimiento cristalino.
- *Crecimiento Cristalino:* se produce el crecimiento de los núcleos cristalinos formados, a la vez que los reactivos necesarios para la cristalización se van consumiendo produciendo una disminución de la velocidad de cristalización. Durante este proceso se determina la morfología final de los cristales.
- *Agotamiento de Reactivos:* se produce una disminución de la concentración de reactivos por el consumo de los mismos para la formación del material zeolítico, observándose una disminución de la velocidad de cristalización.

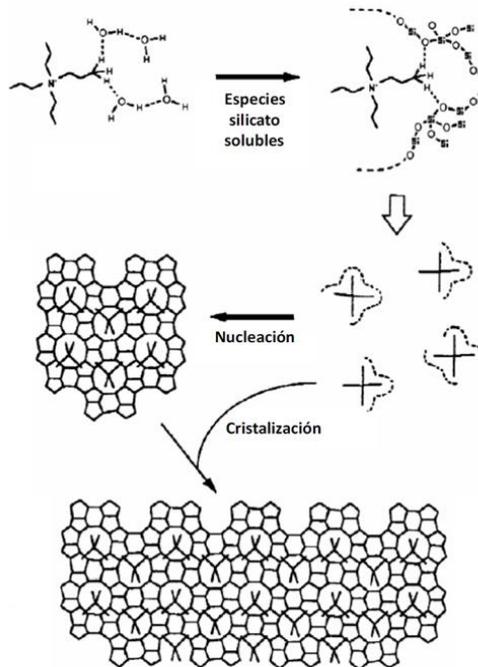


**Figura 1.12. Curva de crecimiento cristalino de un material zeolítico.**

En la literatura de los últimos 40 años, se han propuesto diferentes mecanismos para la cristalización de estructuras zeolíticas, entre los que destacan:

- a) Formación a partir de unidades de construcción secundarias en forma de anillos tetraédricos y/o poliédricos que se ensamblan en diversas coordinaciones para formar las diferentes estructuras cristalinas. Este mecanismo fue el propuesto por Barrer y colaboradores [44].
- b) Reordenamiento alrededor de los cationes inorgánicos presentes en el medio de síntesis. Flanigen, Breck y colaboradores describieron el crecimiento de la estructura zeolítica a partir de un gel estructurado que es despolimerizado por los cationes hidratados del gel de síntesis [45].
- c) Cristalización a partir de un sólido amorfo. Kerr propuso la hipótesis del crecimiento cristalino por deposición de especies solubilizadas de un sólido amorfo inicial mediante disolución utilizando hidróxido sódico [46].

- d) Ordenamiento a partir de los cationes orgánicos. La incorporación de agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) a la síntesis permitió a Burkett y Davis explicar de manera más exhaustiva los mecanismos de formación de materiales zeolíticos [47–49]. Los cationes orgánicos están rodeados de moléculas de agua de solvatación durante la síntesis quedando ordenados alrededor del catión. A continuación, se produce la sustitución termodinámicamente favorable de las moléculas de agua por especies inorgánicas presentes en el medio. De este modo, se generan unidades preorganizadas de naturaleza orgánica-inorgánica que se ensamblarán entre sí a través de interacciones de Van der Waals, hasta completar la formación del cristal final (**Figura 1.13.**).



**Figura 1.13. Representación esquemática del mecanismo de cristalización zeolítico propuesto por Burkett y Davis de la zeolita ZSM-5.**

### 1.2.2. Variables en la síntesis de aluminofosfatos

La síntesis de aluminofosfatos y sus derivados se ve influenciada por un gran número de factores entre los que destaca el agente director de estructura orgánico, la naturaleza de las fuentes inorgánicas precursoras, la temperatura y el tiempo de cristalización, el agente mineralizante y el uso de siembra entre otros.

- **Naturaleza del agente director de estructura**

Las aminas y las sales de amonio cuaternarias son los agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) más comunes usados en la síntesis de materiales zeolíticos [50,51]. Otras moléculas orgánicas que también se han empleado como agentes directores son por ejemplo los tetralquilfosfonios [52–54], fosfacenos [54,55], éteres coronas [56–58] y complejos de coordinación [59–61].

Sin la presencia de estas moléculas orgánicas en el gel de síntesis, las fases cristalinas generalmente obtenidas no son porosas. Es por ello que, existen diversas formas de clasificarlas en función del papel que desarrollan durante el proceso de cristalización:

- a) *Especies que ocupan los espacios vacíos de la estructura.* Estas moléculas orgánicas no presentan selectividad hacia una estructura determinada, sólo permiten la estabilización termodinámica del sistema por llenado de los poros. Con la misma molécula orgánica se pueden obtener diversas estructuras zeolíticas [62].

- b) *Agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs)*. Estos compuestos incrementan la estabilidad termodinámica del sistema orgánico-inorgánico a través de interacciones de tipo Van der Waals y Coulómbicas con la red zeolítica durante el proceso de cristalización [48,63]. Estas interacciones permiten dirigir preferentemente hacia un tipo de estructura determinada, sin embargo no implica que estos ADEOs sean específicos para una estructura concreta [64].
- c) *Efecto Plantilla o «template»*. Son moléculas orgánicas específicas que presentan una correlación estructural de tamaño y forma con la cavidad de la estructura zeolítica. El ejemplo más clásico es la síntesis de la zeolita ZSM-18 [65,66].

Centrándonos en la síntesis de aluminofosfatos siempre es necesaria la presencia de agentes directores de estructura orgánicos siendo los más empleados aminas primarias, secundarias, terciarias y cíclicas y sales de amonio cuaternarias [67]. Se debe descartar el empleo de nitratos ya que se ha detectado la formación de nitrosaminas, (compuestos altamente cancerígenos) cuando se utilizan como templates aminas secundarias [68].

#### ▪ **Naturaleza de los precursores inorgánicos**

Existe una gran variedad de fuentes inorgánicas utilizadas en la preparación de materiales zeolíticos. La elección de una u otra va a depender del grado de reactividad, el cual vendrá determinado por el estado químico y el grado de polimerización del precursor seleccionado. A continuación, se describirán las principales fuentes usadas en la síntesis de aluminofosfatos y derivados.

- a) *Aluminio*. Las fuentes de aluminio más estudiadas son hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio como pseudobohemita [AlO(OH)] o gibsita [Al(OH)<sub>3</sub>], y los alcóxidos aluminio [Al(OR)], ya que no introducen especies que puedan interferir en el control del pH y en la etapa de nucleación. El empleo de alcóxidos introducirá una molécula de alcohol al medio de síntesis, la cual puede ser eliminada fácilmente.
- b) *Fósforo*. La fuente más utilizada es el ácido ortofosfórico H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. No se recomienda el uso de fosfatos inorgánicos, ya que introducen altas concentraciones de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o metales alcalinos/alcalinotérreos, los cuales interfieren en la etapa de nucleación y reducen la estabilidad del producto final de síntesis.
- d) *Silicio*. Las fuentes más utilizadas son la sílice coloidal, sílice micronizada y alcóxidos de silicio. No se aconseja el uso de fuentes tipo silicato que contengan cationes alcalinos.
- d) *Elementos Metálicos*. Generalmente se adicionan en forma de acetatos o cloruros, que son solubles en agua aunque también pueden añadirse mediante la disolución de los óxidos metálicos directamente sobre el H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, para formar *in situ* las sales correspondientes.

▪ **Agente mineralizante / pH de síntesis**

Un agente mineralizante o movilizador es una especie química capaz de aumentar la solubilidad de las especies inorgánicas precursoras a través de reacciones de solvólisis, produciendo a su vez la ruptura y formación de nuevos enlaces T-O-T durante la cristalización de la estructura zeolítica [69]. Se trata de especies de carácter nucleofílicas, tales como iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>) e iones

fluoruro ( $F^-$ ), que confieren carácter básico o neutro a la mezcla de óxidos precursores ( $pH > 10$  o  $pH = 7$ ), respectivamente.

La presencia de aniones  $OH^-$  en el gel de síntesis, favorece la solubilidad de los principales átomos T presentes, mediante la formación de especies aluminato, fosfato y silicato. La introducción de aniones hidroxilo en el gel de síntesis, permite llevar a cabo la síntesis a valores de pH elevados. Como desventaja presenta que al trabajar a temperaturas altas y alta basicidad muchos de los cationes amonio utilizados como ADEOs tienden a degradarse mediante la reacción de eliminación de Hoffman.

Por ello, se propuso el uso de un agente mineralizante alternativo, la especie fluoruro ( $F^-$ ) [70]. El uso del anión fluoruro permite controlar el pH del medio de síntesis en valores cercanos a pH neutro, aumentando de este modo la estabilidad de las moléculas orgánicas utilizadas en la síntesis y permitiendo el uso de ADEOs inestables en medio básico [71]. Además, el empleo de iones fluoruro como agente mineralizante permite la obtención de cristales de mayor tamaño y con menos defectos, otorgándoles un carácter hidrófobo en comparación con aquellos obtenidos en medio muy básico, lo que repercute directamente en las propiedades fisicoquímicas del material resultante [72,73].

En la síntesis de aluminofosfatos y derivados, las especies hidroxilo y fluoruro no actúan como agentes movilizantes, si no que sirven para ajustar el pH del gel de síntesis. El pH inicial del gel varía en el intervalo de 3-9, pudiendo ser modificado variando las composiciones de ácido fosfórico, ADEO, HF y, en menor medida, cambiando la reactividad de la fuente de alúmina. Cuando el pH inicial está en el límite inferior del intervalo, éste tiende a aumentar a medida que el ácido fosfórico se consume. Valores de pH iniciales menores de 3 dan lugar a fases densas, mientras que si el pH durante la etapa de cristalización supera valores de pH 10 tiende a la formación de óxidos o hidróxidos insolubles.

- **Temperatura y tiempo de cristalización**

La temperatura de síntesis es un factor muy importante a considerar, ya que influye directamente en la velocidad del proceso de cristalización y la naturaleza de la fase formada [74]. De manera general, temperaturas de síntesis más elevadas favorecen la formación de cristales de mayor tamaño y estructuras zeolíticas termodinámicamente más estables, que en último extremo, son fases densas [27]. El uso de precursores inorgánicos más reactivos o de cationes orgánicos más específicos hacia la fase deseada, permiten estabilizar los núcleos formados al inicio de la cristalización y favorecen la estabilización de fases zeolíticas porosas.

Otra variable a tener en cuenta es el tiempo de cristalización, es decir, el tiempo al cual se somete a calentamiento el gel de síntesis, afectando a la morfología, tamaño de los cristales finales y a la pureza de la fase zeolítica obtenida [75,76]. Tiempos de síntesis muy largos tienen un efecto silimar a temperaturas elevadas, favoreciendo la aparición de fases termodinámicamente más estables (generalmente fases densas), mientras que tiempos de síntesis cortos pueden generar mezcla de fases termodinámicamente inestables o de cristalización incompleta [77].

En general, la temperatura de cristalización de los AIPOs es superior a la de silicoaluminatos, por lo que los ADEOs pueden descomponer en el medio de síntesis. Sin embargo, este efecto se ve en parte compensado ya que el medio de cristalización es cercano a la neutralidad y los tiempos de cristalización son, en general, muy cortos.

En cuánto al tiempo de cristalización es muy variado y en ocasiones específico de cada estructura, dependiendo tanto de la composición inicial del gel, como de las condiciones de síntesis, es decir temperatura de cristalización,

condiciones estáticas o agitación dinámica, etc [78]. Pero de manera general, suelen ser tiempos menores que en la síntesis de zeolitas.

- **Siembra**

La adición de cristales de siembra en el gel de síntesis permite dirigir la síntesis hacia el material deseado, ya que los cristales de siembra se comportan como centros de nucleación preferenciales. El empleo de siembra permite disminuir el periodo de inducción, aumentando de este modo la velocidad de formación del material zeolítico deseado y evitando la competencia de fases cristalinas, dirigiendo a una u otra fase empleando la siembra adecuada.

### **1.3. Propiedades de aluminofosfatos y derivados**

La familia de tamices moleculares  $\text{AlPO}_4$  y sus derivados presentan muchas similitudes con las zeolitas en lo que se refiere a sus propiedades. Las propiedades de estos materiales vienen determinadas por su composición química y su estructura microporosa. A continuación, se describen algunas de las propiedades más relevantes.

- **Capacidad de intercambio iónico.**

La capacidad de intercambio iónico es debida a la presencia de cationes extrarred, encargados de compensar la carga negativa de la estructura, y que están ocluidos en el interior del sistema de canales y cavidades. Los cationes compensadores de carga, al situarse fuera de la red, son móviles y fácilmente sustituibles por otros, pero es importante tener en cuenta el tamaño de los

cationes a intercambiar, considerando la esfera de solvatación, debido a los efectos de tamiz molecular de estos materiales. Cabe destacar, que los cationes de intercambio condicionarán otras propiedades de los materiales como la estabilidad térmica, la selectividad de adsorción y acidez.

Esta propiedad es característica de las zeolitas, ya que a mayor número de cargas negativas en la estructura, mayor será el número de cationes presentes susceptibles de ser intercambiados. Por tanto, la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas aumenta proporcionalmente con el contenido de aluminio de las mismas [79]. Sin embargo, en aluminofosfatos y derivados esta propiedad depende de la composición química del material y del tipo de mecanismo que actúe en las diferentes sustituciones isomórficas ya que ambos factores hacen variar la carga neta de la red [80–82]. En el caso concreto de los  $\text{AlPO}_4$  la capacidad de intercambio iónica es nula, ya que la carga de la red en ausencia de sustituciones es neutra.

- **Capacidad de adsorción.**

Las aplicaciones de los materiales zeolíticos como adsorbentes selectivos viene determinada tanto por la apertura de los canales y el volumen de las cavidades que conforman el material como por la relación carga/radio del catión de compensación de carga [83]. Esta capacidad está estrechamente ligada a que cada estructura posee unos canales y cavidades con un tamaño uniforme, permitiendo unicamente el acceso a moléculas con un determinado tamaño, es decir tienen selectividad de forma. Tanto AIPOs como zeolitas comparten esta propiedad, siendo eficaces tamices moleculares.

Un factor importante en la capacidad de adsorción es la composición química del material zeolítico, ya que en función de ésta se ve modificada la polaridad de la red. El carácter ligeramente hidrofílico y polar de los materiales

tipo  $\text{AlPO}_4$  debido a la diferencia de electronegatividad entre el Al y el P (1.6 y 2.2, respectivamente, en la escala de Pauling), hace que las principales aplicaciones de estos materiales como adsorbentes incluya procesos tales como secado de gas natural, extracción de  $\text{CO}_2$  del gas natural, extracción de compuestos sulfurados del gas natural o del petróleo, separación de parafinas, xilenos y olefinas [84–87].

En general, el volumen adsorbido de agua es superior al volumen adsorbido de nitrógeno o cualquier otra molécula de mayor tamaño, reflejando la presencia de un volumen de poro accesible al agua por su pequeño diámetro cinético, pero no al nitrógeno. Este volumen adicional se atribuye a la presencia de pequeñas cajas con ventanas formadas por anillos D6R que sólo son accesibles a moléculas de agua [88,89].

- **Propiedades ácidas.**

Una de las propiedades que diferencia a los materiales zeolíticos de otros materiales es su empleo como catalizadores heterogéneos en numerosas reacciones químicas debido a su capacidad de incorporar centros ácidos, básicos o redox. La actividad de los materiales zeolíticos para catalizar diferentes reacciones químicas viene determinada en parte por su composición química, ya que ésta influye directamente en el número de cargas existentes en la red y en la densidad electrónica de los oxígenos de red y por tanto en la acidez Lewis y/o Brønsted del catalizador final.

Los materiales zeolíticos pueden generar acidez tipo Brønsted, acidez o basicidad tipo Lewis. Los sitios ácidos y básicos tipo Lewis son centros aceptores o donadores de electrones, como por ejemplo un átomo de aluminio tricoordinado o una carga negativa en la red. Por el contrario la acidez tipo Brønsted implica la presencia de sitios con capacidad de donar un protón ( $\text{H}^+$ )

como iones de compensación de la carga negativa generada por la sustitución isomórfica de elementos trivalentes en la red cristalina de silicatos o divalentes en el caso de AIPOs.

En general, los aluminofosfatos y sus derivados presentan menor fortaleza ácida que las zeolitas, que suelen tener centros ácidos fuertes [90]. Aunque la estructura de los materiales tipo  $\text{AlPO}_4$  es eléctricamente neutra y por tanto no sería de esperar que presentaran acidez, existe un cierto momento dipolar debido a la diferencia de electronegatividades entre el  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{P}^{5+}$ , que hace que los grupos hidroxilos ( $\text{Al-OH}$  y  $\text{P-OH}$ ) posean un cierto carácter hidrófilo y ácido. Esta característica hace que este tipo de materiales sean útiles como catalizadores o soportes de catalizadores en un importante número de reacciones de conversión de hidrocarburos [91].

En los silicoaluminofosfatos (SAPOs), la fortaleza y el número de centros ácidos Brønsted depende del mecanismo de incorporación de silicio a la estructura. Si la incorporación de silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) es por sustitución de un fósforo ( $\text{P}^{5+}$ ) a través del mecanismo II, cada silicio generará una carga negativa en la estructura que será compensada por un  $\text{H}^+$  dando lugar a un centro ácido Brønsted. Del mismo modo, cuando el silicio se introduce mediante la combinación de los mecanismos II y III, el número de sitios ácidos presentes en la estructura se reduce, solamente a los átomos de silicio presentes en los bordes de los dominios ricos en silicio [92].

## 1.4. Principales aplicaciones de aluminofosfatos y derivados

Como consecuencia de sus propiedades, los aluminofosfatos y derivados descritos en el apartado anterior presentan algunas aplicaciones industriales, tales como:

- **Hidroisomerización de n-parafinas**

El proceso de isomerización de n-parafinas es importante en la industria del petróleo ya que permite la eliminación de parafinas lineales, transformándolas en parafinas ramificadas para la obtención de gasolinas de elevado índice de octano [93,94] y el desparafinado catalítico para la obtención de diésel y lubricantes [95,96].

Este proceso generalmente se lleva a cabo a presiones moderadas de hidrógeno (hidroisomerización) para minimizar los depósitos de carbón sobre los catalizadores. Los catalizadores bifuncionales metal-ácido, que consisten en un soporte ácido y un metal noble hidro-deshidrogenante (generalmente Pt), son los más eficientes para la isomerización de parafinas [96,97]. La topología de la estructura porosa, así como la acidez de los materiales zeolíticos son factores importantes que pueden controlar la selectividad durante la reacción de isomerización de parafinas.

Entre los materiales zeolíticos más empleados para los procesos de hidroisomerización de parafinas destacan la zeolita ferrierita (FER) [98] y el SAPO-11 (AEL) [99–101], ambas estructuras de poro medio y con acidez moderada.

- **Reacción de transposición de Beckmann**

La reacción de transposición de Beckmann de oximas en amidas es un proceso intermedio en la producción industrial de  $\epsilon$ -caprolactama, precursor en la fabricación de Nylon-6 a partir de la oxima de la ciclohexanona [117]. El proceso clásico industrial a gran escala, comercializado por BASF, se realiza en fase líquida utilizando ácido sulfúrico óleum como catalizador [118], pero presenta graves problemas desde el punto de vista de corrosión e impacto medioambiental, además de la formación de grandes cantidades de sulfato amónico como subproducto.

Con el fin de evitar la utilización de ácido sulfúrico se han realizado numerosas investigaciones para desarrollar un catalizador sólido adecuado capaz de llevar a cabo la reacción. En este sentido Sumitomo Chemical Co. Ltd, ha construido la primera planta comercial, que utiliza la zeolita MFI como catalizador en un proceso combinado de amoximación de ciclohexanona y transposición de Beckmann en fase gas, produciendo  $\epsilon$ -caprolactama con sólo agua como subproducto [119,120].

La reacción de transposición de Beckmann ha sido estudiada utilizando gran variedad de materiales microporosos como catalizadores entre los que se incluyen ZSM-5 (MFI) [121], zeolita Y [122], Beta (BEA) [123], SAPO-11 (AEL) [124], SAPO-37 (FAU) [125]. Sin embargo, las condiciones de operación y la fuerza ácida del catalizador deben ajustarse de forma adecuada para maximizar la producción de la lactama deseada.

- **Reacción de metanol a olefinas (MTO)**

El proceso de metanol a olefinas permite producir olefinas ligeras a partir de metanol. Este proceso se presenta como una alternativa en la obtención de olefinas C<sub>2</sub> – C<sub>4</sub> mediante reformado con vapor de hidrocarburos (*steam cracking*), o del craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC). El proceso MTO permite obtener altos rendimientos a las principales olefinas ligeras como el etileno, propileno, y compuestos C<sub>4</sub> [102–104]. Sin embargo, durante la conversión de metanol a olefinas, también se pueden generar hidrocarburos en el rango de las gasolinas, o subproductos debidos a procesos de oligomerización de olefinas y craqueo [105], especialmente cuando se emplean zeolitas de poro medio, que permiten la difusión de hidrocarburos relativamente grandes, como aromáticos, C<sub>4</sub><sup>+</sup>, etc. Por ello, se requiere el empleo de catalizadores que mejoran la selectividad hacia las olefinas ligeras deseadas. En este sentido, los materiales zeolíticos de poro pequeño con cavidades, son catalizadores muy activos y estables en el proceso MTO [56,106–108], ya que las cavidades de este tipo de estructuras permiten la formación y estabilización de intermedios de reacción voluminosos (polimetilbencenos) [91], y la presencia de poros pequeños favorece la difusión únicamente de olefinas ligeras lineales [109].

En la actualidad, los catalizadores con mejores características para este proceso son el SAPO-34 (CHA) [110–112], el SAPO-18 (AEI) [113–115] y la zeolita ZSM-5 (MFI) [116].

## 1.5. Referencias Bibliográficas

- [1] C. Colella, A.F. Gualtieri, *Cronstedt's zeolite, Microporous Mesoporous Mater.* 105 (2007) 213–221.
- [2] B. R.M., *Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Zeolites Clay Miner. as Sorbents Mol. Sieves.* Acad. Press. 18 (1982) 223–226.
- [3] W. Loewenstein, *The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates, Am. Mineral.* 39 (1954) 92–96.
- [4] L. B. M. Ch. Baerlocher, *Database of Zeolite Structures*, (n.d.). <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=SAO> (accesible a 12 de mayo de 2021).
- [5] L.B. McCusker, D.H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 2007.
- [6] J. Li, A. Corma, J. Yu, *Synthesis of new zeolite structures, Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7112–7127.
- [7] D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, T.L. Thomas, *Crystalline zeolites. I. The properties of a new synthetic zeolite, type A, J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5963–5971.
- [8] G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier, *Structure of synthetic zeolite ZSM-5, Nature.* 272 (1978) 437–438.
- [9] W.J.R. J. B. Higgins, R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, A. C. Rohrman, J. D. Wood, G. T. Kerr, *The framework topology of zeolite beta, Zeolites.* 8 (1998) 446–452.
- [10] H. Van Koningsveld, R.F. Lobo, M.M. Martínez-Iñesta, *A reinvestigation of the disorder in zeolite UTD-1, Stud. Surf. Sci. Catal.* 154 (2004) 1180–1187.
- [11] R.B. LaPierre, A.C. Rohrman, J.L. Schlenker, J.D. Wood, M.K. Rubin, W.J. Rohrbaugh, *The framework topology of ZSM-12: A high-silica zeolite, Zeolites.* 5 (1985) 346–348.

- [12] W.M. Meier, The crystal structure of mordenite (Ptilolite)\*, *Zeitschrift Für Krist.* Bd. 115 (1961) 439–450.
- [13] P.K. Maher, F.D. Hunter, J. Scherzer, Crystal Structures of Ultrastable Faujasites, Mol. Sieve Zeolites-I; Flanigen, E. Al.; *Adv. Chem. Am. Chem. Soc.* (1974) 266–278.
- [14] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1146–1147.
- [15] E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 1351–1358.
- [16] R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.* 32 (1976) 751–767.
- [17] B.M. Weckhuysen, R.R. Rao, J.A. Martens, R.A. Schoonheydt, Transition metal ions in microporous crystalline aluminophosphates: Isomorphous substitution, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 565–577.
- [18] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, Crystalline Silicoaluminophosphates, *US Pat.* (1984) 440,871.
- [19] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Another New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6092–6093.
- [20] S.L. Suib, A.M. Winiecki, A. Kostapapas, Surface Chemical states of Aluminophosphate and Silicoaluminophosphate molecular sieves, *Lagmuir.* 3 (1987) 483–488.
- [21] C.S. Blackwell, R.L. Patton, Solid-state NMR of silicoaluminophosphate molecular sieves and aluminophosphate materials, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 3965–3970.

- [22] J.A. Martens, C. Janssens, P.J. Grobet, H.K. Beyer, P.A. Jacobs, Isomorphic Substitution of Silicon in SAPO-37, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 49 (1989) 215–225.
- [23] D. Barthomeuf, In *Acidity and Basicity of Solids, Theory, Assess. Util.* Fraissard, J., Petrakis, L. Eds.; NATO ASI, Ser. C. 444 (1993) 375.
- [24] E.M.F. C.A. Messina, B.M. Lok, Crystalline Ferroaluminophosphates, U.S. Pat. 4,554,143. (1985).
- [25] E.M.F. S.T. Wilson, B.M. Lok, Crystalline Metallophosphate Compositions, U.S. Pat. 4,310,440. (1982).
- [26] M. Hartmann, L. Kevan, Transition-Metal Ions in Aluminophosphate and Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Location, Interaction with Adsorbates and Catalytic Properties, *Chem. Rev.* 99 (1999) 635–664.
- [27] E.J.P. Feijen, J.A. Martens, P.A. Jacobs, Zeolites and their Mechanism of Synthesis, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 3–21.
- [28] L. Delevoye, C. Fernandez, C.M. Morais, J.P. Amoureux, V. Montouillout, J. Rocha, Double-resonance decoupling for resolution enhancement of  $^{31}\text{P}$  solid-state MAS and  $^{27}\text{Al} \rightarrow ^{31}\text{P}$  MQ HETCOR NMR, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 22 (2002) 501–512.
- [29] A. Tuel, C. Lorentz, V. Gramlich, C. Baerlocher, AIPO-ERI, an aluminophosphate with the ERI framework topology: Characterization and structure of the as-made and calcined rehydrated forms, *Comptes Rendus Chim.* 8 (2005) 531–540.
- [30] P.J. Barrie, M.E. Smith, J. Klinowski, Double-rotation  $^{27}\text{Al}$  NMR studies of the aluminophosphate molecular sieve AIPO<sub>4</sub>-11, *Chem. Phys. Lett.* 180 (1991) 6–12.
- [31] J.M. Bennett, R.M. Kirchner, The structure of calcined AIPO<sub>4</sub>-31: A new framework topology containing one-dimensional 12-ring pores, *Zeolites.* 12 (1992) 338–342.

- [32] J.M. Bennett, J.P. Cohen, E.M. Flanigen, J.J. Pluth, J. V. Smith, Crystal Structure of Tetrapropylammonium Hydroxide-Aluminum Phosphate Number 5, *Am. Chem. Soc.* (1983) 109–118.
- [33] J. V. Smith, J.J. Pluth, K.J. Andries, The framework topology of magnesiumaluminophosphate structure type 36, *Zeolites*. 13 (1993) 166–169.
- [34] G.W. Noble, P.A. Wright, P. Lightfoot, R.E. Morris, K.J. Hudson, Å. Kvik, H. Graafsma, Microporous Magnesium Aluminophosphate STA-1: Synthesis with a Rationally Designed Template and Structure Elucidation by Microcrystal Diffraction, *Angew. Chemie (International Ed. English)*. 36 (1997) 81–83.
- [35] M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowdert, A molecular sieve with eighteen-membered rings, *Nature*. 331 (1988) 698–699.
- [36] H. de S.C. Deville, ., *Compt. Rend. Seances Acad. Sci.* 54 (1862) 324.
- [37] R.M. Barrer, Syntheses and Reactions of Modernite, *J. Chem. Soc.* 0 (1948) 2158–2163.
- [38] E.A.W. R.M. Barrer, L. Hinds, The Hydrothermal Chemistry of Silicates. Part III. Reactions of Analcite and Leucite, *J. Chem. Soc.* (1953) 1466–1475.
- [39] R.M. Milton, Molecular sieve adsorbents, U.S. Pat. 2,882,243. (1959).
- [40] R.M. Milton, Molecular Sieve Adsorbents, U.S. Pat. 2,882,244. (1959).
- [41] C.S. Cundy, P.A. Cox, The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism, *Microporous Mesoporous Mater.* 82 (2005) 1–78.
- [42] K.E. Hamilton, E.N. Coker, A. Sacco, A.G. Dixon, R.W. Thompson, The effects of the silica source on the crystallization of zeolite NaX, *Zeolites*. 13 (1993) 645–653.

- [43] T.A.M. Twomey, M. Mackay, H.P.C.E. Kuipers, R.W. Thompson, In situ observation of silicalite nucleation and growth: A light-scattering study, *Zeolites*. 14 (1994) 162–168.
- [44] R.M. Barrer, J.W. Baynham, F.W. Bultitude, W.M. Meier, Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues, *J. Chem. Soc.* (1959) 195–208.
- [45] D.W. Breck, Crystalline molecular sieves, *J. Chem. Educ.* 41 (1964) 678–689.
- [46] G.T. Kerr, Chemistry of crystalline aluminosilicates I. Factors affecting the formation of zeolite A, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 1047–1050.
- [47] S.L. Burkett, M.E. Davis, Mechanism of structure direction in the synthesis of Si-ZSM-5: An investigation by intermolecular  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4647–4653.
- [48] S.L. Burkett, M.E. Davis, Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Pure-Silica Zeolites. 2. Hydrophobic Hydration and Structural Specificity, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1453–1463.
- [49] S.L. Burkett, M.E. Davis, Mechanisms of Structure Direction in the Synthesis of Pure-Silica Zeolites. 1. Synthesis of TPA/Si-ZSM-5, *Chem. Mater.* (1995) 920–928.
- [50] M. Moliner, F. Rey, A. Corma, Towards the rational design of efficient organic structure-directing agents for zeolite synthesis, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 13880–13889.
- [51] R.F. Lobo, S.I. Zones, M.E. Davis, Structure-direction in zeolite synthesis, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 21 (1995) 47–78.
- [52] D.L. Dorset, K.G. Strohmaier, C.E. Kliever, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, F. Rey, C.J. Gilmore, Crystal structure of ITQ-26, a 3D framework with extra-large pores, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5325–5331.

- [53] A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, J.L. Jorda, F. Rey, G. Sastre, K.G. Strohmaier, A zeolitic structure (ITQ-34) with connected 9- and 10-ring channels obtained with phosphonium cations as structure directing agents, *J. Am. Chem. Soc. Commun.* 130 (2008) 16482–16483.
- [54] R. Simancas, J.L. Jordá, F. Rey, A. Corma, A. Cantín, I. Peral, C. Popescu, A new microporous zeolitic silicoborate (ITQ-52) with interconnected small and medium pores, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 3342–3345.
- [55] R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, M.T. Navarro, A. Cantín, J.L. Jordá, G. Sastre, A. Corma, F. Rey, Modular organic structure-directing agents for the synthesis of zeolites, *Science* (80). 330 (2010) 1219–1222.
- [56] M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, Synthesis strategies for preparing useful small pore zeolites and zeotypes for gas separations and catalysis, *Chem. Mater.* 26 (2014) 246–258.
- [57] J. Dhainaut, T.J. Daou, A. Chappaz, N. Bats, B. Harbuzaru, G. Lapisardi, H. Chaumeil, A. Defoin, L. Rouleau, J. Patarin, Synthesis of FAU and EMT-type zeolites using structure-directing agents specifically designed by molecular modelling, *Microporous Mesoporous Mater.* 174 (2013) 117–125.
- [58] D.F. Shantz, A. Burton, R.F. Lobo, Synthesis, structure solution, and characterization of the aluminosilicate MCM-61: The first aluminosilicate clathrate with 18-membered rings, *Microporous Mesoporous Mater.* 31 (1999) 61–73.
- [59] M. Moliner, Direct Synthesis of Functional Zeolitic Materials, *ISRN Mater. Sci.* 2012 (2012) 1–24.
- [60] R. Garcia, T.D. Coombs, I.J. Shannon, P.A. Wright, P.A. Cox, Nickel amine complexes as structure-directing agents for aluminophosphate molecular sieves: A new route to supported nickel catalysts, *Top. Catal.* 24 (2003) 115–124.

- [61] R. Garcia, E.F. Philp, A.M.Z. Slawin, P.A. Wright, P.A. Cox, Nickel complexed within an azamacrocyclic as a structure directing agent in the crystallization of the framework metalloaluminophosphates STA-6 and STA-7, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1421–1427.
- [62] D.M. Dawson, J.M. Griffin, V.R. Seymour, P.S. Wheatley, M. Amri, T. Kurkiewicz, N. Guillou, S. Wimperis, R.I. Walton, S.E. Ashbrook, A multinuclear NMR study of six forms of AlPO-34: Structure and motional broadening, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 1781–1793.
- [63] T. Wakihara, T. Okubo, Hydrothermal synthesis and characterization of zeolites, *Chem. Lett.* 34 (2005) 276–281.
- [64] D.W. Lewis, C. Richard, A. Catlow, J.M. Thomas, Influence of organic templates on the structure and on the concentration of framework metal ions in microporous aluminophosphate catalysts, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1112–1118.
- [65] K.D. Schmitt, G.J. Kennedy, Toward the rational design of zeolite synthesis: The synthesis of zeolite ZSM-18, *Zeolites.* 14 (1994) 635–642.
- [66] M.E. Davis, R.F. Lobo, Zeolite and Molecular Sieve Synthesis, *Chem. Mater.* 4 (1992) 756–768.
- [67] Y. Ma, Q. Wu, Y. Xie, L. Zhang, X. Meng, F.S. Xiao, Recent advances in organotemplate-free synthesis of zeolites, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 25 (2020) 1–6.
- [68] N.J. Tapp, N.B. Milestone, D.M. Bibby, Synthesis of AlPO<sub>4</sub>-11, *Zeolites.* 8 (1988) 183–188.
- [69] H. Guth, J.-L.; Kessler, *Catalysis and Zeolites Fundamental Applications*, Springer Berlin Heidelberg; Weitkamp, J., Puppe, L., Eds. (1999).
- [70] F. et Al, Silica Polymorph and Process for preparing same, U.S Pat. 4,073,865. (1978).

- [71] M.A. Cambor, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, Synthesis of all-silica and high-silica molecular sieves in fluoride media, *Top. Catal.* 9 (1999) 59–76.
- [72] Á. Cantín, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J.L. Jordá, M. Moliner, F. Rey, Synthesis and characterization of the all-silica pure polymorph C and an enriched polymorph B intergrowth of zeolite beta, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 45 (2006) 8013–8015.
- [73] M.A. Cambor, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, C. Baerlocher, Synthesis and structural characterization of MWW type zeolite ITQ-1, the pure silica analog of MCM-22 and SSZ-25, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 44–51.
- [74] S.P. Zhdanov, Some Problems of Zeolite Crystallization, *Mol. Sieve Zeolites-I; Am. Chem. Soc.* 101 (1974) 20–43.
- [75] R. Szostak, Synthesis of Molecular Sieve Phosphates, in: *Synthesis (Stuttg.)*, 2007: pp. 157–185.
- [76] A. Erdem, L.B. Sand, Crystallization and metastable phase transformations of zeolite ZSM-5 in the  $(\text{TPA})_2\text{ONa}_2\text{OK}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}$  system, *J. Catal.* 60 (1979) 241–256.
- [77] I. Petrovic, A. Navrotsky, M.E. Davis, S.I. Zones, Thermochemical Study of the Stability of Frameworks in High Silica Zeolites, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1805–1813.
- [78] R.J. Francis, D.O. Hare, R.J. Francis, D.O. Hare, The kinetics and mechanisms of the crystallisation of microporous materials, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* (1998) 3133–3148.
- [79] C. Colela, Natural zeolites in environmentally friendly processes and applications, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 125 (1999) 641–655.
- [80] D.A. Kron, B.T. Holland, R. Wipson, C. Maleke, A. Stein, Anion exchange properties of a mesoporous aluminophosphate, *Langmuir.* 15 (1999) 8300–8308.

- [81] A.C. Martins, R. Fernandez-Felisbino, L.A.M. Ruotolo, Ionothermal synthesis of aluminophosphates used for ion exchange: Influence of choline chloride/urea ratio, *Microporous Mesoporous Mater.* 149 (2012) 55–59.
- [82] V. V. Klepov, C.A. Juillerat, E. V. Alekseev, H.C. Zur Loye, Overstepping Löwenstein's Rule - A Route to Unique Aluminophosphate Frameworks with Three-Dimensional Salt-Inclusion and Ion-Exchange Properties, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 724–736.
- [83] S. Fraenkel D., Encapsulation of hydrogen in molecular sieve zeolites, *J. Amer. Chem Soc.* 99 (1977) 7074–7076.
- [84] A. Papageorgiou, K.S.K. Reddy, D. Karonis, D. Reinalda, Y. Al Wahedi, G.N. Karanikolos, Morphology, Activation, and Metal Substitution Effects of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  for  $\text{CO}_2$  Pressure Swing Adsorption, *Front. Chem.* 8 (2020) 1–18.
- [85] E.M. Flanigen, *Zeolites Science and Technology*, F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Roll. C. Naccache (Eds), NATO ASI Ser. E. 80 (1984) 3–34.
- [86] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves Structure, Chemistry and Use*, John Wiley Sons (Eds), New York (1974). (1974).
- [87] E. Pérez-Botella, R. Martínez-Franco, N. González-Camuñas, Á. Cantín, M. Palomino, M. Moliner, S. Valencia, F. Rey, Unusually Low Heat of Adsorption of  $\text{CO}_2$  on  $\text{AlPO}$  and  $\text{SAPO}$  Molecular Sieves, *Front. Chem.* 8 (2020).
- [88] P.B. Malla, S. Komarneni, *Synthesis And Water Sorption Properties Of Aluminophosphate ( $\text{AlPO}_4$ ) And Silicoaluminophosphate (SAPO) Molecular Sieves.*, 1991.
- [89] B.L. Newalkar, R. V. Jasra, V. Kamath, S.G.T. Bhat, Sorption of water in aluminophosphate molecular sieve  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , *Microporous Mesoporous Mater.* 20 (1998) 129–137.
- [90] R.J. Pellet, G.N. Long, J.A. Rabo, *Molecular sieve effects in carboniogenic reactions catalyzed by silicoaluminophosphate molecular sieves*, Kodansha Ltd., 1986.

- [91] M. Stöcker, Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic materials and their behavior, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 3–48.
- [92] M. Briend, M.J. Peltre, P. Massiani, P.P. Man, R. Vomscheid, M. Derewinski, D. Barthomeuf, Modifications of structure and Si environment upon heating of SAPO-5, SAPO-34 and SAPO-37, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 613–620.
- [93] A. Chica, A. Corma, Hydroisomerization of pentane, hexane, and heptane for improving the octane number of gasoline, *J. Catal.* 187 (1999) 167–176.
- [94] P. Mériaudeau, V.A. Tuan, V.T. Nghiem, S.Y. Lai, L.N. Hung, C. Naccache, SAPO-11, SAPO-31, and SAPO-41 molecular sieves: Synthesis, characterization, and catalytic properties in n-octane hydroisomerization, *J. Catal.* 169 (1997) 55–66.
- [95] H. Deldari, Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins, *Appl. Catal. A Gen.* 293 (2005) 1–10.
- [96] C.H. Geng, F. Zhang, Z.X. Gao, L.F. Zhao, J.L. Zhou, Hydroisomerization of n-tetradecane over Pt/SAPO-11 catalyst, *Catal. Today.* 93–95 (2004) 485–491.
- [97] C. Márquez-Alvarez, A.B. Pinar, R. García, M. Grande-Casas, J. Pérez-Pariente, Influence of Al distribution and defects concentration of ferrierite catalysts synthesized from na-free gels in the skeletal isomerization of n-butene, *Top. Catal.* 52 (2009) 1281–1291.
- [98] K. Föttinger, G. Kinger, H. Vinek, 1-pentene isomerization over FER and BEA, *Appl. Catal. A Gen.* 249 (2003) 205–212.
- [99] J.M. Campelo, F. Lafont, J.M. Marinas, Hydroisomerization and hydrocracking of n-hexane on Pt/SAPO-5 and Pt/SAPO-11 catalysts, *Zeolites.* 15 (1995) 97–103.
- [100] Y. Liu, C. Liu, C. Liu, Z. Tian, L. Lin, Sn-modified Pt/SAPO-11 catalysts for selective hydroisomerization of n-paraffins, *Energy and Fuels.* 18 (2004) 1266–1271.

- [101] Z. Yang, Y. Liu, D. Liu, X. Meng, C. Liu, Hydroisomerization of n-octane over bimetallic Ni-Cu/SAPO-11 catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 543 (2017) 274–282.
- [102] T. Ren, M. Patel, K. Blok, Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes, *Energy*. 31 (2006) 425–451.
- [103] J.Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle, Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process, *Catal. Today*. 106 (2005) 103–107.
- [104] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjrgen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K.P. Lillerud, Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 5810–5831.
- [105] M. Stöcker, Methanol to olefinins (MTO) and methanol to gasoline (MTG), *Zeolites Catal.* Wiley. (2010) 687.
- [106] Q. Zhu, J.N. Kondo, R. Ohnuma, Y. Kubota, M. Yamaguchi, T. Tatsumi, The study of methanol-to-olefin over proton type aluminosilicate CHA zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 112 (2008) 153–161.
- [107] Q. Zhu, J.N. Kondo, T. Tatsumi, S. Inagaki, R. Ohnuma, Y. Kubota, Y. Shimodaira, H. Kobayashi, K. Domen, A comparative study of methanol to olefin over CHA and MTF zeolites, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 5409–5415.
- [108] S. Ilias, A. Bhan, Mechanism of the catalytic conversion of methanol to hydrocarbons, *ACS Catal.* 3 (2013) 18–31.
- [109] S. Wilson, P. Barger, The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 117–126.
- [110] D. Chen, K. Moljord, A. Holmen, A methanol to olefins review: Diffusion, coke formation and deactivation on SAPO type catalysts, *Microporous Mesoporous Mater.* 164 (2012) 239–250.

- [111] T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, Use of different templates on SAPO-34 synthesis: Effect on the acidity and catalytic activity in the MTO reaction, *Catal. Today*. 179 (2012) 27–34.
- [112] P. Ferri, C. Li, R. Millán, J. Martínez-Triguero, M. Moliner, M. Boronat, A. Corma, Impact of Zeolite Framework Composition and Flexibility on Methanol-To-Olefins Selectivity: Confinement or Diffusion?, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 59 (2020) 19708–19715.
- [113] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Alonso, J. Bilbao, Kinetic modeling of the methanol-to-olefins process on a silicoaluminophosphate (SAPO-18) catalyst by considering deactivation and the formation of individual olefins, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 1981–1989.
- [114] G. Li, F. Jiao, X. Pan, N. Li, D. Miao, L. Li, X. Bao, Role of SAPO-18 Acidity in Direct Syngas Conversion to Light Olefins, *ACS Catal.* 10 (2020) 12370–12375.
- [115] J. Chen, P.A. Wright, S. Natarajan, J. Thomas, Understanding the bronsted acidity of SAPO-5, SAPO-17, SAPO-18 and SAPO-34 and their catalytic performance for methanol conversion to hydrocarbons, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 1731–1738.
- [116] A.M. Al-Jarallah, U.A. El-Nafaty, M.M. Abdillahi, Effects of metal impregnation on the activity, selectivity and deactivation of a high silica MFI zeolite when converting methanol to light alkenes, *Appl. Catal. A Gen.* 154 (1997) 117–127.
- [117] H. Sato, Acidity control and catalysis of pentasil zeolites, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 39 (1997) 395–424.
- [118] G. Dahlhoff, J.P.M. Niederer, W.F. Hoelderich,  $\epsilon$ -Caprolactam: new by-product free synthesis routes, *Catal. Rev.* 43 (2007) 381–441.
- [119] T. Tatsumi, *Fine hemicals through heterogeneous catalysis*, Eds Wiley-, 201AD.

- [120] M.A. Camblor, A. Corma, H. García, V. Semmer-Herlédan, S. Valencia, Active sites for the liquid-phase beckmann rearrangement of cyclohexanone, acetophenone and cyclododecanone oximes, catalyzed by beta zeolites, *J. Catal.* 177 (1998) 267–272.
- [121] J. Röseler, G. Heitmann, W.F. Hölderich, Vapour-phase Beckmann rearrangement using B-MFI zeolites, *Appl. Catal. A Gen.* 144 (1996) 319–333.
- [122] A. Corma, H. Garcia, J. Primo, E. Sastre, Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime on zeolites, *Zeolites.* 11 (1991) 593–597.
- [123] M. Linares, C. Vargas, A. García, C. Ochoa-Hernández, J. Čejka, R.A. García-Muñoz, D.P. Serrano, Effect of hierarchical porosity in Beta zeolites on the Beckmann rearrangement of oximes, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 181–190.
- [124] P.S. Singh, R. Bandyopadhyay, S.G. Hegde, B.S. Rao, Vapour phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over SAPO-11 molecular sieve, *Appl. Catal. A Gen.* 136 (1996) 249–263.
- [125] S. Chapman, M. Carravetta, I. Miletto, C.M. Doherty, H. Dixon, J.D. Taylor, E. Gianotti, J. Yu, R. Raja, Probing the Design Rationale of a High-Performing Faujasitic Zeotype Engineered to have Hierarchical Porosity and Moderated Acidity, *Angew. Chemie.* 132 (2020) 19729–19737.

# Capítulo 2

---

## OBJETIVOS



Los aluminofosfatos al igual que las zeolitas son materiales microporosos cristalinos que debido a sus propiedades son utilizados como catalizadores y adsorbentes. La selectividad hacia una fase cristalina determinada se ve influenciada por un gran número de variables de síntesis (naturaleza de los reactivos, composición del gel, tiempo y temperatura de cristalización, incorporación de heteroátomos o la presencia de siembra), siendo una de las variables más importante a controlar la elección del agente director de estructura orgánico (ADEO).

Por ello, el objetivo principal de la presente tesis doctoral es la síntesis de nuevos aluminofosfatos y el estudio de sus propiedades catalíticas y/o de adsorción.

Con el fin de conseguir este objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- (i) Preparación y caracterización fisicoquímica de nuevas moléculas orgánicas nitrogenadas (aminas y sales de amonio) para su empleo como agentes directores de estructura orgánicos en la síntesis de nuevos aluminofosfatos.
- (ii) Incorporación de diferentes heteroátomos (silicio y germanio) en los aluminofosfatos obtenidos con el fin de generar centros ácidos activos en catálisis.
- (iii) Síntesis de nuevas estructuras zeolíticas mediante el empleo de dos o más especies orgánicas como ADEOs (síntesis de *co-template*).
- (iv) Empleo de ADEOs fosforados en la síntesis de silicoaluminofosfatos con estructura chabacita con el fin de incorporar especies de fósforo en el

interior de las cavidades y modificar las propiedades ácidas y texturales de los sólidos obtenidos.

- (v) Caracterización estructural y fisicoquímica de los diferentes materiales obtenidos para su posterior utilización como catalizadores en diferentes reacciones de interés industrial, como son la reacción de transposición de Beckmann y el proceso de transformación de metanol a olefinas (MTO).

# Capítulo 3

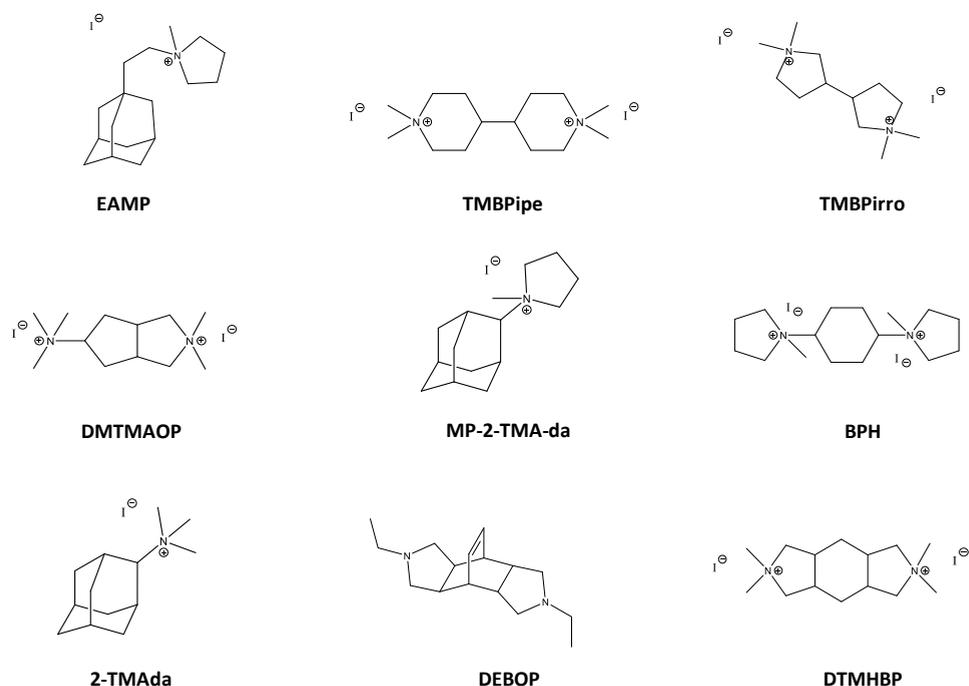
---

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



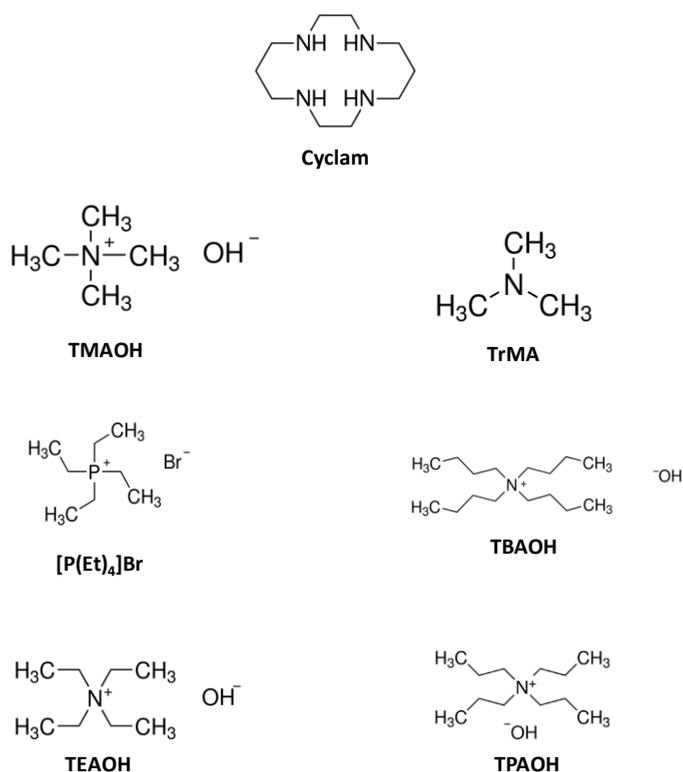
### 3.1. Síntesis de Agentes Directores de Estructura Orgánicos

A continuación se describen los procedimientos de síntesis de las moléculas orgánicas utilizadas como agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) para la preparación de los materiales microporosos estudiados en la presente tesis doctoral. En la **Figura 3.1.** se muestran las estructuras de las diferentes aminas y sales de amonio utilizadas junto con su nomenclatura abreviada.



**Figura 3.1.** Moléculas orgánicas sintetizadas utilizadas como ADEOs para la síntesis de materiales microporosos.

Además de los ADEOs mostrados en la figura anterior, también se han utilizado otros agentes directores de estructura orgánicos comerciales que se recogen en la **Figura 3.2**.



**Figura 3.2. Moléculas orgánicas comerciales utilizadas como ADEOs para la síntesis de materiales microporosos.**

Con el fin de comprobar la pureza de las moléculas orgánicas empleadas y obtener información relevante para el posterior estudio de la cristalización de los materiales microporosos obtenidos, se llevó a cabo su caracterización mediante resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y análisis elemental.

### 3.1.1. Reactivos empleados

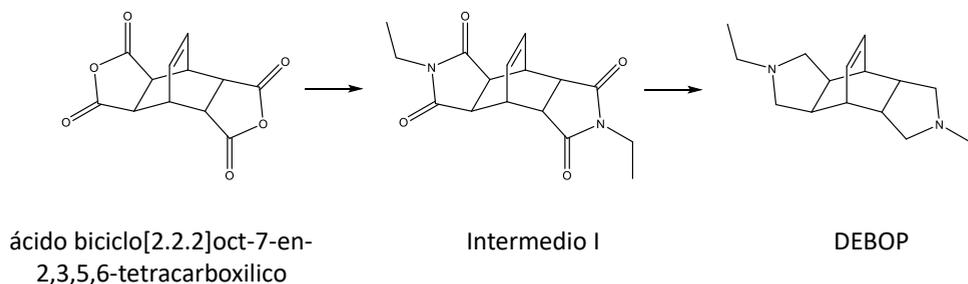
A continuación, se enumera una lista con los diferentes reactivos empleados, así como su proveedor en la preparación de los diferentes agentes directores de estructura orgánicos utilizados en este trabajo.

- Dianhídrido del ácido biciclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxílico [ $C_{12}H_8O$  99%, Merck]
- Etilamina en  $H_2O$  ( $EtNH_2$ ) [ $C_2H_7N$ , 70% en peso, Sharlau]
- Hidruro litio aluminio [ $LiAlH_4$ , Merck]
- Tetrahidrofurano anhidro (THF) [ $C_4H_8O$ , Sharlau]
- Acetato de etilo (AcOEt) [ $C_4H_8O_2$ , Sharlau]
- Hidróxido sódico [ $NaOH$ , Sharlau]
- Sulfato sódico [ $Na_2SO_4$ , Sharlau]
- Ácido 1,2,3,4-butantetracarboxílico [ $(-CH(CO_2H)CH_2CO_2H)_2$ , Merck]
- Anhídrido acético [ $C_4H_6O_3$ , Sharlau]
- Tolueno [ $C_6H_5CH_3$ , Sharlau]
- Metilamina 2M [ $CH_3NH_2$ , Sharlau]
- Trietilamina [ $(C_2H_5)_3N$ , Sharlau]
- Dihidrocloruro de 4,4'-bipiperidina [ $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$ , Merck]
- Diclorometano [ $CH_2Cl_2$ , Sharlau]
- Acetonitrilo [ $CH_3CN$ , Sharlau]
- Ioduro de metilo [ $CH_3I$ , Merck]
- *cis-tert*-Butil-5-oxohexahidrociclopenta[c]pirrol-2(1H)-carboxilato [ $C_{12}H_{19}NO_3$ , ABCR]
- Dimetilamina [ $C_2H_7N$ , Sharlau]
- Cianoborohidruro sódico [ $NaBH_3CN$ , Merck]
- Formaldehído [ $CH_2O$ , 37% en peso, Sharlau]
- Hidróxido potásico [ $KOH$ , Merck]

- Cloruro sódico [ $\text{NaCl}$ , Merck]
- Dianhídrido del ácido 1,2,4,5-ciclohexantetracarboxílico [ $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$ , ABCR]
- 1,4-cicloxexanodiona [ $\text{C}_6\text{H}_8(=\text{O})_2$ , Merck]
- Pirrolidina [ $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}$ , Merck]
- 2-Adamantanona [ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ , Merck]
- ácido 1-adamantanacético [ $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , Merck]
- Hidrocloruro *N*-etil-*N'*-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC·HCl) [ $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3 \text{HCl}$ , Merck]
- Ácido cítrico [ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , Merck]
- Carbonato sódico [ $\text{NaHCO}_3$ , 10% en peso, Merck]

### 3.1.2. Síntesis de *N,N'*-dietilbiciclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3:5,6 dipirrolidina (DEBOP)

La síntesis del agente director de estructura orgánico DEBOP se lleva a cabo en dos etapas (**Figura 3.3.**) a partir del dianhídrido del ácido biciclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxílico, de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura [1].



**Figura 3.3.** Ruta sintética del agente director de estructura DEBOP.

Para la síntesis de la diimida (intermedio I), 13.0 g (52.5 mmol) del dianhídrido del ácido biciclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxílico se calientan a 75° C durante 5 días, en presencia de 250.0 mL de una disolución de EtNH<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O (70 % en peso). Transcurrido este periodo de tiempo, se concentra parcialmente a vacío apareciendo un precipitado que se filtra y seca a vacío obteniendo 14.5 g de la diimida esperada como un sólido blanco (rendimiento 91%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz) δ (ppm): 6.1 (dd, 2H, *J*= 6, 4 Hz, CH=CH), 3.8 (m, 2H, 2·CH-CH=CH), 3.4 (q, 4H, *J*= 6 Hz, 2·CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.0 (m, 4H,

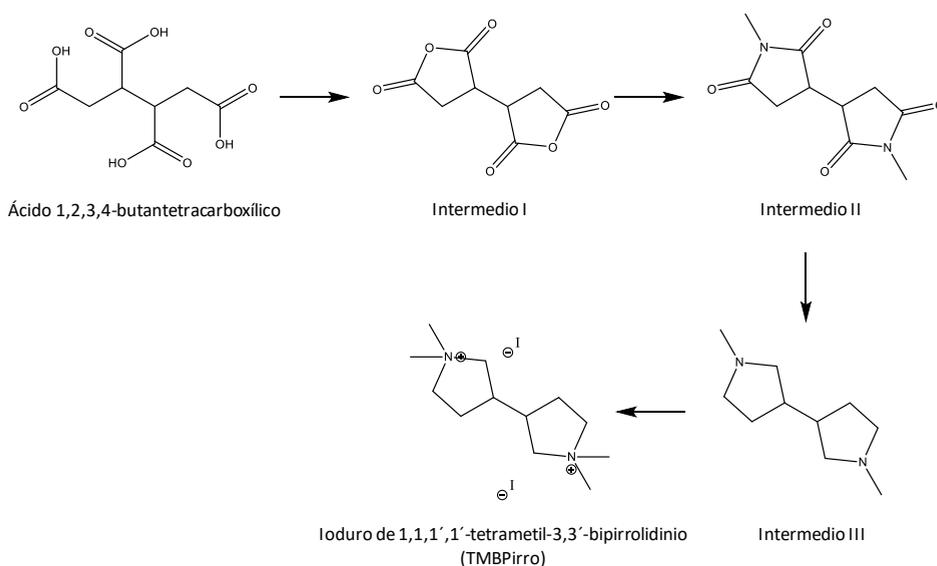
4·CH-C=O) y 1.1 (t, 6H,  $J = 6$  Hz, 2·CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75.46 MHz) δ (ppm): 176.5, 130.7, 42.8, 33.8, 33.5 y 12.9.

Para la reducción de la diimida resultante de la etapa anterior (intermedio I), 9.0 g de LiAlH<sub>4</sub> (237.3 mmol) se purgan con N<sub>2</sub> y se suspenden en 400.0 mL de THF anhidro. La mezcla se introduce en un baño de hielo y sobre ella se adicionan lentamente 14.5 g (47.8 mmol) de la diimida inicial. Terminada la adición se cambia el baño de hielo por uno de silicona y se calienta a reflujo durante 6 horas. Finalmente, se mantiene en agitación continua a temperatura ambiente durante toda la noche. Transcurrido este periodo se introduce la mezcla en un baño de hielo y se adicionan 10.0 mL de H<sub>2</sub>O, 6.0 mL de NaOH (15%) y 6.0 mL de H<sub>2</sub>O, manteniéndose con agitación continua a temperatura ambiente durante 1 h. El crudo se filtra con un embudo de pliegues y el filtrado resultante se concentra hasta casi sequedad. A continuación, el producto concentrado se vierte sobre H<sub>2</sub>O extrayéndose con acetato de etilo. Posteriormente, se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se concentra obteniendo 9.5 g de la diamina DEBOP como un sirope amarillento (rendimiento 80%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz) δ (ppm): 5.9 (m, 2H, CH=CH), 3.0 (m, 4H, 2·CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.3 (m, 4H, 2·CH<sub>2</sub>-N), 2.2 (m, 2H, 2·CH-CH=CH), 1.7 (m, 4H, 4·CH-C-N) y 0.9 (m, 6H, 2·CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75.46 MHz) δ (ppm): 135.2, 58.3, 49.7, 44.2, 35.4 y 13.8.

### 3.1.3. Síntesis de Ioduro de 1,1,1',1'-tetrametil-3,3'-Bipirrolidinio (TMBPirro)

La síntesis del agente director de estructura orgánica TMBPirro se lleva a cabo en cuatro etapas (**Figura 3.4.**) a partir del ácido 1,2,3,4-butanetetracarboxílico [2,3].



**Figura 3.4. Ruta sintética para la obtención del agente director TMBPirro.**

30.3 g (129.4 mmol) del ácido 1,2,3,4-butanetetracarboxílico se suspenden en 300.0 mL de anhídrido acético, calentando la mezcla a 120 °C durante 36 horas. El precipitado blanco obtenido se filtra a vacío y se seca en estufa obteniendo 21.2 g del dianhídrido deseado (intermedio I) como un sólido blanco (rendimiento 83%).

**$^1\text{H}$  RMN** (DMSO- $d_6$ , 300.13 MHz)  $\delta$  (ppm): 3.8 (m, 2H, 2·CH) y 3.1 (m, 4H, 2·CH<sub>2</sub>).  **$^{13}\text{C}$  RMN** (DMSO- $d_6$ , 75.46 MHz)  $\delta$  (ppm): 173.3, 170.7, 40.5 y 32.7.

15.0 g (75.7 mmol) del intermedio I se suspenden en 250.0 mL de tolueno. Sobre la suspensión se añaden 83.0 mL (166.6 mmol) de una disolución 2.0 M de metilamina en CH<sub>3</sub>OH, seguidos de 21.0 mL (151.4 mmol) de trietilamina. La mezcla se calienta a 110 °C durante 93 horas. El precipitado formado transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca en estufa, obteniendo 14.8 g de la diimida deseada (intermedio II) como un sólido blanco (rendimiento 87%).

**$^1\text{H}$  RMN** (DMSO- $d_6$ , 300.13 MHz)  $\delta$  (ppm): 3.3 (m, 2H, 2·CH), 2.8 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>) y 2.5 (m, 4H, 2·CH<sub>2</sub>).  **$^{13}\text{C}$  RMN** (DMSO- $d_6$ , 75.46 MHz)  $\delta$  (ppm): 177.8, 176.2, 39.7, 31.9 y 24.4.

10.5 g de LiAlH<sub>4</sub> (276.9 mmol) se purgan con N<sub>2</sub> y se suspenden en 300.0 mL de THF anhidro. La mezcla se introduce en un baño de hielo y sobre ella se adicionan en pequeñas porciones 14.8 g (66.1 mmol) del intermedio II anteriormente obtenido. Terminada la adición se cambia el baño de hielo por uno de silicona y se calienta a reflujo durante 16 h. El crudo se enfría, primero a temperatura ambiente y luego se introduce en un baño de hielo y se adicionan 10.0 mL de H<sub>2</sub>O, 6.0 mL de NaOH (10 %) y 6.0 mL de H<sub>2</sub>O, manteniéndose con agitación continua a temperatura ambiente 1 h. El crudo se filtra a través de un embudo de pliegues y se lava con acetato de etilo (AcOEt) abundantemente. Finalmente, se concentra a vacío proporcionando 2.3 g (rendimiento 21%) de la diamina deseada (intermedio III) con la suficiente pureza para ser utilizada en la siguiente etapa.

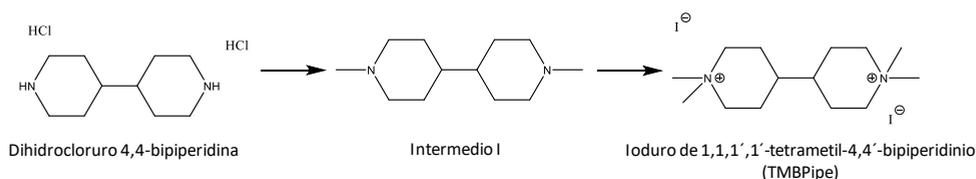
**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz) δ (ppm): 2.5-2.2 [m, 8H, CH<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 2.0 [sa, 6H, 2·CH<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 1.8 (m, 2H, 2·CH-CH<sub>2</sub>) y 1.7 (m, 4H, 2·CH-CH<sub>2</sub>).  
**<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 75.46 MHz) δ (ppm): 61.1, 56.0, 43.3, 42.0 y 30.0.

6.7 g de la diamina previamente obtenida (39.9 mmol) se disuelven en 80.0 mL de CH<sub>3</sub>CN. Sobre la disolución, se adicionan a través de un embudo de presión compensada, gota a gota, 25.0 mL (291.7 mmol) de CH<sub>3</sub>I. Terminada la adición la mezcla se deja con agitación continua a temperatura ambiente durante 5 días, añadiendo entonces 20.0 mL (237.6 mmol) más de CH<sub>3</sub>I; dejándose de nuevo con agitación continua hasta completar 2 semanas. Transcurrido este tiempo, el sólido blanco obtenido se filtra a vacío y se seca en estufa, obteniendo 10.5 g de la sal amonio dicatiónica deseada en forma de diioduro (rendimiento 60%). **Nota:** el desdoblamiento de los picos de RMN lleva a pensar en la presencia de dos posibles conformaciones del producto.

**<sup>1</sup>H RMN** (D<sub>2</sub>O, 300.13 MHz) δ (ppm): 3.8 y 3.6 [m, 8H, CH<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 3.2, 3.1 (sa, 12H, 4·CH<sub>3</sub>N), 2.8 (m, 2H, 2·CH-CH<sub>2</sub>) y 2.4, 2.0 (m, 4H, 2·CH-CH<sub>2</sub>).  
**<sup>13</sup>C RMN** (D<sub>2</sub>O, 75.46 MHz) δ (ppm): 69.2, 68.8, 66.0, 65.7, 53.6, 52.5, 27.5 y 27.3. **Análisis Teórico.** para C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C, 31.9; H, 5.8; N, 6.2. **Experimental:** C, 31.5; H, 5.8; N, 6.3.

### 3.1.4. Síntesis de Ioduro de 1,1,1',1'-tetrametil-4,4'-Bipiperidinio (TMBPipe)

La síntesis de la molécula orgánica TMBPipe se lleva a cabo en dos pasos de síntesis (**Figura 3.5.**) a partir del dihidrocloruro 4,4'-bipiperidina.



**Figura 3.5. Ruta de síntesis para la obtención de TMBPipe.**

5.0 g (20.7 mmol) de 4,4'-bipiperidina en forma de dihidrocloruro se dejan durante 24 horas en agitación con una mezcla que contiene 75.0 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y 75.0 mL de una disolución acuosa (10%) de NaOH. Transcurrido este tiempo la fase orgánica se separa y se concentra a vacío. El producto obtenido se disuelve en 10.0 mL (123.2 mmol) de formaldehído en agua (37% en peso). Sobre la nueva disolución se gotean lentamente 5.0 mL (132.5 mmol) de ácido fórmico. La mezcla se calienta a reflujo durante toda la noche. Se enfría a temperatura ambiente y se recoge con 200.0 mL de una disolución 3M de NaOH, extrayéndose con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . El conjunto de fases orgánicas se seca sobre  $\text{MgSO}_4$  y se concentran a vacío obteniendo 2.3 g (rendimiento 57%) de la diamina metilada (intermedio I) con una pureza suficiente para su uso en la siguiente etapa de reacción.

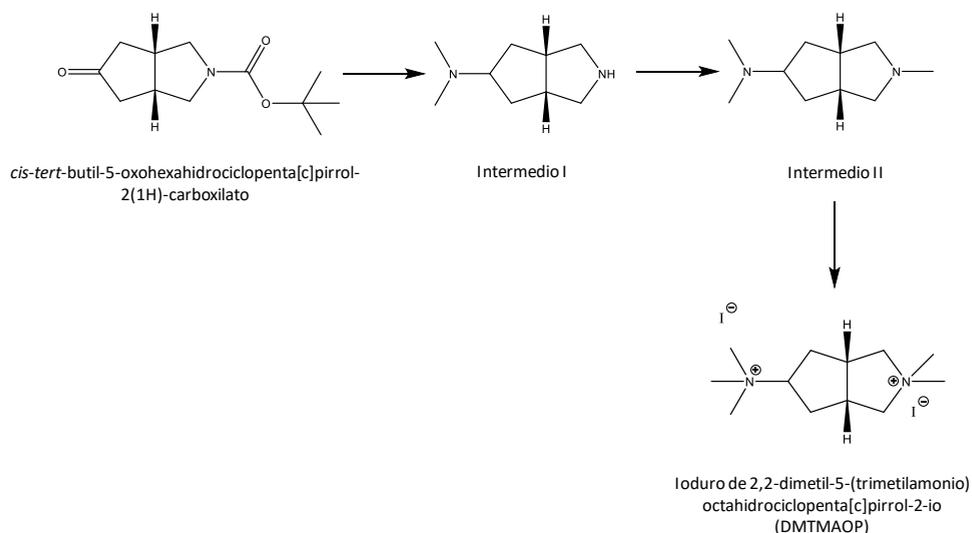
**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz) δ (ppm): 4.7 [m, 2H, 2·N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 4.0 (s, 6H, 2·n-CH<sub>3</sub>), 3.7 [m, 2H, 2·N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 3.5 (m, 4H, 2·CHCH<sub>2</sub>), 3.1 (m, 4H, 2·CHCH<sub>2</sub>) y 2.7 (m, 2H, 2·2·CHCH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 75.46 MHz) δ (ppm): 55.5, 45.7, 39.5 y 28.8.

2.3 g del intermedio I (11.7 mmol) se disuelven en 25.0 mL de CH<sub>3</sub>CN. Sobre esta disolución se añaden gota a gota con un embudo de presión compensada 15.0 mL (236.7 mmol) de CH<sub>3</sub>I. Terminada la adición, la mezcla se deja con agitación continua a temperatura ambiente durante 7 días. Transcurrido este tiempo, el sólido blanco obtenido se filtra a vacío y se seca en estufa, obteniendo así 5.3 g de la sal amonio dicatiónica deseada en forma de diioduro (rendimiento 95%).

**<sup>1</sup>H RMN** (D<sub>2</sub>O, 300.13 MHz) δ (ppm): 3.4 y 3.2 [m+m, 8H, 4·N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 3.1 y 3.0 (sa+sa, 12H, 4·CH<sub>3</sub>N), 1.8 y 1.6 (m+m, 8H, 4·CH-CH<sub>2</sub>) y 1.5 (m, 2H, 2·CH-CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C RMN** (D<sub>2</sub>O, 75.46 MHz) δ (ppm): 62.4, 56.1, 46.7, 36.2 y 23.3. **Análisis Teórico** para C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C, 35.0; H, 6.3; N, 5.8. **Experimental**: C, 35.3; H, 6.4; N, 6.1.

### 3.1.5. Síntesis de Ioduro de 2,2-dimetil-5-(trimetilamonio) octahidrociclopenta[c]pirrol-2-io (DMTMAOP)

La síntesis de la molécula orgánica DMTMAOP se lleva a cabo en tres pasos de síntesis (**Figura 3.6.**) a partir del *cis-tert*-butil-5-oxohexahidrociclopenta[c]pirrol-2(1H)-carboxilato comercial.



**Figura 3.6. Ruta de síntesis para la obtención de DMTMAOP.**

12.0 mL (67.2 mmol) de una disolución 5.6 M de dimetilamina en EtOH se diluyen en 40.0 mL de MeOH. La disolución se enfría en un baño de hielo y sobre ella se añade gota a gota otra disolución de HCl (5N en MeOH) hasta alcanzar pH= 7-8. A continuación, se adicionan 4.7 g (21.2 mmol) de *cis-tert*-butil-5-oxohexahidrociclopenta[c]pirrol-2(1H)-carboxilato comercial seguidos de 1.1 g (17.0 mmol) de NaBH<sub>3</sub>CN. La mezcla obtenida permanece en agitación

a temperatura ambiente durante 72 h. Transcurrido este tiempo, el posible exceso de reactivo se neutraliza añadiendo HCl (5N en MeOH) hasta conseguir  $\text{pH} < 2$ ; desplazando con una corriente de  $\text{N}_2$  el HCN generado hasta una trampa saturada de KOH. El crudo resultante se concentra parcialmente a vacío, y posteriormente, se basifica con KOH (25%) hasta  $\text{pH} > 12$ ; se añade NaCl hasta la saturación; y se vierte sobre  $\text{H}_2\text{O}$  extrayéndose tres veces con diclorometano ( $3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Tras secar sobre  $\text{MgSO}_4$ , se filtra y se seca a vacío obteniendo de forma cuantitativa (3.5 g) de la diamina que presenta el N endocíclico sin metilar (intermedio I) con suficiente pureza para ser utilizada en la siguiente etapa de síntesis.

**$^1\text{H}$  RMN** ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz)  $\delta$  (ppm): 2.5-2.0 [m, 5H,  $2 \cdot \text{CH}_2\text{NH} + \text{CH-N}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.8 [sa, 6H,  $\text{CH-N}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.7 (m, 2H,  $2 \cdot \text{CH}$ ) y 1.0 + 0.8 (m+m, 4H,  $2 \cdot \text{CH-CH}_2\text{-CH}$ ).  **$^{13}\text{C}$  RMN** ( $\text{CDCl}_3$ , 75.46 MHz)  $\delta$  (ppm): 68.5, 54.0, 44.3, 42.2 y 38.1.

3.5 g (22.9 mmol) de la diamina previamente obtenida se disuelven en 10.0 mL (123.2 mmol) de formaldehído (disolución acuosa al 37%). Sobre la nueva disolución se gotean lentamente 4.5 mL (119.3 mmol) de ácido fórmico y a continuación la mezcla se calienta a reflujo durante 24 horas. Posteriormente, se enfría a temperatura ambiente y se recoge con 200.0 mL de una disolución 3M de NaOH, extrayéndose con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . El conjunto de fases orgánicas se seca sobre  $\text{MgSO}_4$  y se concentra a vacío obteniendo 3.1 g (rendimiento 80%) de la diamina metilada (intermedio II)

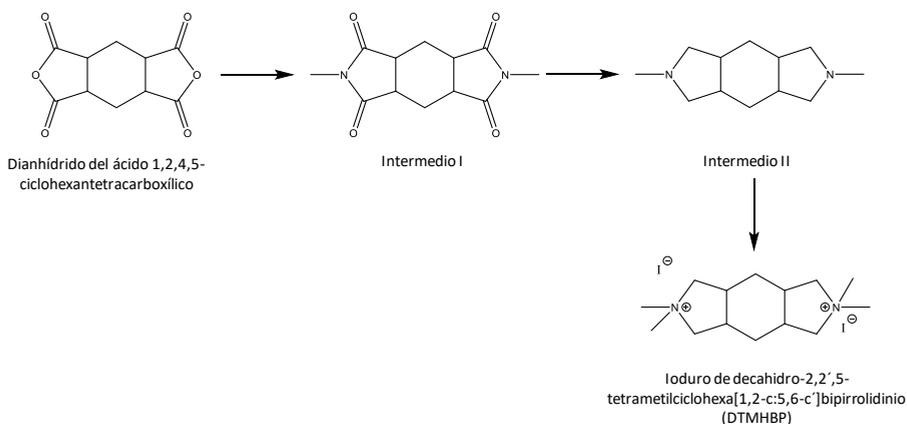
**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz) δ (ppm): 2.5-1.5 (m, 16H) y 1.6 + 0.8 (m+m, 4H, 2·CH-CH<sub>2</sub>-CH). **<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 75.46 MHz) δ (ppm): 68.7, 62.8, 43.9, 41.2, 41.0 y 37.5.

3.1 g de la diamina obtenida (18.2 mmol) se disuelven en 25.0 mL de CH<sub>3</sub>CN. Sobre la disolución se añade gota a gota con un embudo de presión compensada 20.0 mL (210.9 mmol) de CH<sub>3</sub>I. Terminada la adición, la mezcla se mantiene en agitación continua a temperatura ambiente durante 1 semana. Transcurrido este periodo de tiempo, el sólido blanco obtenido se filtra a vacío y se seca en estufa, obteniendo 7.8 g de la sal de amonio dicatiónica deseada en forma de diioduro (rendimiento 95%).

**<sup>1</sup>H RMN** (D<sub>2</sub>O, 300.13 MHz) δ (ppm): 3.8+3.4 [m+m, 4H, 2·CH<sub>2</sub>-N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 3.2-3.0 (m, 18H, 3·CH + 5·N-CH<sub>3</sub>) y 2.4 + 1.7 (m+m, 4H, 2·CH-CH<sub>2</sub>-CH). **<sup>13</sup>C RMN** (D<sub>2</sub>O, 75.46 MHz) δ (ppm): 76.1, 70.3, 52.5, 52.0, 51.1, 37.9 y 30.3. **Análisis Teórico** para C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C, 31.9; H, 5.8; N, 6.2. **Experimental:** C, 31.1; H, 5.6; N, 5.9.

### 3.1.6. Síntesis de Ioduro de decahidro-2,2',5-tetrametilciclohexa [1,2-c:5,6-c']bipirrolidinio (DTMHBP)

La síntesis de la molécula orgánica DTMHBP se lleva a cabo en tres etapas de síntesis (**Figura 3.7.**) a partir del dianhídrido del ácido 1,2,4,5-ciclohexantetracarboxílico [3].



**Figura 3.7. Ruta sintética para la obtención de DTMHBP.**

12.6 g (56.0 mmol) de dianhídrido del ácido 1,2,4,5-ciclohexantetracarboxílico se suspenden en 180.0 mL de tolueno. Sobre la suspensión se añaden 62.0 mL (124.0 mmol) de una disolución 2.0 M de metilamina en MeOH, seguidos de 15.6 mL (111.9 mmol) de trietilamina. La mezcla se calienta a 110 °C durante 92 horas. El precipitado formado transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca en estufa, obteniendo 16.8 g de la diimida deseada (intermedio I) como un sólido blanco (cuantitativa).

**<sup>1</sup>H RMN** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300.13 MHz) δ (ppm): 3.1 (m, 6H, 2·N-CH<sub>3</sub>), 2.3 (m, 4H, 4·CH) y 1.5-1.2 (m, 4H, 2·CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C RMN** (DMSO-d<sub>6</sub>, 75.46 MHz) δ (ppm): 177.8, 175.0, 48.5, 46.5, 32.2, 32.7, 25.5 y 24.2.

12.5 g de LiAlH<sub>4</sub> (329.6 mmol) se purgan con N<sub>2</sub> y se suspenden en 350.0 mL de THF anhidro. La mezcla se introduce en un baño de hielo y sobre ella se adicionan lentamente 12.5 g (66.9 mmol) de la diimida anteriormente obtenida. Terminada la adición se cambia el baño de hielo por uno de silicona y se calienta a reflujo durante 16 h. El crudo se enfría, primero a temperatura ambiente y luego se introduce en un baño de hielo y se adicionan 10.0 mL de H<sub>2</sub>O, 8.0 mL de NaOH (15%) y 5.0 mL de H<sub>2</sub>O, manteniéndose con agitación continua a temperatura ambiente durante 1 h. El crudo se filtra a través de un embudo de pliegues lavando con abundante AcOEt. Finalmente, se concentra a vacío y se obtienen 3.9 g (rendimiento 30%) de la diamina (intermedio II) con la suficiente pureza para ser utilizada en la siguiente etapa.

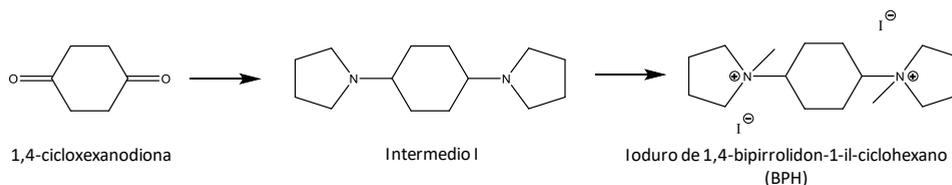
**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz) δ (ppm): 3.9+2.6 [m+m, 8H, CH<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 2.1 [sa, 6H, 2·CH<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 1.7 (m, 4H, 2·CH-CH<sub>2</sub>) y 1.4+1.0 (m+m, 4H, 2·CH-CH<sub>2</sub>-CH). **<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 75.46 MHz) δ (ppm): 63.6, 42.0, 36.7 y 29.7.

3.9 g del intermedio II (20.0 mmol) se disuelven en 40.0 mL de CH<sub>3</sub>CN. Sobre esta disolución se gotean, a través de un embudo de presión compensada 15.0 mL (175.0 mmol) de CH<sub>3</sub>I. Terminada la adición la mezcla se mantiene en agitación continua a temperatura ambiente durante 4 días, añadiendo entonces 5.0 mL (58.3 mmol) más de CH<sub>3</sub>I; dejándose de nuevo con agitación continua hasta completar 1 semana. Transcurrido este tiempo, el sólido blanco obtenido se filtra a vacío y se seca en estufa, obteniendo 4.8 g de la sal de amonio dicatiónica en forma de diioduro (rendimiento 50%).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300.13 MHz)  $\delta$  (ppm): 3.8 [m, 8H, 4- $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ], 3.3-3.0 (m, 12H, 4- $\text{CH}_3\text{N}$ ), 2.8 (m, 2H, 2- $\text{CH}-\text{CH}_2$ ) 1.7 (m, 4H, 4- $\text{CH}-\text{CH}_2$ ) y 1.3 (m, 2H, 2- $\text{CH}-\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 75.46 MHz)  $\delta$  (ppm): 70.1, 69.0, 52.5, 50.7, 33.7, 30.2, 25.5 y 22.6. **Análisis Teórico** para  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{I}_2\text{N}_2$ : C, 35.2; H, 5.9; N, 5.9. **Experimental**: C, 33.1; H, 6.3; N, 5.4.

### 3.1.7. Síntesis de Ioduro de 1,4-bipirrolidón-1-il-ciclohexano (BPH)

La síntesis de la molécula orgánica BPH se lleva a cabo en dos pasos de síntesis (**Figura 3.8.**) a partir de la 1,4-cicloxexanodiona.



**Figura 3.8.** Ruta sintética para la obtención de BPH.

35.0 mL (426.2 mmol) de pirrolidina se disuelven en 150.0 mL de MeOH. La disolución se enfría en un baño de hielo y sobre ella añade gota a gota una disolución de HCl (5N en MeOH) hasta alcanzar pH= 7-8. Entonces se adicionan 9.7 g (86.8 mmol) de 1,4-cicloxexanodiona y la nueva disolución se mantiene en agitación 5 h para asegurar la formación de la doble enamina. Pasado este periodo, se añaden 9.0 g (143.2 mmol) de  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  y la mezcla obtenida se mantiene en agitación continua a temperatura ambiente durante 70 h. Transcurrido este tiempo, el posible exceso de reactivo se neutraliza añadiendo

HCl (5N en MeOH) hasta conseguir pH < 2; desplazando con una corriente de N<sub>2</sub> el HCN generado hasta una trampa saturada de KOH. El crudo resultante se concentra parcialmente a vacío y a continuación, se basifica con KOH (25%) hasta pH > 12; se añade NaCl hasta la saturación; y se vierte sobre H<sub>2</sub>O extrayéndose con diclorometano. Tras secar sobre MgSO<sub>4</sub>, se filtra y se seca a vacío obteniendo 17.7 g (rendimiento 92%) de la diamina (intermedio I).

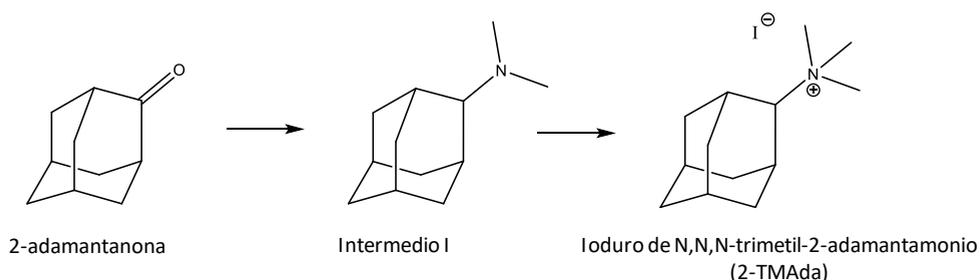
**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz) δ (ppm): 2.2 [m, 10H, 4·CH<sub>2</sub>N-CH + 2·CH-N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] y 1.4 [m, 16H, 8·CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N]. **<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 75.46 MHz) δ (ppm): 63.1, 60.1, 51.5, 51.1, 30.4, 27.6 y 23.0.

17.7 g de la diamina previamente obtenida (79.6 mmol) se disuelven en 100.0 mL de CH<sub>3</sub>CN. Sobre la disolución se añade gota a gota, a través de un embudo de presión compensada 40.0 mL (642.5 mmol) de CH<sub>3</sub>I. Terminada la adición la mezcla se deja con agitación continua a temperatura ambiente durante 2.5 días. Transcurrido este periodo se añaden 35.0 mL (562.2 mmol) más de CH<sub>3</sub>I, dejándolo de nuevo con agitación hasta completar 1 semana. El sólido blanco obtenido se filtra a vacío y se seca en estufa, obteniendo 34.2 g de la sal de amonio dicatiónica deseada en forma de diioduro (rendimiento 85%).

**<sup>1</sup>H RMN** (D<sub>2</sub>O, 300.13 MHz) δ (ppm): 3.5 [m, 8H, 4·(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N] 2.9 (m, 8H, 2·CH-N + 2·N-CH<sub>3</sub>) y 2.4-1.7 (m, 16H, 8·CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C RMN** (D<sub>2</sub>O, 75.46 MHz) δ (ppm): 71.7, 64.2, 42.8, 25.2 y 21.0. **Análisis Teórico** para C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C, 37.9; H, 6.4; N, 5.5. **Experimental**: C, 37.7; H, 6.4; N, 5.8.

### 3.1.8. Síntesis de Ioduro de *N,N,N*-trimetil-2-adamantamonio (2-TMA<sub>da</sub>)

La síntesis de la molécula orgánica 2-TMA<sub>da</sub> se lleva a cabo en dos etapas de síntesis (**Figura 3.9.**) a partir de la 2-adamantanona [4,5].



**Figura 3.9.** Ruta sintética que conduce al agente director de estructura 2-TMA<sub>da</sub>.

Para la preparación de la amina (intermedio I), 50.0 mL (100.5 mmol) de una disolución 2.0 M de CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> en MeOH se diluyen con 30.0 mL de MeOH. La disolución se enfría con un baño de hielo y sobre ella se añade gota a gota una disolución de HCl (5N en MeOH) hasta alcanzar pH= 7-8. A continuación, se adicionan 5.0 g (33.5 mmol) de 2-adamantanona seguidos de 1.6 g (26.8 mmol) de NaBH<sub>3</sub>CN. La mezcla obtenida permanece con agitación continua a temperatura ambiente durante 72 h. Transcurrido este tiempo, el posible exceso de reactivo se neutraliza añadiendo HCl (5N en MeOH) hasta conseguir pH < 2; desplazando con una corriente de N<sub>2</sub> el HCN generado hasta una trampa saturada de KOH. El crudo resultante se concentra parcialmente a vacío y posteriormente se basifica con KOH (25 %) hasta pH > 12; se añade NaCl hasta saturación; y se vierte sobre H<sub>2</sub>O extrayéndolo tres veces con diclorometano. Tras secar sobre MgSO<sub>4</sub>, se filtra y se seca a vacío obteniendo 5.9 g del intermedio I como un sólido blanco (rendimiento 95%).

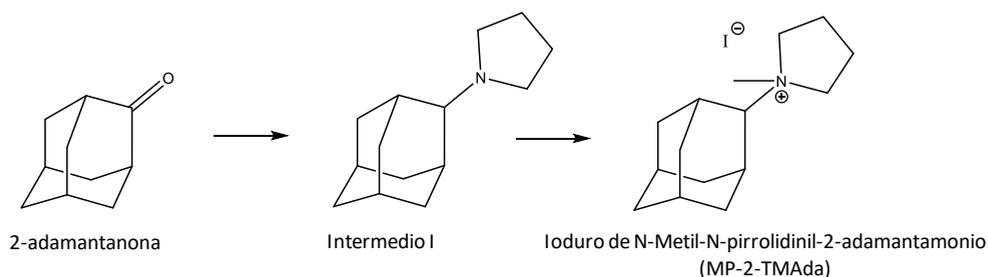
**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz) δ (ppm): 2.2 (sa, 1H, CH-N), 2.1 (s, 6H, 2·CH<sub>3</sub>-N) y 2.0-1.3 (m, 14H, protones alifáticos). **<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 75.46 MHz) δ (ppm): 70.5, 43.1, 38.7, 31.3, 29.7 y 27.0.

5.9 g (32.7 mmol) de la amina previamente obtenida (intermedio I) se disuelven en 40.0 mL de MeOH. Sobre la disolución se añade gota a gota con un embudo de presión compensada 20.0 mL de CH<sub>3</sub>I. Terminada la adición la mezcla se deja con agitación continua a temperatura ambiente durante 7 días. El precipitado obtenido transcurrido este tiempo se filtra a vacío, se lava con éter dietílico y se seca en estufa, obteniendo 6.7 g de la sal de amonio en forma de ioduro (rendimiento 64%).

**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz) δ (ppm): 4.0 [m, 1H, CH-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.5 [sa, 9H, CH-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.7 (m, 2H, 2·CH-CH-N) y 2.2-1.7 (m, 12H, protones alifáticos). **<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 75.46 MHz) δ (ppm): 79.7, 54.4, 39.7, 37.3, 31.7, 29.0, 27.0 y 26.1. **Análisis Teórico** para C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>IN: C, 48.6; H, 7.5; N, 4.4. **Experimental:** C, 48.9; H, 7.9; N, 4.3.

### 3.1.9. Síntesis de Ioduro de N-Metil-N-pirrolidinil-2-adamantamonio (MP-2-TMAda)

La molécula orgánica MP-2-TMAda fue sintetizada a partir de la 2-adamantanona en dos pasos de síntesis (**Figura 3.10.**).



**Figura 3.10. Ruta sintética para la obtención de MP-2-TMAda.**

10.0 mL (119.9 mmol) de pirrolidina se disuelven en 100.0 mL de MeOH. A continuación, la disolución se enfría con un baño de hielo y sobre ella se gotea otra disolución de HCl (5N en MeOH) hasta alcanzar pH= 7-8. Posteriormente, se adicionan 6.0 g (40.0 mmol) de 2-adamantanona seguidos de 2.0 g (32.0 mmol) de NaBH<sub>3</sub>CN. La mezcla obtenida permanece con agitación continua a temperatura ambiente durante 72 h. Transcurrido este tiempo, el posible exceso de reactivo se neutraliza añadiendo HCl (5N en MeOH) hasta conseguir pH < 2; desplazando con una corriente de N<sub>2</sub> el HCN generado hasta una trampa saturada de KOH. El crudo resultante se concentra parcialmente a vacío. El residuo obtenido se basicifica con KOH (25%) hasta pH > 12; después se añade NaCl hasta la saturación; y se vierte sobre H<sub>2</sub>O extrayéndolo tres veces con diclorometano. Tras secar sobre MgSO<sub>4</sub>, se filtra y se seca a vacío obteniendo

8.6 g de la amina deseada (intermedio I) con una pureza suficiente para ser utilizada en la siguiente etapa de síntesis.

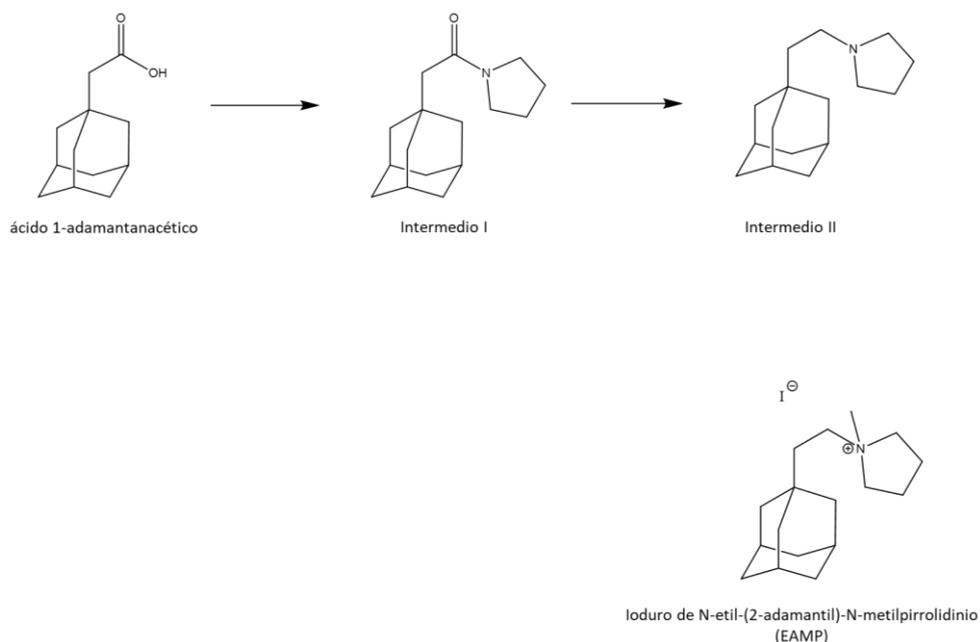
**$^1\text{H}$  RMN** ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz)  $\delta$  (ppm): 2.9 (sa, 1H,  $\text{CH-N}$ ), 2.4 (sa, 1H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ) y 2.1-1.4 (m, 14H, protones alifáticos).  **$^{13}\text{C}$  RMN** ( $\text{CDCl}_3$ , 75.46 MHz)  $\delta$  (ppm): 70.0, 38.0, 37.2, 31.6, 31.5, 27.6 y 23.4.

5.4 g (26.1 mmol) de la amina previamente obtenida (intermedio I) se disuelven en 40.0 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Sobre la disolución se gotean, a través de un embudo de presión compensada 16.3 mL (261.1 mmol) de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Terminada la adición la mezcla se deja con agitación continua a temperatura ambiente durante 7 días. La disolución resultante se concentra parcialmente a vacío apareciendo un precipitado blanco que se filtra a vacío, se lava con éter dietílico y se seca en la estufa obteniendo 4.2 g de la sal de amonio deseada en forma de ioduro (rendimiento 47 %).

**$^1\text{H}$  RMN** ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz)  $\delta$  (ppm): 3.7 [m, 4H,  $\text{CH-N}(\text{CH}_2)_2$ ], 3.6 [m, 1H,  $\text{CH-N}(\text{CH}_2)_2$ ], 3.2 (sa, 3H,  $\text{CH-NCH}_3$ ), 2.6 (m, 2H, 2- $\text{CH-CH-N}$ ) y 2.4-1.7 (m, 12H, protones alifáticos).  **$^{13}\text{C}$  RMN** ( $\text{CDCl}_3$ , 75.46 MHz)  $\delta$  (ppm): 80.2, 65.7, 54.1, 41.1, 38.8, 37.8, 33.0, 31.5, 29.1, 27.6 y 22.0. **Análisis Teórico** para  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}$ : C, 51.9; H, 7.6; N, 4.1. **Experimental**: C, 50.7; H, 7.5; N, 4.3.

### 3.1.10. Síntesis de Ioduro de *N*-etil-(2-adamantil)-*N*-metilpirrolidinio (EAMP)

La síntesis de la molécula orgánica EAMP se lleva a cabo en tres pasos de síntesis (**Figura 3.11.**) a partir del ácido 1-adamantanacético [4,5].



**Figura 3.11. Ruta de síntesis para la obtención de EAMP.**

5.0 g (26.0 mmol) de ácido 1-adamantanacético se disuelven en 130.0 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La disolución se introduce en un baño de hielo y sobre ella se añaden sucesivamente: 2.2 mL (26.0 mmol) de pirrolidina, 3.6 mL (26.0 mmol) de trietilamina y 5.0 g (26.0 mmol) de *N*-etil-*N*-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida en forma de hidrocloreuro (EDC·HCl). La mezcla resultante

permanece con agitación continua a temperaturas entre 0 - 5 °C durante toda la noche. Transcurrido este tiempo se vierte sobre H<sub>2</sub>O y la fase orgánica separada se lava sucesivamente con ácido cítrico (1N); una disolución de NaHCO<sub>3</sub> (10 %) y H<sub>2</sub>O. A continuación, se seca sobre MgSO<sub>4</sub>, se filtra a través de un filtro de pliegues y se concentra a vacío obteniendo 3.4 g (rendimiento 53 %) de la amida deseada (intermedio I) con una pureza suficiente para su uso en la siguiente etapa.

**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz) δ (ppm): 3.4 [m, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 2.0 (sa, 2H, CH<sub>2</sub>-C=O), 1.9 (m, 3H, 3-CH adamantano) y 1.6 (m, 12H, 6-CH<sub>2</sub> esqueleto adamantano). **<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 75.46 MHz) δ (ppm): 170.0, 48.2, 47.7, 45.4, 42.7, 36.8, 33.6, 28.7, 26.2 y 24.4.

0.7 g de LiAlH<sub>4</sub> (16.9 mmol) se purgan con N<sub>2</sub> y se suspenden en 50.0 mL de THF anhidro. La mezcla se introduce en un baño de hielo y sobre ella se adicionan lentamente, a través de un embudo de presión compensada, los 3.4 g (13.5 mmol) de la amida anteriormente obtenida disueltos en 25.0 mL de THF anhidro. Terminada la adición se cambia el baño de hielo por uno de aceite y se calienta a reflujo durante 16 h. El crudo se enfría, primero a temperatura ambiente y luego se introduce en un baño de hielo y se adicionan 4.0 mL de H<sub>2</sub>O, 3.0 mL de NaOH (15 %) y 2.0 mL de H<sub>2</sub>O, quedando luego con agitación continua a temperatura ambiente 1 h. El crudo se filtra a través de embudo de pliegues lavando con abundante AcOEt. Posteriormente se concentra a vacío obteniendo 2.3 g (rendimiento 73 %) de la amina deseada (intermedio II) con la suficiente pureza para ser utilizada en la siguiente etapa.

**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz) δ (ppm): 2.4 [m, 6H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 1.9 (m, 3H, 3-CH adamantano), 1.8-1.3 (m, 12H, 6-CH<sub>2</sub> esqueleto adamantano) y 1.2

[m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ].  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75.46 MHz)  $\delta$  (ppm): 54.2, 50.5, 43.1, 42.5, 37.2, 31.7, 28.7 y 23.3.

2.3 g de la amina previamente obtenida (9.6 mmol) se disuelven en 25.0 mL de  $\text{CHCl}_3$ . Sobre la disolución se gotean, a través de un embudo de presión compensada 6.0 mL (96.6 mmol) de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Terminada la adición la mezcla se deja con agitación continua a temperatura ambiente durante 7 días. Transcurrido este tiempo no aparece precipitado alguno, por lo que se baja la temperatura con un baño de hielo y se fuerza la precipitación añadiendo éter dietílico. Así, aparece un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca en estufa, obteniendo 3.2 g de la sal de amonio deseada en forma de yoduro (rendimiento 88%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 300.13 MHz)  $\delta$  (ppm): 3.7-3.4 [m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2)_2$ ], 3.3 [sa, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2)_2$ ], 3.1 (sa, 3H,  $\text{CH}_3\text{-N}(\text{CH}_2)_2$ ), 2.3 (m, 3H, 3- $\text{CH}$  esqueleto adamantano), 2.0 [m, 4H, 2- $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-(CH}_2)_2$ ] y 1.9-1.5 (m, 12H, 6- $\text{CH}_2$  esqueleto adamantano).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 75.46 MHz)  $\delta$  (ppm): 65.4, 61.6, 43.0, 38.1, 37.9, 33.0, 30.0 y 22.6. **Análisis Teórico.** para  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{IN}$ : C, 54.4; H, 8.1; N, 3.7. **Experimental:** C, 53.5; H, 8.1; N, 4.3.

## 3.2. Síntesis de Materiales Microporosos

### 3.2.1. Reactivos empleados

A continuación, se enumera una lista de los diferentes reactivos empleados, así como su proveedor en la síntesis de los materiales descritos en la presente tesis doctoral.

- Isopróxido de aluminio [ $Al[OCH(CH_3)_2]_3$ ,  $\geq 98$  %, Merck]
- Hidróxido de aluminio [ $Al(OH)_3$ , 98 %, Alfa Aesar]
- Ácido ortofosfórico [ $H_3PO_4$ , 85 %, Merck]
- Silica fumante [ $SiO_2$ , Merck]
- Dióxido de germanio [ $GeO_2$ , Merck]
- Ácido fluorhídrico [ $HF$ , 48 %, Merck]
- Hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) [ $(CH_3)_4NOH$ , 25 % Merck]
- Hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) [ $(C_2H_5)_4NOH$ , 35 %, Merck]
- Hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) [ $(C_3H_7)_4NOH$ , 40 %, Merck]
- Hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH) [ $(C_4H_9)_4NOH$ , 40 %, Alfa Aesar]
- Bromuro de tetraetilfosfonio [ $P(Et)_4Br$ ] [ $C_8H_{20}BrP$ , 98 %, ABCR]
- Tetraazaciclotetradecano (Cyclam) [ $C_{10}H_{24}N_4$ , 98 %, Merck]
- Trimetilamina (TrMA) [ $(CH_3)_3N$ , Merck]
- ADEOs en forma de amina/amonio sintetizados de acuerdo a los procedimientos descritos en el apartado anterior
- Agua miliQ (Milipore)

### 3.2.2. Procedimiento Experimental

A lo largo del presente trabajo se han sintetizado diferentes materiales microporosos tipo aluminofosfato y derivados mediante síntesis hidrotermal.

La preparación de los geles de síntesis a partir de los reactivos precursores se llevó a cabo en sistemas cerrados para evitar la evaporación de agua. Los geles homogéneos obtenidos, son transvasados a fundas de teflón que se introducen en autoclaves de acero, los cuales son sometidos a temperaturas comprendidas entre 100 y 200 °C, a la presión autógena del sistema.

El proceso de cristalización puede realizarse en condiciones de agitación dinámicas o estáticas, aunque de forma general en la síntesis de aluminofosfatos se utilizan condiciones estáticas. Transcurrido el tiempo de cristalización, los autoclaves se enfrían, recuperando el sólido resultante mediante filtración a vacío, lavando con abundante agua desionizada y secando la muestra a 100 °C en estufa durante toda la noche.

Los sólidos obtenidos son caracterizados mediante difracción de rayos X de polvo, con el fin de identificar la fase cristalina formada. Para una caracterización más exhaustiva de los materiales sintetizados, es necesario eliminar las moléculas del agente director de estructura orgánico ocluidas en los poros y cavidades lo cual se lleva a cabo por calcinación.

A continuación se describen los procedimientos de síntesis de los materiales microporosos más relevantes obtenidos, caracterizados y estudiados en el desarrollo de la presente tesis doctoral.

### 3.2.2.1. Síntesis de materiales STA-1 con estructura SAO

Los materiales con topología SAO, estudiados en el **Capítulo 4**, han sido cristalizados utilizando como agente director de estructura orgánico DEBOP, previamente descrito en el **Apartado 3.1.2.** de este capítulo.

La síntesis del aluminofosfato puro AIPO-SAO, se emplea como referencia para describir el procedimiento general de síntesis de los materiales con estructura zeolítica tipo SAO.

El agente director de estructura orgánico DEBOP se encuentra en forma neutra como amina, por lo que es necesaria su protonación previa. Para ello, inicialmente se prepara una disolución de 1.0 g (9.0 mmol) de ácido ortofosfórico en 10.9 g (623.1 mmol) de agua milliQ, a la que se añade gota a gota 1.4 g (5.5 mmol) de DEBOP y se agita durante 5 minutos. A continuación se añaden lentamente 1.4 g (6.6 mmol) de isopropóxido de aluminio dando lugar a una suspensión que se mantiene bajo agitación vigorosa durante 2 horas hasta obtener un gel homogéneo. Finalmente se añaden 0.2 g (3.8 mmol) de ácido fluorhídrico para ajustar el pH del gel de síntesis a 7 dejando la mezcla en agitación durante 1 hora. La composición final del gel de síntesis es:

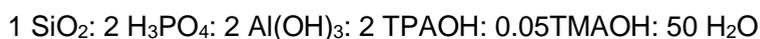


El gel se transvasa a autoclaves de acero con fundas de teflón y se somete a síntesis hidrotermal a 175 °C durante 24 horas en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, los autoclaves se enfrían a temperatura ambiente, recuperando el producto final mediante filtración y lavado con agua caliente y posterior secado a 100 °C en estufa durante toda la noche.

### 3.2.2.2. Síntesis de materiales SAPO-37 estructura FAU

Los materiales con topología faujasita (FAU) estudiados en el **Capítulo 4** han sido sintetizados empleando una mezcla de agentes directores de estructura orgánicos comerciales.

La síntesis del silicoaluminofosfato SAPO-37 se emplea como referencia. En primer lugar, se prepara una disolución de 0.7 g (6.0 mmol) de ácido ortofosfórico en  $2.6 \cdot 10^{-1}$  g (150.0 mmol) de agua milliQ, a la que se añade poco a poco 3.0 g (6.0 mmol) de una disolución de TPAOH en agua y se deja agitar durante 5 minutos hasta obtener una disolución homogénea. A continuación, se añaden 0.6 g (6.0 mmol) de hidróxido de aluminio, dando lugar a una suspensión que se mantiene bajo agitación vigorosa durante 30 minutos, antes de añadir 0.2 g (3.0 mmol) de sílice fumante. Transcurrida una hora de agitación, se añade a la mezcla  $5.5 \cdot 10^{-2}$  g (0.2 mmol) de una disolución de TMAOH en agua y se deja en agitación durante una hora obteniendo un gel de síntesis homogéneo. La composición final del gel de síntesis es:



El gel se transvasa a autoclaves de acero con fundas de teflón y se somete a síntesis hidrotermal a 190 °C durante 72 h en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, los autoclaves se enfrían a temperatura ambiente, recuperando el producto final mediante filtración y lavado con agua caliente y posterior secado a 100 °C en estufa durante toda la noche.

### 3.2.2.3. Síntesis de materiales SAPO-17 estructura tipo ERI

Los materiales con topología erionita (ERI) estudiados en el **Capítulo 5** han sido sintetizados por combinación de mezcla de agentes directores de estructura orgánicos.

La síntesis del silicoaluminofosfato ERI 1 se emplea como referencia para describir la síntesis de los materiales sintetizados con estructura erionita.

En primer lugar se prepara una disolución de 0.4 g (3.6 mmol) de ácido ortofosfórico en 2.6 g (180.0 mmol) de agua milliQ, a la que se añade poco a poco 0.2 g (0.5 mmol) de DMTMAOP y se deja agitar durante 5 minutos hasta obtener una disolución homogénea. A continuación, se añaden 0.5 g (4.5 mmol) de hidróxido de aluminio, dando lugar a una suspensión que se mantiene bajo agitación vigorosa durante 30 minutos, antes de añadir  $5.4 \cdot 10^{-2}$  g (0.9 mmol) de sílice fumante. Transcurrida una hora de agitación, se añade a la mezcla 0.4 g (0.9 mmol) de una disolución de TEAOH y se deja en agitación durante una hora para obtener un gel de síntesis homogéneo. La composición final del gel de síntesis es:



El gel se transvasa a autoclaves de acero con fundas de teflón y se somete a síntesis hidrotermal a 190 °C durante 24 h en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, los autoclaves se enfrían a temperatura ambiente, recuperando el producto final mediante filtración y lavado con agua caliente y posterior secado a 100 °C en estufa durante toda la noche.

#### 3.2.2.4. Síntesis de materiales SAPO-34 con estructura tipo CHA

Los materiales con estructura tipo chabacita (CHA) estudiados en el **Capítulo 5 y 6** han sido cristalizados empleando una mezcla de especies orgánicas como agentes directores de estructura.

La síntesis del silicoaluminofosfato P-CHA se emplea como referencia para describir la síntesis del resto de silicoaluminofosfatos con estructura tipo CHA sintetizados.

En primer lugar se prepara una disolución de 0.6 g (4.8 mmol) de ácido ortofosfórico en 4.3 g (240.1 mmol) de agua milliQ, a la que se añade poco a poco 0.2 g (0.8 mmol) de cyclam y se deja agitar durante 5 minutos hasta obtener una disolución de color blanquecina. A continuación, se añaden 0.5 g (6.0 mmol) de hidróxido de aluminio, dando lugar a una suspensión que se mantiene bajo agitación vigorosa durante 30 minutos, antes de añadir  $7.2 \cdot 10^{-2}$  g (1.2 mmol) de sílice fumante Transcurrida una hora de agitación, se añade a la mezcla 0.6 g (2.5 mmol) de  $[P(Et)_4] Br$  y se deja en agitación durante una hora obteniendo un gel de síntesis bastante denso y de color amarillo. Finalmente, se ajusta el pH del gel de síntesis a 7 mediante la adicción de 1.0 g (1.6 mmol) de TBAOH dejando la mezcla en agitación durante 45 minutos hasta obtener un gel de síntesis homogéneo. La composición final del gel de síntesis es:

0.2 SiO<sub>2</sub>: 0.8 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: 1 Al(OH)<sub>3</sub>: 0.14 Cyclam: 0.42 (Et)<sub>4</sub>PBr: 0.2 TBAOH: 40 H<sub>2</sub>O

El gel se transvasa a autoclaves de acero con fundas de teflón y se somete a síntesis hidrotérmica a 190 °C durante 5 días en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, los autoclaves se enfrían a temperatura ambiente, recuperando el producto final mediante filtración y lavado con agua caliente y posterior secado a 100 °C en estufa durante toda la noche.

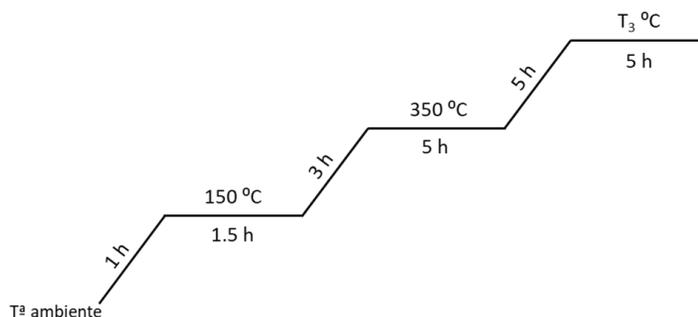
### 3.2.3. Tratamientos post-síntesis

Los materiales obtenidos en el apartado anterior, contienen el agente director de estructura orgánico (ADEO) ocluido en el interior de los canales y cavidades, por lo que es necesario su eliminación con el fin de obtener los materiales microporosos y permitir su empleo en procesos de adsorción y catálisis [6,7]. El método más utilizado es la calcinación, de manera que el ADEO descompone en los óxidos de los elementos que lo forman. En el caso de ADEOs compuestos por aminas o cationes amonio se forman  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_x$ ; por el contrario, si el ADEO está formado por compuestos fosforados descompondrá en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Como inconveniente, destacar que, las especies oxidadas de fósforo quedan depositadas en el interior de los poros de los materiales, modificando su capacidad de adsorción, por lo que el proceso de calcinación no es suficiente para la eliminación de ADEOs fosforados [8,9].

La eliminación del agente director de estructura orgánico de los materiales sintetizados en la presente tesis doctoral, se realizó mediante dos métodos diferentes:

#### 3.2.3.1. Calcinación en aire

La calcinación de los materiales obtenidos se realiza en crisoles de alúmina que se introducen en el interior de una mufla. El programa de calcinación de cada material se calcula a partir de los resultados de análisis termogravimétrico (TGA). En la **Figura 3.12.** se muestra un esquema de la rampa de calcinación empleada.

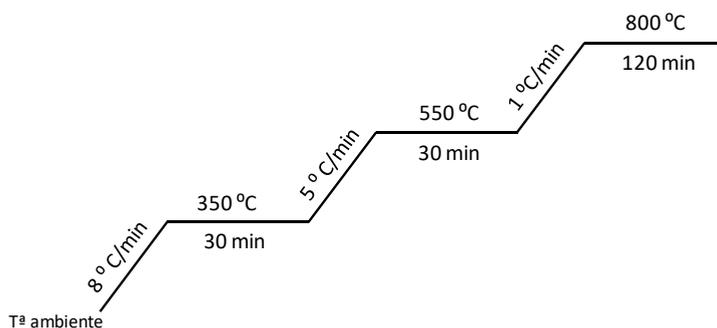


**Figura 3.12.** Rampa de calcinación de los materiales estudiados.

Como se puede apreciar en el esquema de la figura anterior, se diferencian tres platos de temperatura correspondientes a las distintas pérdidas de peso que tienen lugar en los diferentes materiales. A 150 °C se eliminan las moléculas de agua fisisorbidas en la superficie del material. A 350 °C tiene lugar la descomposición del ADEO y por tanto la mayor pérdida de peso de la muestra sólida. Mientras que,  $T_3$  viene fijada por la temperatura a la que deja de apreciarse pérdida de peso y es diferente en cada uno de los materiales.

### 3.2.3.2. Tratamiento térmico en hidrógeno

Los materiales sintetizados con ADEOs fosforados, necesitan de un tratamiento a alta temperatura en presencia de  $H_2$  para favorecer la reducción de las especies fosforadas. Para ello, los materiales se depositan en un reactor de cuarzo, previamente tamizados entre 0.2 - 0.8 mm, que se introducen en el interior de un horno. A través del reactor, se pasa una corriente con una composición de 60 %  $H_2$  y 40 %  $N_2$  y un flujo de gas total de 100 mL/min. La rampa utilizada para llevar a cabo la reducción de la molécula orgánica, se presenta en la **Figura 3.13**.



**Figura 3.13. Rampa de reducción de los materiales estudiados.**

Tras el tratamiento a alta temperatura en corriente de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  las muestras se someten a un segundo tratamiento de calcinación debido a que durante el proceso de reducción se forman especies ricas en carbono que quedan ocluidas en los poros del material.

### 3.2.3.3. Tratamiento térmico en presencia de vapor de $\text{H}_2\text{O}$ (steaming)

La estabilidad de los materiales sintetizados se estudia mediante un tratamiento de calcinación severo en presencia de vapor de agua, conocido como *steaming*. Para ello las muestras se depositan en crisoles de alúmina que se introducen en una mufla adaptada para introducir agua en forma de vapor a través de una bomba peristáltica. La rampa térmica usada para llevar a cabo el tratamiento de steaming se muestra en la **Figura 3.14.**, siendo  $350^{\circ}\text{C}$  la temperatura dónde comienza la adición de agua.

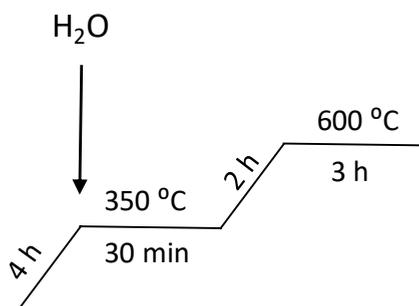


Figura 3.14. Rampa de steaming de los materiales estudiados.

### 3.3. Técnicas de Caracterización

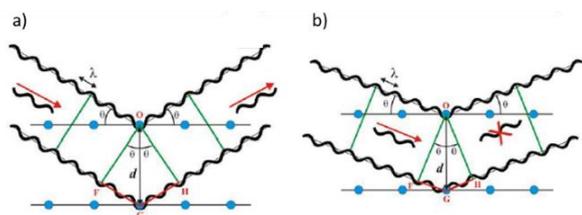
Los materiales preparados son estudiados mediante diversas técnicas de caracterización para determinar sus propiedades físicas, químicas y morfológicas. A partir de sus propiedades, se podrá explicar su comportamiento catalítico.

A continuación se describen brevemente las diferentes técnicas empleadas, así como los equipos en los que se realizan los diferentes análisis y las condiciones de operación de cada medida.

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

La difracción de rayos X (DRX) es la principal técnica de caracterización de los materiales microporosos preparados en este trabajo, ya que proporciona información sobre la cristalinidad de los materiales y permite identificar las fases cristalinas formadas mediante sus picos de difracción y su intensidad [10,11].

Esta técnica se basa en la dispersión coherente del haz monocromático de rayos X cuando incide sobre las capas atómicas de una muestra en estado sólido, haciendo que los electrones actúen como fuentes secundarias de nuevas ondas de rayos X con la misma longitud de onda, es decir, producen difracción del haz. De este modo, los rayos dispersados que estén en fase darán interferencia constructiva, mientras que los rayos dispersados que no estén en fase producirán interferencia destructiva, y no se observará la intensidad reflejada (**Figura 3.15.**)



**Figura 3.15. Interferencia a) constructiva y b) destructiva respectivamente.**

La interferencia será constructiva siempre y cuando cumpla la ley de Bragg, que viene determinada por la *Ecuación 3.1*:

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

*Ecuación 3.1*

donde:

- n es un número entero
- $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X
- $d_{hkl}$  es la distancia interplanar de los planos cristalinos con índices de Miller (h k l)
- $\theta$  es el ángulo de incidencia de rayos X

Las medidas de difracción de rayos X de polvo son registradas en un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector X'celerator, empleando radiación de rayos X Cu K $\alpha$  ( $\lambda_1= 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2= 1.544 \text{ \AA}$ ,  $I_2/I_1 = 0,5$ ). Las condiciones de operación del equipo en cuanto a voltaje e intensidad son de 45 kV y 40 mA, respectivamente, mientras que el rango de medida ( $2\theta$ ) es de 2.0 - 40.0 ° con un paso de 0.020 ° y un tiempo de medida de 35 segundos por paso.

### 3.3.2. Análisis Elemental (AE)

La técnica de análisis elemental es el método empleado para determinar el contenido total de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre presente en una muestra. Se basa en la determinación cuantitativa de los productos de combustión (CO $_2$ , H $_2$ O, N $_2$  y SO $_3$ ) generados tras la combustión total de la muestra en atmósfera de oxígeno puro a 1020 °C, separados en una columna cromatográfica Porapak y analizados mediante un detector de conductividad térmica (TCD).

Las medidas se llevaron a cabo en un equipo EuroEA3000 de Eurovector utilizando sulfanilamida como referencia. En el presente trabajo se ha utilizado la técnica de análisis elemental para ver la pureza de los ADEOs sintetizados y comprobar la integridad de los agentes directores de estructura orgánico en el interior de los canales y cavidades de los materiales microporosos sintetizados. Para ello se calcula la relación C/N experimental, mediante la *Ecuación 3.2* y se compara con la relación teórica según su fórmula molecular.

$$\frac{C}{N} = \frac{\%C/12}{\%N/14}$$

*Ecuación 3.2*

### **3.3.3. Análisis químico por espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)**

La espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo es una técnica de análisis capaz de determinar y cuantificar la mayoría de elementos de la tabla periódica con un límite de detección de ppb ( $\mu\text{g/l}$ ). Esta técnica se basa en la emisión de radiación electromagnética por parte de átomos o iones excitados de una disolución que es nebulizada en un plasma a alta temperatura. Cuando los átomos excitados regresan a su estado fundamental, emiten fotones a una longitud de onda que es característica de cada elemento, permitiendo su identificación. La intensidad de la emisión es proporcional a la cantidad de elemento presente en la muestra, lo que permite su cuantificación.

Las muestras sólidas estudiadas en el presente trabajo, son previamente disgregadas en una mezcla de ácidos concentrados ( $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{HCl}$  en una proporción volumétrica 1:1:3). Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Varian 715-ES utilizando patrones comerciales de cada uno de los elementos para realizar las curvas de calibrado correspondientes.

Mediante esta técnica, se cuantificó y comparó el contenido de aluminio, fósforo, silicio y otros metales en los sólidos obtenidos.

### 3.3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que permite determinar la pérdida o ganancia de peso de un material en función de la temperatura en una atmósfera controlada, mediante el empleo de una termobalanza. Además, el análisis térmico diferencial (DTA) proporciona información de la naturaleza del proceso, endotérmico y exotérmico.

Las muestras fueron analizadas en dos equipos diferentes, Mettler Toledo TGA/SDTA851e y Netzsch STA449 F3 Jupiter en atmósfera de aire, con un rango de temperaturas comprendido entre 20-800 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Mediante los análisis termogravimétricos de los materiales sintetizados, se ha obtenido información de la cantidad de sustancias adsorbidas en el interior de los canales y cavidades (principalmente agua y moléculas orgánicas). También, ha permitido calcular el número de moléculas orgánicas ocluidas por cada celda unidad (c.u.) de la estructura mediante la *Ecuación 3.3*.

$$\frac{ADEO}{c.u.} = \frac{\% \text{ pérdida de peso orgánico} / M.m. ADEO}{\% \text{ peso final} / M.m. c.u.}$$

*Ecuación 3.3*

donde el % pérdida de peso orgánico es la pérdida de peso registrada durante el análisis termogravimétrico en el rango de temperaturas de 200-800 °C, y el % peso final es el remanente al final del experimento termogravimétrico, es decir, la cantidad de material inorgánico; M.m ADEO corresponde al peso molecular del compuesto orgánico usado en la síntesis y M.m c.u. es el peso molecular de la celda unidad de la estructura  $AlPO_4$  sin tener en cuenta la presencia o no de dopantes.

### 3.3.5. Propiedades Texturales: adsorción de N<sub>2</sub>

La adsorción física o fisisorción de gases en sólidos es una de las técnicas más empleadas para caracterizar las propiedades texturales. Esta técnica permite la determinación de la superficie específica y el volumen y distribución de tamaño de poro de un catalizador. La superficie específica y el volumen de microporo proporcionan información sobre la accesibilidad de los reactivos a los centros activos del material, mientras que el tamaño de poros condiciona la selectividad de los procesos catalíticos.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se alcanza el equilibrio químico entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas en función de la presión a temperatura constante, se denomina isoterma de adsorción. Según establece la IUPAC, existen 6 tipos principales de isotermas de adsorción para clasificar los distintos tipos de materiales según sus propiedades texturales [12].

Para la determinación de la superficie específica se utilizó el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [13] basado en el cálculo del número de moléculas de adsorbato necesarias para cubrir la pared del sólido en una única capa. Para ello, primero es necesario calcular el volumen necesario para formar una monocapa, a partir de la *Ecuación 3.4* :

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

*Ecuación 3.4*

donde:

- $P$  es la presión de equilibrio
- $V$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$
- $V_m$  es el volumen de gas necesario para formar la monocapa  $\text{cm}^3/\text{g}$
- $P_0$  es la presión de saturación del gas puro a la temperatura de medida
- $C$  es la constante relacionada con el calor de adsorción y con la afinidad del adsorbato con el adsorbente.

Los valores de  $V_m$  y  $C$  se obtienen a partir de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen al representar  $1/(V \cdot (P_0/P - 1))$  frente a  $P/P_0$ .

Finalmente, se puede calcular el valor de la superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) a partir del volumen adsorbido en la monocapa mediante la Ecuación 3.5 :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m}{22414} \cdot N_A \cdot \sigma$$

Ecuación 3.5

donde:

- $P$  es la presión de equilibrio
- $V$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$
- $V_m$  es el volumen de gas necesario para formar la monocapa  $\text{cm}^3/\text{g}$
- $N_A$  es el número de Avogadro
- $\sigma$  es la superficie que ocupa una molécula de gas (en el caso del  $\text{N}_2$ ,  $\sigma = 16.2 \text{ \AA}^2$ )

El volumen de microporo, se determina por medio del procedimiento denominado *t-plot* desarrollado por Boer y colaboradores, que consiste en representar el volumen adsorbido de nitrógeno frente al espesor medio de una

capa adsorbida ( $t$ ) [14]. Cuando el adsorbato es nitrógeno, el valor del espesor  $t$  puede calcularse a partir de la Ecuación de Harkins-Jura, (Ecuación 3.6) [15]:

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

Ecuación 3.6

Finalmente, representando el volumen adsorbido frente al parámetro  $t$ , se obtiene una recta que corta en el eje de ordenadas, dando el valor  $n$  y equivalente al volumen de microporo, como muestra la Ecuación 3.7 :

$$V_{mic} \left( \text{cm}^3/\text{g} \right) = 0.0015468 \cdot n$$

Ecuación 3.7

Las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  de los materiales preparados se han obtenido en los equipos Micromeritics ASAP 2420 y Micromeritics TriStar 300 a la temperatura del nitrógeno líquido ( $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sobre muestras previamente calcinadas y tamizadas a un tamaño de partícula de 0.2 - 0.4 mm. En primer lugar las muestras son sometidas a un pretratamiento de desgasificación durante 24h a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  y alto vacío, con el fin de eliminar cualquier molécula adsorbida en la superficie del material.

Durante el desarrollo de este trabajo se ha empleado las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  para la determinación de la superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) y volumen de microporo de los diferentes sólidos obtenidos.

### 3.3.6. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) estudia el comportamiento de los núcleos atómicos que poseen un número cuántico de espín distinto de cero ( $I \neq 0$ ) en presencia de un campo magnético externo. Su fundamento se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los átomos ( $\mu_n$ ) con el campo magnético externo ( $B_0$ ), que produce la separación de los niveles degenerados de energía del espín nuclear, lo que se conoce como Efecto Zeeman [16]. Esta técnica permite el estudio del entorno cercano de los núcleos atómicos estudiados.

En ausencia de campo magnético externo, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando la muestra es sometida a un campo magnético orientado, los núcleos con espín positivo tienden a orientarse en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía (estado  $\alpha$ ); mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta (estado  $\beta$ ), existiendo una diferencia de población entre ambos estados (**Figura 3.16.**). La diferencia de energía entre ambos estados es proporcional a la intensidad del campo magnético aplicado y a la constante giromagnética del núcleo ( $\gamma$ ), por lo que la frecuencia de resonancia o frecuencia de Larmor es característica de cada núcleo.

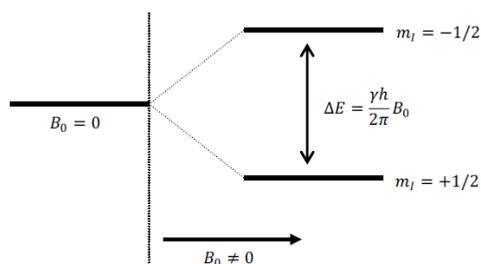


Figura 3.16. Niveles de energía del espín nuclear.

La irradiación de la muestra con un campo de radiofrecuencias  $B_1$  ( $\nu$ ) produce la transición entre niveles de energía consecutivos, así como la modificación de la orientación de la magnetización respecto al campo magnético  $B_0$ . La frecuencia de esta radiación debe satisfacer la condición de resonancia, donde  $\nu_0$  es la frecuencia de resonancia o frecuencia de Larmor:

$$\omega_0 = 2 \pi \nu_0 = \gamma_n B_0$$

*Ecuación 3.8*

La interacción de los momentos ( $\mu_n$ ) con los campos magnéticos creados por otros átomos (campos internos) produce una modificación de los niveles de energía que produce variaciones en la posición y en la forma de las líneas que componen el espectro de RMN. Esto hace posible identificar el entorno ocupado por los átomos. En particular, el efecto de apantallamiento generado por los electrones que rodean a cada núcleo produce una variación de la frecuencia de resonancia que es característica del átomo en ese entorno.

Los espectros de RMN de líquidos presentan señales muy estrechas y bien definidas, ya que las interacciones nucleares se promedian debido al rápido movimiento de las moléculas. Sin embargo, en RMN de sólidos, la movilidad entre los átomos es muy restringida, dando lugar a señales anchas y con menor resolución, como resultado de la suma de las señales de todas las posibles orientaciones. Las interacciones responsables del ensanchamiento de las señales son la anisotropía del desplazamiento químico, los acoplamientos dipolares (homo y heteronucleares) y el acoplamiento cuadrupolar [17,18]. Debido a estas interacciones, no era posible resolver señales correspondientes a átomos con distintos entornos químicos, por lo que se desarrollaron nuevas técnicas para obtener espectros de RMN de sólidos de alta resolución reduciendo al máximo estas interacciones y conservando toda la información asociada.

Uno de los métodos de alta resolución es la técnica de rotación con ángulo mágico (RMN-MAS), que consiste en una rotación de la muestra a alta velocidad entorno a un eje inclinado con un ángulo de  $54^{\circ} 44'$  respecto a la dirección del campo magnético externo  $B_0$ . Mediante esta técnica se eliminan las interacciones dipolares y la anisotropía del desplazamiento químico, y se reducen parcialmente las interacciones cuadrupolares [19]. Por otro lado, para mejorar la relación señal/ruido en núcleos poco abundantes y con tiempos de relajación largos, se emplea la técnica de polarización cruzada (RMN-CP), basada en el acoplamiento dipolar de núcleos poco abundantes como el  $^{13}\text{C}$  y el  $^{15}\text{N}$  con un núcleo abundante y con alta razón giromagnética como el  $^1\text{H}$ .

Los espectros de resonancia magnética nuclear aplicada a líquidos se llevan a cabo en un espectrómetro Bruker Avance-300 Ultrashield. Mediante la disolución del agente director de estructura orgánico en un disolvente deuterado adecuado se estudian los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

Los experimentos de resonancia magnética nuclear aplicada a sólidos fueron registrados en un espectrómetro Bruker Avance III HD 400 MHz (9.4T) y para experimentos con mayor resolución se utilizó un espectrómetro Bruker Avance III HD 600 MHz (14.1T) permitiendo ambos equipos estudiar los núcleos de  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{19}\text{F}$ . Las condiciones de adquisición de los experimentos se muestran en la *Tabla 3.1*.

Tabla 3.1. Condiciones generales de adquisición de los espectros de RMN de sólidos

Núcleo	I	Frecuencia a $B_0=9.4T$ (MHz)	Ángulo de pulso (rad)	Duración del pulso ( $\mu s$ )	Tiempo entre pulsos (s)	Referencia de $\delta$	Velocidad de giro (kHz)
$^{27}Al$	5/2	103.8	$\pi/18$	1	1	$AlNO_3$	10
$^{31}P$	1/2	165.8	$\pi/2$	5	20	$H_3PO_4$	10
$^{29}Si$	1/2	79.5	$\pi/3$	6	40, 240	TMS	5
$^{19}F$	1/2	376.3	$\pi/2$	4	100	$Na_2SiF_6$	2-20
$^{13}C$	1/2	100.6	$\pi/4$	6	30	Adamantano	5

- **Espectroscopía de RMN-MAS de  $^{27}Al$ :** permite identificar los distintos estados de coordinación a partir del valor de su desplazamiento químico. Las señales aparecen a campos más altos (menores desplazamiento químicos) cuanto mayor es la coordinación del átomo de aluminio. Así, el aluminio en posición tetraédrica presenta una resonancia centrada entorno a 55 ppm, el aluminio pentacoordinado suele aparecer como una banda ancha a 30 ppm y el aluminio octaédrico, generalmente asociado a Al extra-red presenta una señal cercana a 0 ppm. Con el fin de obtener una mayor resolución de las señales obtenidas para el aluminio y así poder identificar mejor las diferentes especies se han realizado experimentos de multiple quantum (RMN MQ-MAS).

- **Espectroscopía de RMN-MAS de  $^{31}\text{P}$ :** permite distinguir diferentes posiciones cristalográficas ocupadas por átomos de fósforo, lo que permite identificar diferentes estructuras de aluminofosfato. También aporta información sobre la incorporación de heteroátomos en la estructura.
  
- **Espectroscopía de RMN-MAS de  $^{29}\text{Si}$ :** proporciona información acerca del mecanismo de sustitución del silicio a la red del  $\text{AlPO}_4$ . Mediante esta técnica se pueden distinguir cinco posibles entornos de Si, designados como  $\text{Si}(n\text{Al})$ , donde n, representa el número de átomos de aluminio en la segunda esfera de coordinación del átomo de silicio y puede variar de 0 a 4. Las señales que aparecen a menores desplazamientos químicos corresponden a átomos de Si rodeados por otros cuatro átomos de Si, es decir entornos  $\text{Si}(0\text{Al})$ , generando dominios ricos en silicio; por el contrario, los mayores desplazamientos químicos son atribuidos a los átomos de silicio rodeados de 4 aluminios en su segunda esfera de coordinación, es decir entornos  $\text{Si}(4\text{Al})$ . En la **Figura 3.17**. se muestra los posibles desplazamientos químicos para los diferentes entornos del silicio en los materiales  $\text{AlPO}_4$ .

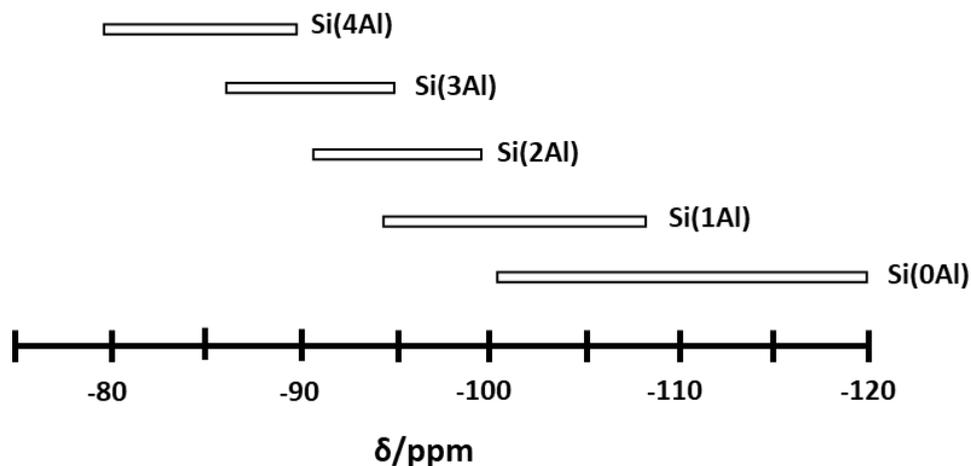


Figura 3.17. Representación esquemática del desplazamiento químico de los diferentes entornos de Si en materiales  $\text{AlPO}_4$  mediante RMN-MAS.

- **Espectroscopía de RMN de  $^{19}\text{F}$** : proporciona información del entorno del anión  $\text{F}^-$  y permite distinguir en qué tipo de cajas se encuentra ocluido.

### 3.3.7. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), permite determinar la morfología y tamaño de los cristales del material, así como la presencia de impurezas o material amorfo procedente de otras fases cristalinas. Respecto a las técnicas convencionales de microscopía electrónica de barrido (SEM), esta técnica permite obtener mayor resolución, trabajar a mayor rango de energía y menores potenciales (0.05 - 5 KV).

Esta técnica se basa en focalizar un haz de electrones a través de lentes magnéticas sobre la muestra, produciéndose una serie de radiaciones, que son recogidas por los detectores y transformadas en imágenes. De las radiaciones resultantes tras la interacción del haz con la muestra, cabe destacar los electrones secundarios, electrones de baja energía, que resultan de la emisión de átomos cercanos a la superficie de la muestra proporcionando información topográfica; mientras que los electrones retrodispersados proporcionan información de la naturaleza de la muestra debido a que su intensidad depende del número atómico (Z).

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) de los materiales que se muestran en este trabajo son realizadas empleando un microscopio electrónico Zeiss Ultra-55. Además, este equipo tiene acoplado un detector de energía dispersiva de rayos X (EDS) que proporciona información de la composición química de la muestra, mediante el estudio de los fotones de rayos X emitidos por la muestra tras la interacción del haz de electrones con su superficie.

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

La termodesorción de amoníaco a temperatura programada, es una técnica que se basa en la quimisorción de un gas, en este caso NH<sub>3</sub>, sobre el catalizador y su posterior desorción mediante calentamiento de la muestra, analizándose la molécula sonda desorbida a la salida del equipo. Esta técnica permite identificar los centros ácidos de los materiales y estudiar la concentración de los centros ácidos y su distribución de fuerza ácida [20].

Las medidas de TPD-NH<sub>3</sub> se llevan a cabo en un equipo Autochem II (Micromeritics) empleando un detector de conductividad térmica (TCD) acoplado a un espectrómetro de masas GC-MS (OnmiStar, Pfeiffer). Aproximadamente 100 mg de muestra tamizada a 0.2–0.4 mm son pretratadas a 300 °C durante 1 hora en corriente de helio (He). A continuación, se realiza la adsorción de amoníaco (NH<sub>3</sub>) a 100 °C, mediante pulsos de un volumen conocido, hasta la saturación del material. Finalmente, la muestra se calienta usando una rampa de 10 °C/min hasta 800 °C en flujo de He, analizando la desorción de amoníaco mediante un detector de conductividad térmica y espectroscopía de masas.

### **3.3.9. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier usando CO como molécula sonda (FTIR-CO)**

La utilización de monóxido de carbono (CO) como molécula sonda y su seguimiento mediante espectroscopía infrarroja permite caracterizar la superficie del material, así como su fortaleza ácido-base. El CO es una base débil, que tiene un momento dipolar permanente, lo que hace que el modo de tensión C-O sea activo en el infrarrojo. En la molécula libre, el número de ondas de la tensión fundamental C-O es 2143 cm<sup>-1</sup>, y éste cambia cuando la molécula interacciona con la superficie del material [21]. Generalmente, la interacción con los centros ácidos de Lewis es más fuerte que con los Brønsted, lo que permite con frecuencia detectar centros ácidos de Lewis mediante la adsorción de CO a temperatura ambiente; sin embargo, suele ser necesario bajar la temperatura (77K) para que la molécula de CO quede inmovilizada sobre los centros ácidos de Brønsted.

La interacción de la molécula de CO a los centros ácidos superficiales se estudia por espectroscopía IR, mediante la aparición de nuevas bandas en la zona de tensión C-O; en el caso de la acidez Brønsted debida a grupos hidroxilo, la zona de tensión O-H del sólido también se ve afectada. El CO interacciona a través del átomo de carbono con los centros ácidos del sólido formando aductos de tipo  $\text{OH}\cdots\text{CO}$  con los centros ácidos de Brønsted y  $\text{M}^{n+}\cdots\text{CO}$  con los centros ácidos de Lewis. Como consecuencia de estas interacciones se produce un aumento de la frecuencia de vibración con respecto a la molécula libre, debido principalmente a la polarización inducida en la molécula de CO por dichos centros. El CO también puede interaccionar a través del oxígeno con los centros ácidos del sólido, formando aductos del tipo  $\text{OH}\cdots\text{OC}$  y  $\text{M}^{n+}\cdots\text{OC}$  con centros ácidos de Brønsted y Lewis, respectivamente. En este caso, como consecuencia de la interacción, disminuye la frecuencia de vibración del CO respecto a la molécula libre [22].

Los ensayos de espectroscopía infrarroja se realizan en un equipo Nicolet 6700 FTIR. En primer lugar, se prepara una pastilla autoconsistente del material con un diámetro de 20 mm y un peso de 15 mg que se somete a un pretratamiento en aire sintético a 400 °C durante 2 horas. A continuación, la pastilla se transfiere a una celda de baja temperatura, donde se somete a un nuevo pretratamiento en aire sintético a 200 °C durante 30 min, trascurrido este tiempo se enfría hasta -150 °C y se comienza a suministrar una mezcla de CO (5% en volumen en He) hasta conseguir la saturación. Antes de la medida, es necesario eliminar el CO fisisorbido mediante vacío. Finalmente, la desorción de CO es seguida a vacío en función de la temperatura.

En el presente trabajo, la adsorción de CO y su seguimiento mediante espectroscopía infrarroja se ha empleado para estudiar la fortaleza de los centros ácidos presentes en los catalizadores con estructura SAO.

### 3.4. Ensayos Catalíticos

Una vez caracterizados los materiales sintetizados por las diferentes técnicas físico-químicas descritas previamente, se procedió a la evaluación de la actividad catalítica de las muestras SAO y P-CHA, respectivamente, en dos reacciones de interés, como son la transposición de Beckmann de la oxima de la ciclohexanona a  $\epsilon$ -caprolactama y el proceso de transformación de metanol a olefinas (MTO). A continuación, se describen las condiciones de operación y el análisis e identificación de reactivos y productos, así como la optimización del procedimiento de reacción.

#### 3.4.1. Reacción de transposición de Beckmann

La reacción de transposición de Beckmann, se llevó a cabo en un reactor tubular isoterma de lecho fijo de 4 mm de diámetro. La muestra se introduce, tamizada con un tamaño de partícula de 0.2 – 0.4 mm, entre dos lechos de carburo de silicio (SiC, *Merk*). En el lecho inferior se introducen 500 mg de SiC mientras que en el lecho superior que actúa como precalentador de la alimentación se ponen 1.8 g.

Los catalizadores empleados en esta reacción son calcinados *in situ* en el reactor, por lo que la cantidad de catalizador es la calculada teniendo en cuenta la pérdida de peso por análisis termogravimétrico (TGA) de forma que, el peso del catalizador calcinado sea 200 mg. La calcinación de los materiales microporosos con estructura tipo SAO se lleva a cabo durante 18 horas con un flujo de aire de 80 mL/min a 650 °C. Una vez calcinados, se cambian las condiciones a 400 °C y flujo de N<sub>2</sub> de 50 mL/min durante una hora y finalmente, se fijan condiciones de reacción, bajando la temperatura a 325 °C con un flujo de N<sub>2</sub> de 33.3 mL/min comenzándose a alimentar mediante bomba perfusora

una disolución de 10 g/L de la oxima de la ciclohexanona en etanol a una velocidad espacial másica WHSV de  $0.79 \text{ h}^{-1}$ .

Para evitar posibles problemas de condensación de productos se calefactó a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  la salida del reactor. Los productos de reacción son recogidos cada hora en una trampa colectora en la que previamente se añade una cantidad conocida de etanol. Trascorrida una hora se cambia la trampa colectora, procediendo a la preparación de la muestra que será analizada en un cromatógrafo de gases. Para ello, la muestra a analizar se recoge en un vial con una cantidad conocida de patrón interno (10g/mL de una disolución de mesitileno en etanol) y posteriormente se analiza en un cromatógrafo de gases Varian 3900 equipado con una columna capilar HP5-25. El volumen de inyección se fija en  $1\mu\text{L}$ , siendo la temperatura del inyector  $280^\circ\text{C}$  y la temperatura del detector FID en  $280^\circ\text{C}$ . Como gas portador se usa  $\text{N}_2$ , con un flujo constante de  $1 \text{ mL/min}$ . El programa de temperatura usado para los análisis de las muestras es:  $100^\circ\text{C}$ , 1min;  $20^\circ\text{C/min}$  hasta  $280^\circ$ , 25min.

### **3.4.2. Reacción de metanol a olefinas (MTO)**

La reacción de metanol a olefinas (MTO) se llevó a cabo en un reactor tubular isoterma de lecho fijo de 7 mm de diámetro, en el que introducen 50 mg de catalizador previamente calcinado y tamizado con un tamaño de partícula de 0.2 – 0.4 mm mezclados con 195.0 mg de cuarzo (Fluka).

El paso previo para iniciar la reacción, es la activación del catalizador, para ello se fija un flujo de nitrógeno de  $80 \text{ mL/min}$  durante una hora a  $540 \text{ }^\circ\text{C}$ . A continuación, se fijan condiciones de reacción, cambiando la temperatura a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  y flujo de  $\text{N}_2$  a  $30 \text{ mL/min}$  que se burbujea en metanol a  $-17 \text{ }^\circ\text{C}$ , lo que proporciona una presión de vapor del metanol de 0.12 mbar, a una velocidad

espacial másica (WHSV) de  $0.8 \text{ h}^{-1}$ . Los productos de reacción se analizan en línea en un cromatógrafo de gases Bruker 450 GC conectado en línea al reactor.

El cromatógrafo de gases está constituido por dos columnas capilares (PONA, de longitud 50 m y diámetro interno de 0.25 mm, que permite separar hidrocarburos C1-C12 en un programa de temperatura de 37 a 250 °C; y PLOT- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de longitud 30 m y con un diámetro interno de 0.53 mm, para separar hidrocarburos C2-C4 con un programa de temperaturas de 50 a 200 °C) y dos detectores tipo FID.

Tras la reacción los catalizadores son regenerados a 540 °C en un flujo de aire de 80 mL/min durante toda la noche. Los datos de conversión y selectividad son calculados respecto al contenido total en peso de carbono.

### 3.5. Referencias Bibliográficas

- [1] M. Moliner, P. Serna, Á. Cantín, G. Sastre, M.J. Díaz-Cabanás, A. Corma, Synthesis of the ti-silicate form of BEC polymorph of  $\beta$ -zeolite assisted by molecular modeling, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 19547–19554.
- [2] N.G. Billett, A.T. Phillis, L. Main, B.K. Nicholson, W.A. Denny, M.P. Hay, The 3-N-phenyl amide of all-cis-cyclopentane-1,2,3,4-tetracarboxylic acid as a potential pH-sensitive amine-releasing prodrug; intervention of imide formation around neutral pH, *ARKIVOC.* 2006 (2006) 184–201.
- [3] A.B. Chang, T.P. Lin, N.B. Thompson, S.X. Luo, A.L. Liberman-Martin, H.Y. Chen, B. Lee, R.H. Grubbs, Design, Synthesis, and Self-Assembly of Polymers with Tailored Graft Distributions, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 17683–17693.
- [4] Y. Zones, Stacey I.; Nakagawa, Preparation of zeolites using organic template and amine, US Pat. 5785947 A. (1998).
- [5] R.A. Zones, Stacey I.; Innes, New zeolite SSZ-23 and its use for xylene isomerization, US Pat. 4902844 A. (1990).
- [6] C. Martínez, A. Corma, Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 1558–1580.
- [7] A. Corma, State of the art and future challenges of zeolites as catalysts, *J. Catal.* 216 (2003) 298–312.
- [8] D.L. Dorset, G.J. Kennedy, K.G. Strohmaier, M.J. Diaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma, P-derived organic cations as structure-directing agents: Synthesis of a high-silica zeolite (ITQ-27) with a two-dimensional 12-ring channel system, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 8862–8867.

- [9] J. Martínez-Ortigosa, J. Simancas, J.A. Vidal-Moya, P. Gaveau, F. Rey, B. Alonso, T. Blasco, Host-Guest and Guest-Guest Interactions of P- And N-Containing Structure Directing Agents Entrapped inside MFI-Type Zeolite by Multinuclear NMR Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 22324–22334.
- [10] M. Faraldos, C. Goberna, (Eds.), *Difracción de Rayos X*, in: *Tec. Análisis y Caracter. Mater.*, 2th ed., Editorial CSIC, Madrid, 2011: pp. 465–547.
- [11] R.L. Snyder, *X-Ray Diffraction*, in: Wiley-WCH Verlag GmbH, 1999: pp. 1–103.
- [12] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas / Solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2201–2218.
- [13] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am.Chem.Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [14] J.H. de Boer, B.G. Linsen, T. van der Plas, G.J. Zondervan, Studies on pore systems in catalysts. Description of the pore dimensions of carbon blacks by the t method, *J. Catal.* 4 (1965) 649–653.
- [15] W.D. Harkins, G. Jura, Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1366–1373.
- [16] N.E. Jacobsen, *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory , Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*, John Wiley Sons. (2007).
- [17] H. M., Brunner E., *NMR spectroscopy*, Springer Berlin Heidelb. 4 (2004) 201–293.
- [18] M.J. Duer., *Introduction to solid state NMR spectroscopy*, Wiley Ed., Blackwell. (2004).

- [19] R.G.E. E. R. Andrew, A. Bradbury, Removal of dipolar broadening of NMR spectra of solids by specimen rotation, *Nat.* 182 (1958) 1659.
- [20] M. Niwa, N. Katada, K. Okumura, IRMS-TPD Measurements of Acid Sites, *Springer Ser. Mater. Sci.* 141 (2010) 29–59.
- [21] G. Bistoni, S. Rampino, N. Scafuri, G. Ciancaleoni, D. Zuccaccia, L. Belpassi, F. Tarantelli, How  $\pi$  back-donation quantitatively controls the CO stretching response in classical and non-classical metal carbonyl complexes, *Chem. Sci.* 7 (2016) 1174–1184.
- [22] K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov, Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule, *Adv. Catal.* 47 (2002) 307–511.



# Capítulo 4

---

## ALUMINOFOSFATOS STA-1



## 4.1. Introducción

Existe un creciente interés industrial en el desarrollo de aplicaciones catalíticas de materiales basados en aluminofosfatos y derivados en procesos petroquímicos y medioambientales, debido a la posibilidad de crear sitios ácidos de manera controlada mediante sustitución isomórfica de heteroátomos en la red los aluminofosfatos. [1–3].

En muchas de estas aplicaciones se requieren materiales con sistemas de canales de poro grande (formados por anillos  $\geq 12$  miembros), ya que permiten que reaccionen moléculas voluminosas, disminuyendo posibles problemas difusionales de reactivos y productos [4].

No obstante, la mayoría de los aluminofosfatos, presentan una limitada estabilidad térmica, destruyéndose su estructura cristalina tras ser calcinados, lo que impide su aplicación en procesos catalíticos y de adsorción [5–8]. Esta baja estabilidad se debe principalmente a la presencia de especies no tetraédricas (OH, H<sub>2</sub>O, F), la introducción de iones metálicos con coordinación mixta y a la presencia de defectos estructurales [9].

La síntesis de aluminofosfatos y derivados de tamaño de poro grande y baja densidad de red se ve favorecida por el uso de agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) rígidos y voluminosos [10]. El diseño y preparación de estas especies orgánicas no es sencillo, ya que es habitual que su síntesis requiera de varias etapas de síntesis orgánica. Por otro lado, las características de los ADEOs mencionados hacen que posean una baja solubilidad en el medio de cristalización de zeolitas.

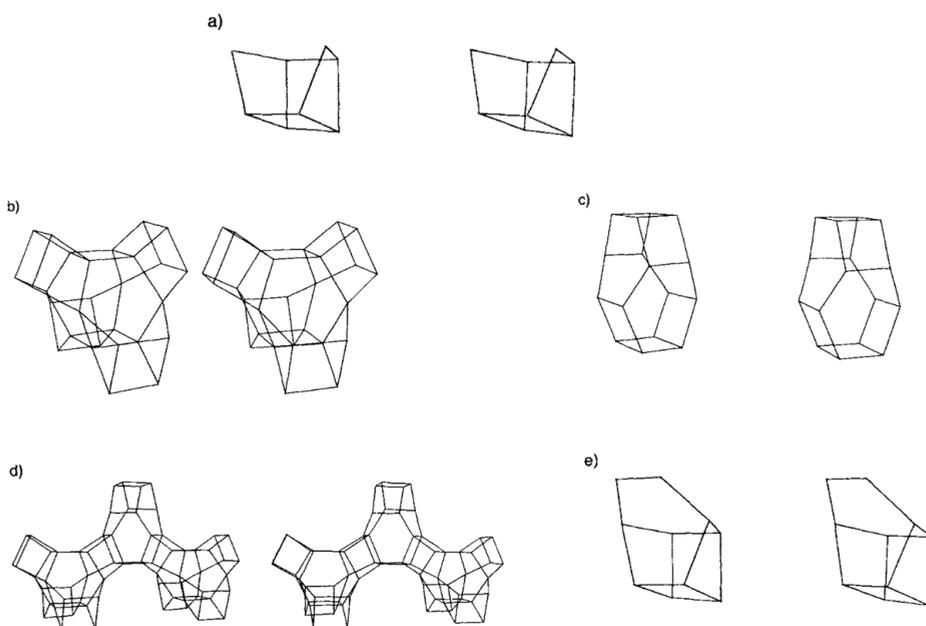
El material STA-1, correspondiente con la topología SAO [11], es uno de los pocos ejemplos de la familia de aluminofosfatos que presenta canales formados por anillos de 12 tetraedros intersectados entre sí, dando lugar a una de las densidades de red más bajas conocidas (14.2 tetraedros por 1000 Å), sólo superada por los aluminofosfatos con estructura AFY [12] y FAU [13].

La primera vez que se sintetizó el material STA-1 se obtuvo en forma de magnesio-aluminofosfato (MgAPO) [14,15]. Años más tarde, se sintetizó un material isomórfico pero conteniendo Zn como heteroátomo en la estructura (ZnAPO) en lugar de Mg [16]. Sin embargo, ambos materiales son térmicamente inestables y por tanto su aplicación en procesos catalíticos es limitada.

En este capítulo de la tesis doctoral se describe la síntesis y caracterización de un nuevo material con estructura tipo SAO en forma de aluminofosfato puro ( $\text{AlPO}_4$ ), empleando un agente director de estructura orgánico voluminoso y rígido. Así mismo, este material se sintetizó incorporando silicio (Si) y germanio (Ge) como heteroátomos con el fin de estudiar y comparar sus aplicaciones catalíticas en una reacción de interés industrial.

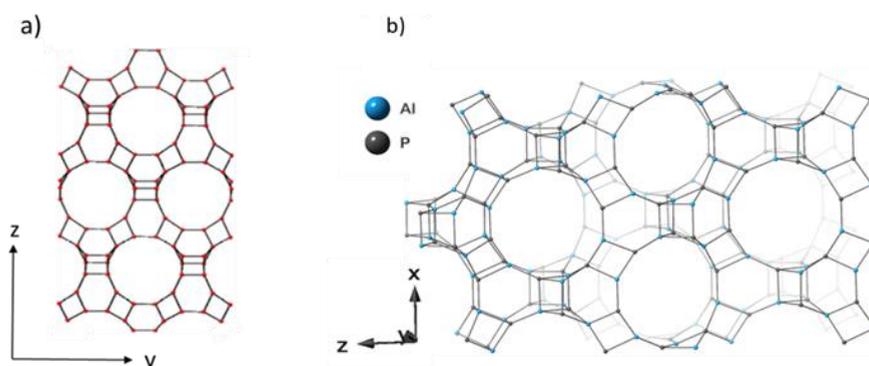
## 4.2. Descripción de la estructura SAO

Aunque la unidad asimétrica de los aluminofosfatos STA-1 consiste en dos unidades de anillos de 4R unidos entre sí a través de sólo tres de los cuatro vértices (**Figura 4.1. a**) la estructura puede describirse mejor, a partir de dos unidades de construcción diferentes (**Figura 4.1. b. y c.**) [14], cada una de las cuales posee simetría  $4m$ , unidas a través de la cara compartida de un anillo de 4R (**Figura 4.1. d.**). Las unidades representadas en la **Figura 4.1. b.** pueden describirse a partir de 4 unidades  $[4^46^2]$  que se fusionan compartiendo aristas (ver **Figura 4.1. e.**), estas unidades de construcción son similares a las observadas en los aluminofosfatos SAPO-40 [17] y UiO-7 [18].



**Figura 4.1. Unidades de construcción secundarias de la estructura cristalina STA-1.**

La estructura SAO presenta canales de poro grande, delimitados por anillos de 12R dispuestos a lo largo de las direcciones [100] y [010], pero desplazados en el eje z. En la **Figura 4.2.** se muestra la proyección a lo largo del plano [100] y [010] observándose que los sistemas de canales se cruzan y dan lugar a la formación de grandes cavidades, de modo que el sistema de canales presenta conectividad tridimensional, si bien el canal en la dirección [001] no es lineal. La celda unidad de la estructura SAO contiene 56 átomos ( $T_{56}O_{112}$ ).



**Figura 4.2. a) Proyección de la estructura STA-1 en el plano [100]; b) Representación tridimensional de la estructura STA-1.**

La estructura de la zeolita STA-1 presenta una simetría tetragonal, perteneciente al grupo espacial  $P-4n2$  (#119) con los siguientes parámetros de red:

$$a = 13.8100 \text{ \AA} \quad c = 21.9690 \text{ \AA}$$

El número de posiciones cristalográficas independientes de átomos T, así como su multiplicad se indican en la *Tabla 4.1.*

Tabla 4.1. Multiplicidad y coordenadas atómicas del aluminofosfato STA-1

Átomo	x	y	z	Multiplicidad
T <sub>1</sub>	0.3872	0.6112	0.3877	16
T <sub>2</sub>	0.114	0.6143	0.4361	16
T <sub>3</sub>	0.2055	0.3836	0.3105	16
T <sub>4</sub>	0.703	0.297	0.5	8

El diagrama simulado de difracción de rayos X del material STA-1, es el que se presenta en la **Figura 4.3**.

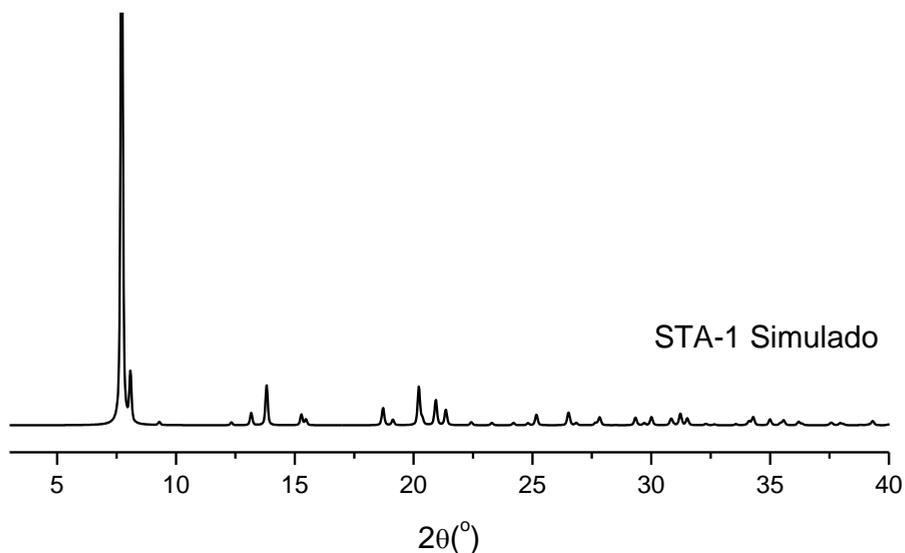
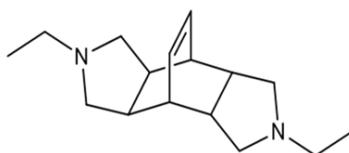


Figura 4.3. Patrón de difracción de rayos X simulado del Mg-aluminofosfato STA-1.

### 4.3. Estudio de las condiciones de síntesis

Los materiales STA-1 con estructura tipo SAO preparados en este trabajo han sido sintetizados según el procedimiento descrito en el **Capítulo 3, Apartado 3.2.2.1.**, empleando el agente director de estructura orgánico DEBOP (**Figura 4.4.**). En la *Tabla 4.2.* se muestran las condiciones de síntesis optimizadas para la síntesis en las que los materiales STA-1 cristalizan como fases puras, en forma de aluminofosfato (AIPO-SAO), silicoaluminofosfato (SAPO-SAO) y germanoaluminofosfato (GeAPO-SAO).



N,N'-diethylbicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3:5,6-dipyrrolidine  
(DEBOP)

**Figura 4.4. Agente director de estructura orgánico DEBOP.**

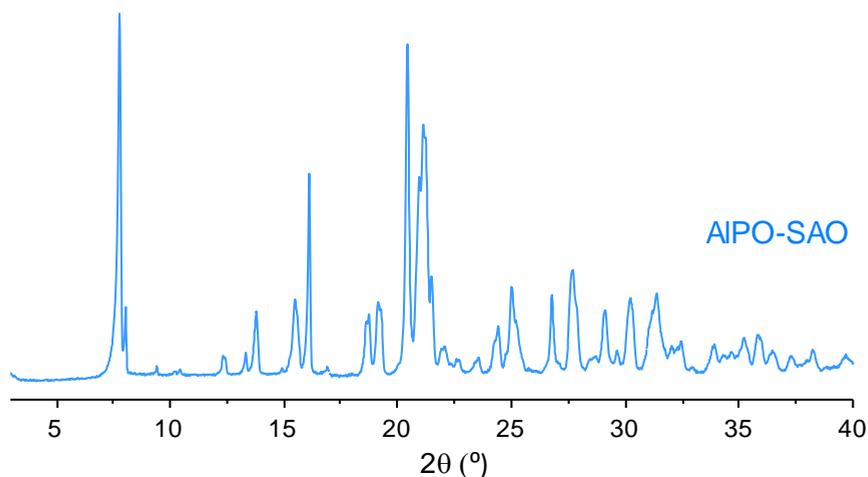
*Tabla 4.2. Condiciones de síntesis de los diferentes aluminofosfatos STA-1*

Muestras	Composición del Gel de síntesis	T <sup>a</sup> (°C)	Tiempo (horas)
<b>AIPO-SAO</b>	1.3 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.6 DEBOP: 1.1 HF: 180 H <sub>2</sub> O	175	24
<b>SAPO-SAO</b>	0.2 SiO <sub>2</sub> : 1.2 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.6 DEBOP: 0.8 HF: 180 H <sub>2</sub> O	190	72
<b>GeAPO-SAO</b>	0.2 GeO <sub>2</sub> : 1.3 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 0.9 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.6 DEBOP: 180 H <sub>2</sub> O	175	24

En la síntesis de los materiales SAPO-SAO y GeAPO-SAO se utilizó silica fumante y óxido de germanio como fuentes de silicio y germanio, respectivamente. Tanto las fuentes de silicio como germanio fueron añadidas al gel de síntesis tras la adición del isopropóxido de aluminio. Es importante tener en cuenta que la síntesis del GeAPO-SAO se realiza en ausencia de ácido fluorhídrico (HF), pues su empleo favorece la aparición de pequeñas impurezas de AIPO-5.

#### 4.4. Caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados

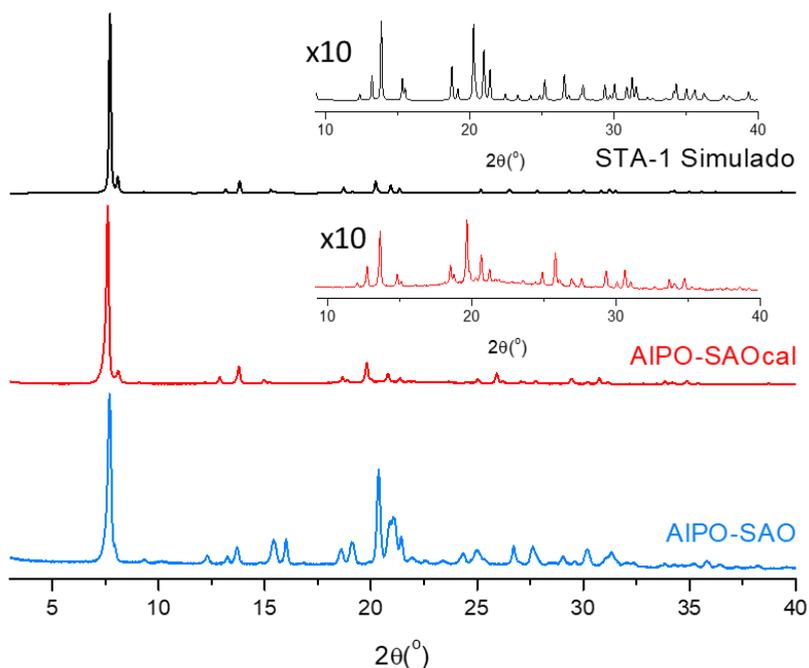
El patrón de difracción de rayos X de polvo del aluminofosfato puro (AIPO-SAO) indica que se trata de un material bien cristalizado, y cuyo difractograma no coincide con ninguna fase cristalina conocida (**Figura 4.5.**).



**Figura 4.5.** Difractograma de rayos X del AIPO-SAO.

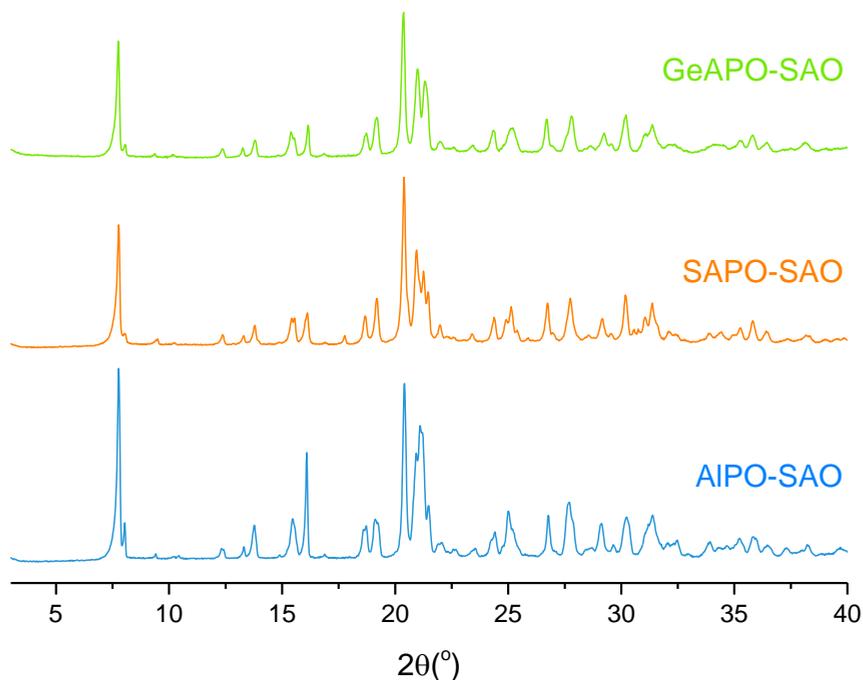
El material obtenido fue calcinado a 650 °C, siguiendo el procedimiento experimental descrito en el **Capítulo 3, Apartado 3.2.3.1.** para eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de sus canales y cavidades. Las muestras calcinadas se identifican por la adición de «cal» al final de la nomenclatura de cada una de ellas.

Tras el proceso de calcinación se observó que el material cambia su patrón de difracción, y que la fase observada se corresponde con la estructura tipo SAO (**Figura 4.6.**).



**Figura 4.6. Comparativa de los difractogramas de rayos X del AIPO-SAO sintetizado, del AIPO-SAOcal y del material STA-1 simulado medidas en capilar.**

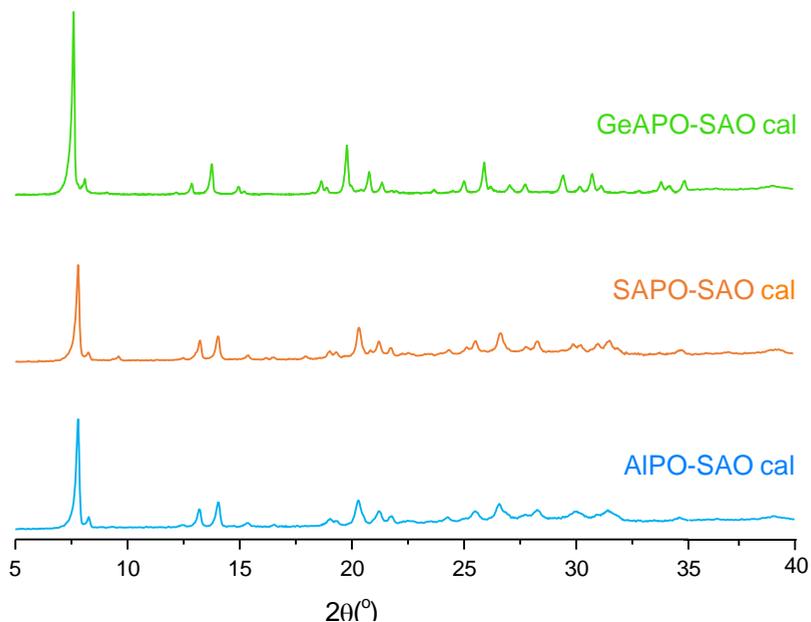
Los materiales análogos obtenidos como silicoaluminofosfato (SAPO-SAO) y germanoaluminofosfato (GeAPO-SAO) a partir de las condiciones de síntesis mostradas en *Tabla 4.2.*, presentan patrones de difracción similares al de la muestra AIPO-SAO (**Figura 4.7.**).



**Figura 4.7.** Patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados.

En los difractogramas de rayos X del SAPO-SAO y GeAPO-SAO se observan pequeños cambios en la forma e intensidad de los picos que aparecen entorno a  $20 - 22.5^\circ$  lo que sugiere que podrían existir pequeñas diferencias en los parámetros de la celda unidad y por tanto podrían estar relacionado con la incorporación de Si y Ge en posiciones reticulares.

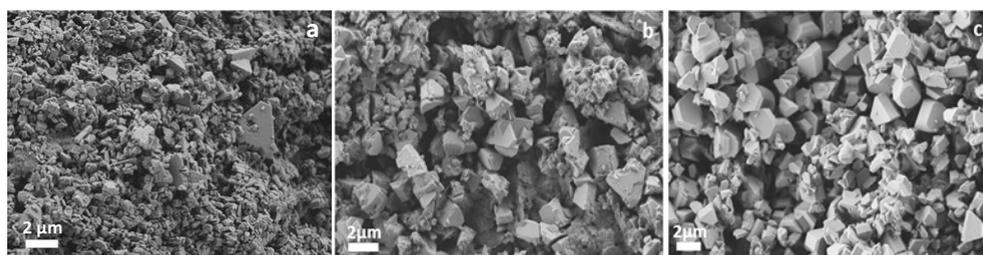
Los materiales SAPO-SAO y GeAPO-SAO fueron calcinados en las mismas condiciones que el AIPO-SAO y ambos fueron estables tras la calcinación (**Figura 4.8.**), confirmando que estos materiales poseen una estructura tipo SAO.



**Figura 4.8.** Patrones de difracción de rayos X de los materiales calcinados.

Por tanto, a partir de los primeros resultados de difracción de rayos X de las muestras obtenidas, puede concluirse que es la primera vez que se sintetiza el aluminofosfato AIPO-SAO y sus análogos SAPO-SAO y GeAPO-SAO, siendo estables tras la eliminación del ADEO por calcinación a  $650^\circ\text{C}$ . Esto permite la realización de estudios catalíticos y de adsorción. Cabe destacar, que el GeAPO-SAO es el primer germanoaluminofosfato tridimensional de poro grande descrito, ya que hasta el momento sólo se había sintetizado el GeAPO-AEL con estructura monodireccional con tamaño de poro medio [19].

La morfología y tamaño de cristal de los materiales sintetizados se estudió por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). En la **Figura 4.9.** se muestran las imágenes de FESEM de los materiales tipo SAO analizados y, se observa que todos presentan una morfología característica de la estructura cristalina SAO [11,14]. Las muestras SAPO-SAO y GeAPO-SAO están formadas por cristales homogéneos con un tamaño de cristal comprendido en el rango de 1-2  $\mu\text{m}$ ; por el contrario, los tamaños de cristal de la muestra AIPO-SAO son inferiores a 1  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.9.** Imágenes de FESEM de (a) AIPO-SAO, (b) SAPO-SAO y (c) GeAPO-SAO.

La composición química de los sólidos determinada por ICP-AES se muestra en la *Tabla 4.3.*

*Tabla 4.3. Análisis químicos de los aluminofosfatos tipo SAO*

Muestras	% Al	% P	% M	P/Al	M/(Al+P+M)
AIPO-SAO	16.76	18.01	-	0.94	-
SAPO-SAO	17.39	16.06	1.08	0.80	0.030
GeAPO-SAO	17.33	14.74	3.44	0.74	0.041

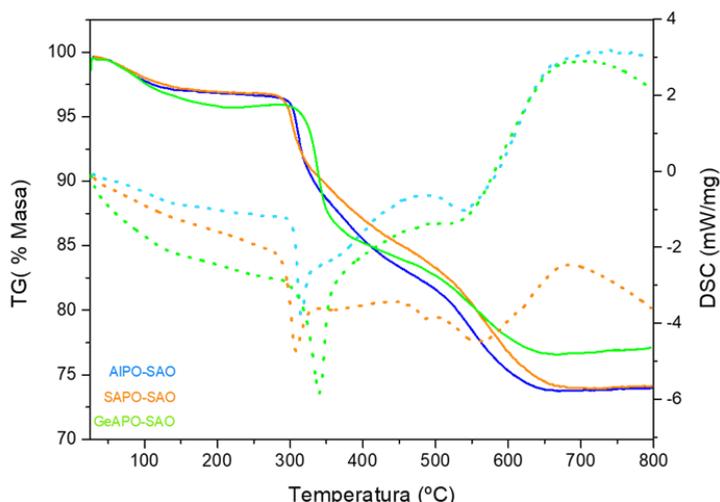
Los resultados de análisis químico recogidos en la *Tabla 4.3.* confirman la presencia de silicio y germanio en las respectivas muestras. También se observa que la relación P/Al en el AIPO-SAO es aproximadamente 1 y que en los materiales SAPO-SAO y GeAPO-SAO la incorporación de los heteroátomos se produce principalmente mediante el mecanismo de sustitución II (previamente descrito en el **Capítulo 1. Apartado 1.1.2.2.**, es decir, ambos heteroátomos sustituyen la posición de un átomo de fósforo.

A partir de los resultados anteriores y teniendo en cuenta la composición de la celda unidad de la estructura SAO ( $T_{56}O_{112}$ ), es posible calcular la composición por celda unidad para cada uno de los materiales (ver *Tabla 4.4.*)

*Tabla 4.4. Número de átomos por celda unidad SAO*

Muestras	Al/c.u.	P/c.u.	M/c.u.
AIPO-SAO	27.0	29.0	-
SAPO-SAO	30.0	24.1	1.8
GeAPO-SAO	30.9	22.9	2.3

En la **Figura 4.10.** se representa las curvas de TG-DSC de los diferentes materiales. El análisis termogravimétrico permite comprobar que la temperatura de calcinación empleada fue suficiente para la completa eliminación del orgánico ocluido en el interior de las muestras ya que todo el material orgánico ocluido en la zeolita es eliminado a temperaturas de 600 °C.



**Figura 4.10. Análisis termogravimétrico (TG) de los materiales tipo SAO; (línea sólida: TG, línea punteada: DSC).**

Los termogramas de los tres materiales presentan tres etapas de pérdida de peso. La primera etapa aproximadamente hasta 150 °C se corresponde a una pequeña pérdida de peso, que se atribuye a moléculas de agua fisisorbidas en la superficie externa de los materiales. La segunda pérdida de peso, alrededor de 250 – 450 °C es atribuida a la descomposición principal del agente director de estructura DEBOP. La última etapa, en el rango de temperaturas de 450 – 650 °C pertenece a la combustión total del residuo de DEBOP ocluido dentro de los microporos. Siendo la temperatura de calcinación empleada, 650 °C, suficiente para la completa eliminación del orgánico ocluido en los tres sólidos microporosos tipo SAO objeto de este estudio.

En la *Tabla 4.5.* se recogen las diferentes pérdidas de peso registradas en el análisis termogravimétrico de los materiales estudiados. También se muestra el contenido de DEBOP incorporado por celda unidad (c.u.) calculado a partir de la *Ecuación 3.3* descrita en el **Capítulo 3., Apartado 3.3.4.**

Tabla 4.5. Contenido de materia orgánica calculado mediante resultados experimentales de TG: <sup>a</sup> Pérdida de peso a  $T^a < 200$  °C (%), <sup>b</sup> Pérdida de peso a  $T^a > 200$  °C (%) y número de moléculas de ADEO por celda unidad

Muestras	Pérdida de peso de H <sub>2</sub> O (%) <sup>a</sup>	Pérdida de peso de DEBOP (%) <sup>b</sup>	DEBOP/c.u.
AIPO-SAO	3.16	22.86	4.2
SAPO-SAO	3.07	22.79	4.2
GeAPO-SAO	4.21	18.76	3.8

Los porcentajes de pérdida de peso observados para el AIPO-SAO y el SAPO-SAO son muy similares entre sí. Por el contrario, en el caso del GeAPO el porcentaje de pérdida de peso de DEBOP es ligeramente inferior, aunque este material presenta un mayor porcentaje de pérdida de peso de H<sub>2</sub>O ocluida; siendo finalmente para los tres materiales el número de agente director de estructura por celda unidad similar, aproximadamente 4 moléculas/c.u.

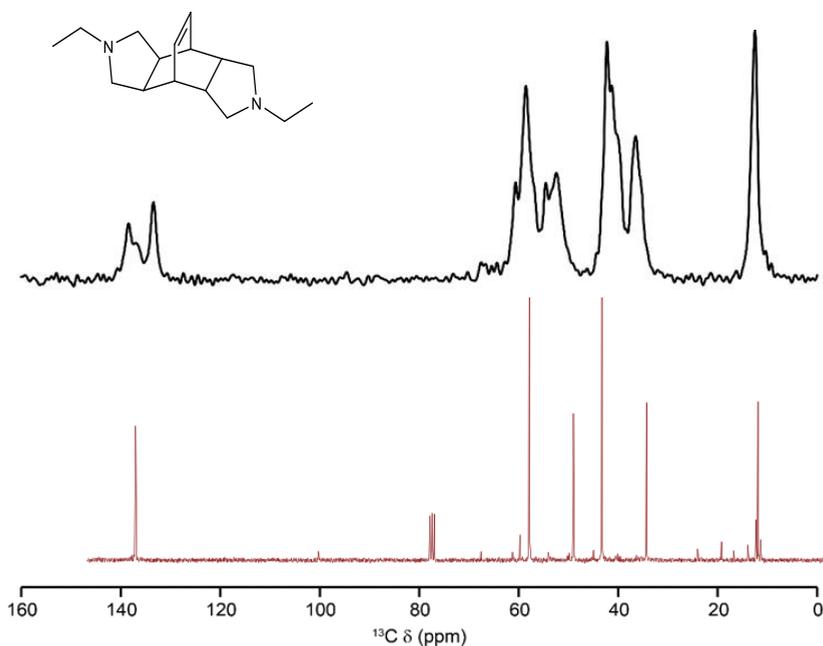
Se determinó la integridad de DEBOP incorporado a los materiales SAO sintetizados mediante análisis elemental de las muestras (Tabla 4.6.) y espectroscopía de resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup>C de sólidos (<sup>13</sup>C RMN-MAS) que se comparan con el espectro de RMN <sup>13</sup>C de DEBOP en disolución.

Tabla 4.6. Resultados de análisis elemental de los materiales SAO obtenidos; relación C/N calculada, <sup>a</sup>valor teórico indicado entre paréntesis

Muestras	C (%)	N (%)	H (%)	C/N <sup>a</sup>
AIPO-SAO	16.85	2.46	2.81	8.0 (8)
SAPO-SAO	16.68	2.51	2.79	7.6 (8)
GeAPO-SAO	15.06	2.18	2.76	8.1 (8)

En la *Tabla 4.6.* se observa que la relación molar C/N del material orgánico ocluido en el interior de los sólidos es aproximadamente 8 en todos los casos, lo que indica que la molécula DEBOP esencialmente no descompone una vez incorporado al sólido. En el caso concreto del SAPO-SAO se observa que la relación molar C/N es ligeramente inferior, pudiendo ocurrir una descomposición parcial de la molécula orgánica debido tanto al mayor tiempo de cristalización como a la mayor temperatura de síntesis.

El espectro de <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C CP MAS del AIPO-SAO (**Figura 4.11. superior**) presenta resonancias a aproximadamente los mismos desplazamientos químicos que las señales observadas en el espectro de <sup>13</sup>C de DEBOP disuelto en cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>) (**Figura 4.11. inferior**). Sin embargo, el mayor número de resonancias correspondientes a los C olefínicos (133.5, 136.8 y 138.6 ppm) sugiere que existen al menos dos tipos de moléculas cristalográficamente distintas en la estructura o, en la existencia de una estructura desordenada, con al menos dos posibles orientaciones de la molécula.



**Figura 4.11.** Espectro RMN CP-MAS de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del AIPO-SAO (superior) comparado con el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de DEBOP disuelto en cloroformo deuterado (inferior).

En la *Tabla 4.7.* se recogen los resultados de análisis textural de las muestras calcinadas, medidas mediante isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  que se representan en la **Figura 4.12.** Los valores obtenidos están en buen acuerdo con los resultados de los estudios de microscopía electrónica, ya que un menor tamaño cristalino, implica un aumento en el área superficial externa del material. Por tanto, la muestra GeAPO-SAO, presenta el menor valor de área externa, mientras que la muestra AIPO-SAO, que es la que presenta menor tamaño cristalino, resulta ser la muestra con mayor superficie externa accesible. Por último, cabe destacar que los valores de volumen de microporo son similares en todas las muestras analizadas.

Tabla 4.7. Propiedades texturales de las muestras SAO

Muestras	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Área de microporo (m <sup>2</sup> /g)	Área superficial externa (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de microporo (cm <sup>3</sup> /g)
AlPO-SAOcal	1000	912	87	0.36
SAPO-SAOcal	895	855	40	0.34
GeAPO-SAOcal	874	852	21	0.33

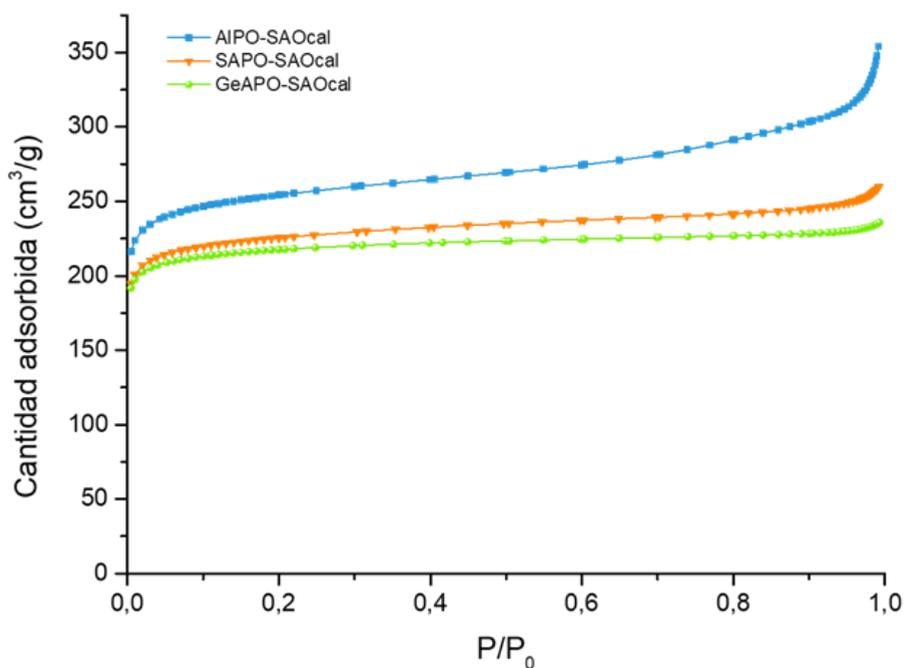
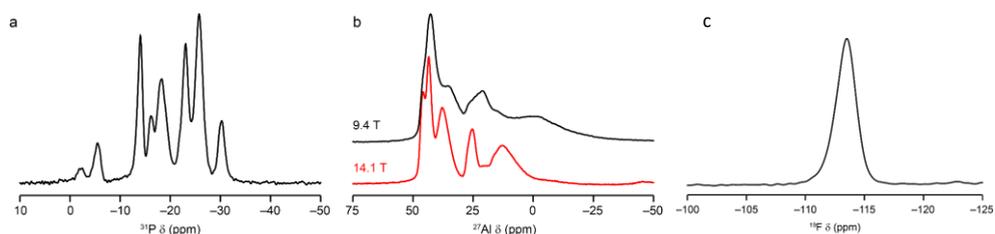


Figura 4.12. Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de los materiales tipo SAO.

## 4.5. Caracterización estructural mediante RMN-MAS de las muestras SAO

Se realizó una caracterización exhaustiva de la estructura del AIPO-SAO, mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X en colaboración con los grupos de Paul Wright y Sharon Ashbrook de la Universidad de St Andrews.

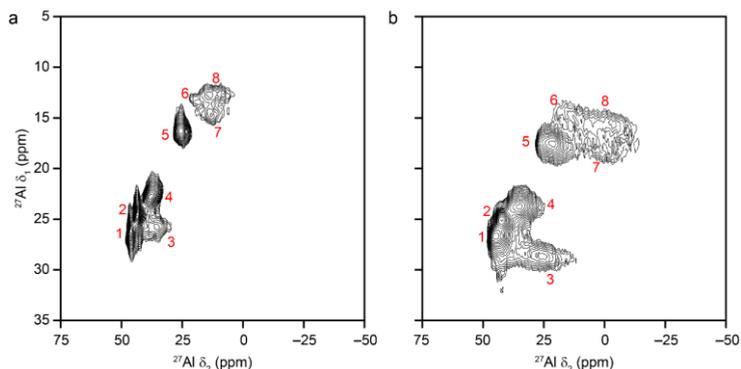
Como se ha descrito en el **Apartado 4.2.**, la estructura SAO contiene cuatro posiciones cristalográficas para el Al y cuatro posiciones para el P con una multiplicidad 2: 2: 2: 1 para ambos elementos (*Tabla 4.1.*) [11]. Sin embargo, tanto los espectros de RMN de aluminio como de fósforo de la muestra AIPO-SAO (**Figura 4.13.**) permiten identificar más de cuatro señales para cada elemento, lo que sugiere una menor simetría en la muestra AIPO-SAO que la descrita en la bibliografía.



**Figura 4.13.** Espectro de RMN de (a)  $^{31}\text{P}$  (14.1 T), (b)  $^{27}\text{Al}$  registrado a 9.4 T (negro) y 14.1 T (rojo) y (c)  $^{19}\text{F}$  (14.1T) de la muestra AIPO-SAO.

Para conseguir una mejor resolución del espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$ , se realizó un experimento de múltiple-quantum (RMN MQ-MAS) a 9.4 y 14.1 T (**Figura 4.14.**). En estos espectros, es posible identificar ocho señales diferentes

para el aluminio, cuyos parámetros de desplazamiento químico isotrópico quedan reflejados en la *Tabla 4.8.* y nos permiten identificar al menos dos especies de aluminio diferentes en la estructura; Al tetraédrico (señales 1-4) y Al pentacoordinado (señales 5-8).



**Figura 4.14.** Espectros de RMN MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  del AIPO-SAO (a)14.1 T (b) 9.4T.

*Tabla 4.8.* Desplazamientos químicos isotrópicos promedios ( $\delta_{\text{iso}}$ ) y productos cuadrupolares ( $P_Q$ ) para las diferentes resonancias de  $^{27}\text{Al}$  identificadas. los números entre paréntesis indican el grado de discrepancia entre los resultados

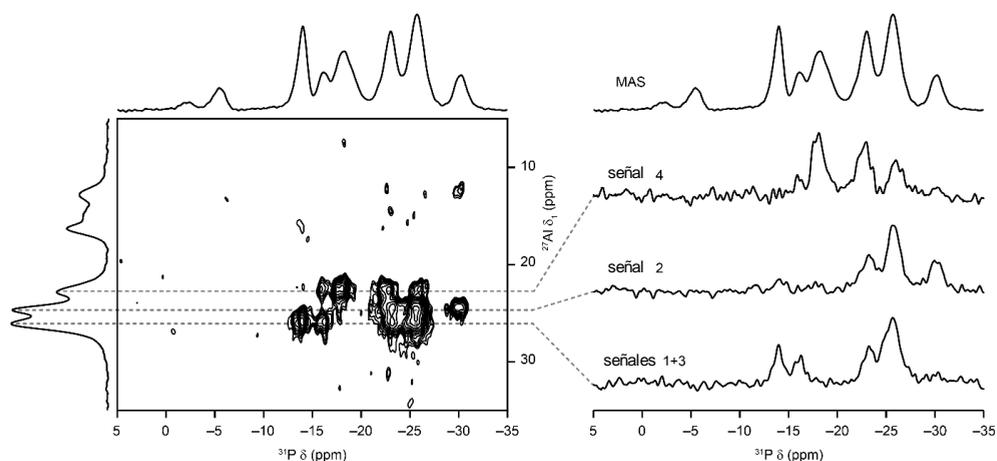
Resonancia	$\langle \delta_{\text{iso}} \rangle$ (ppm)	$\langle P_Q \rangle$ (MHz)	Resonancia	$\langle \delta_{\text{iso}} \rangle$ (ppm)	$\langle P_Q \rangle$ (MHz)
1	47.3	2.3 (3)	5	28.4	3.5 (2)
2	44.6	2.1 (4)	6	22.7	3.6 (2)
3	43.7	5.1 (3)	7	21.8	6.0 (3)
4	40.5	3.2 (2)	8	19.1	5.6 (3)

Las ocho señales identificadas para el aluminio concuerdan con el número de señales que se observan en el espectro de  $^{31}\text{P}$ , con desplazamientos químicos a -2.3, -5.6, -14, -16.1, -18.4, -23.0, -25.8 y -30.2 ppm. Sin embargo, las intensidades tienen una relación de 1: 2.3: 6.8: 1.7: 10.7: 8.5: 11.5: 3.9; lo que sugiere que existe un cierto desorden estructural en la muestra AIPO-SAO.

Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$  de la muestra sin calcinar indican que las cuatro posiciones tetraédricas de Al, cristalográficamente distintas, aumentan su coordinación por la interacción con iones  $\text{F}^-$  presentes en el sólido, dando lugar a ocho especies de Al y ocho de P.

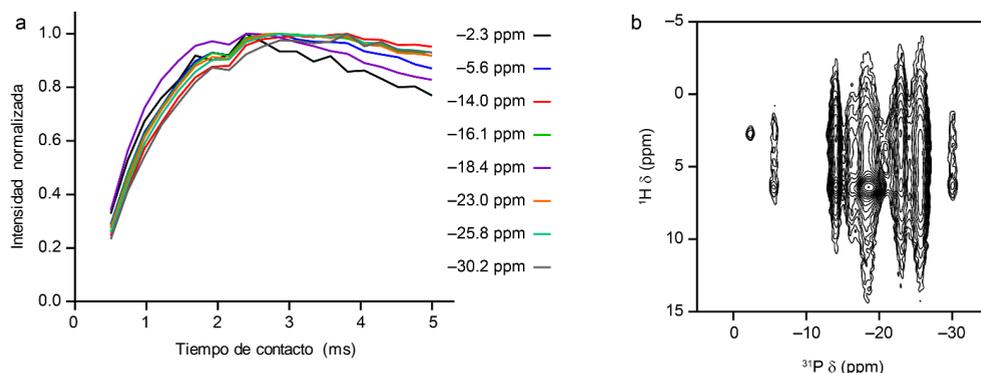
Para determinar las distintas conectividades entre el aluminio y el fósforo, se llevó a cabo un experimento de RMN de correlación  $^{27}\text{Al}$ - $^{31}\text{P}$  MQ-INEPT (**Figura 4.15.**). Mediante este experimento sólo se han podido correlacionar las especies de Al tetraédrico, ya que las señales para el aluminio pentacoordinado son muy débiles. De los resultados obtenidos, cabe señalar que al menos 6 de las 8 señales distintas de  $^{31}\text{P}$  se correlacionan con las cuatro señales de Al tetraédrico (-14, -16.1, -18.4, -23.0, -25.8 y -30.2 ppm).

Las intensidades de las resonancias de  $^{31}\text{P}$  sugieren que estas modificaciones se ven más favorecidas para algunos de los sitios de aluminio respecto a otros (por ejemplo, la señal 5 es mucho más intensa que la señal 6, a pesar de que los valores de  $P_Q$  son muy similares). Según lo anterior, y a partir de las integrales de las señales del espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$ , se concluye que 3/7 de los átomos de aluminio se encuentran pentacoordinados ( $\text{Al}^V$ ), probablemente por aniones  $\text{F}^-$ .



**Figura 4.15. Espectro de RMN de correlación MQ-INEPT de  $^{31}\text{P}$ - $^{27}\text{Al}$ .**

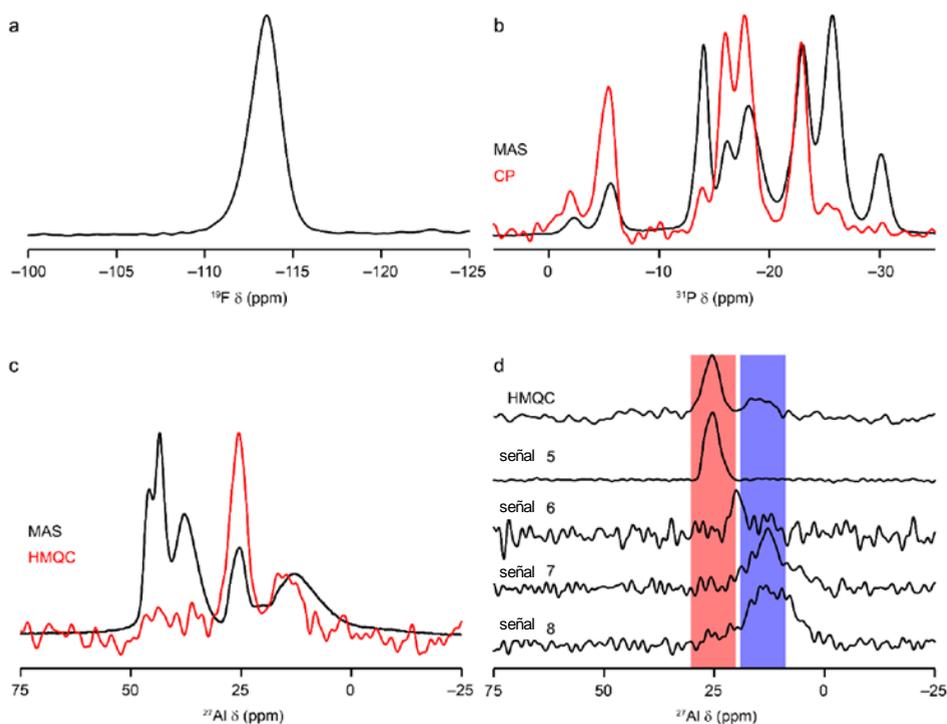
Dado que la relación P/Al obtenida de los resultados de análisis químico para el AIPO-SAO era ligeramente inferior a uno, se comprobó si existía la presencia de grupos P-OH a partir de un experimento de curvas de polarización cruzada (CP) de  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  (**Figura 4.16. a**) observando que todas las resonancias son muy similares y no hay evidencias de grupos P-OH localizados en posiciones específicas de red. Además, del experimento de correlación heteronuclear RMN CP  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  (HETCOR) (**Figura 4.16. b**) se puede concluir que todas las resonancias observadas en el espectro de fósforo pertenecen a átomos de P en la misma fase y espacialmente cerca de DEBOP. Sin embargo, cabe señalar que la especie de P a -2.3 ppm parece estar más cerca sólo de las unidades etilo de DEBOP, mientras que todas las demás especies de P parecen polarizar con todos los H de la molécula.



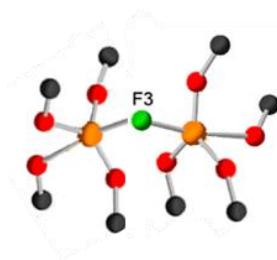
**Figura 4.16. (a) Curvas de acumulación de CP MAS  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  (14.1 T) para las ocho señales  $^{31}\text{P}$  identificadas. (b) Espectro de RMN de CP-HETCOR de  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  (14.1T) registrado a un tiempo de contacto de 0.25 ms.**

Para localizar los aniones de  $\text{F}^-$  se realizaron experimentos de RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  y experimentos de transferencia de magnetización entre  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$  o  $^{27}\text{Al}$ . En la **Figura 4.13.** y **Figura 4.17. a.** se muestra el espectro de RMN  $^{19}\text{F}$ , que presenta una única señal con un desplazamiento químico a -113.5 ppm, asignado a especies puente Al-F-Al [20,21]. La naturaleza ligeramente asimétrica de la señal sugiere que puede haber varios tipos de aniones F en entornos muy similares, lo cual puede estar relacionado con la presencia de Al pentacoordinado en la estructura. El espectro de RMN de CP MAS  $^{19}\text{F}$ - $^{31}\text{P}$  que se muestra en la **Figura 4.17. b.** evidencia que alrededor de 6 especies de P están muy próximas a los átomos de  $\text{F}^-$ . Las señales de  $^{31}\text{P}$  con desplazamientos químicos a -2.3 y -5.6 ppm son indicativas de átomos de F puente entre átomos de Al cercanos, donde el fluoruro puente deforma la geometría alrededor de los aluminios, conduciendo a ángulos de enlace P-O-Al menores de lo esperado [20,22,23]. El resto de especies de P cercanas a los átomos de flúor son las que tienen desplazamientos a -16.0, -17.9 y -23.0 ppm. En el espectro de RMN-HMQC de  $^{19}\text{F}$ - $^{27}\text{Al}$  de la **Figura 4.17. c.** se observa que

todas las especies de Al tetraédricas están alejadas del F. Si se compara el espectro de RMN-HMQC con las señales para el aluminio pentacoordinado extraídas del espectro RMN MQ-MAS mostrado anteriormente en la **Figura 4.14. a.** se puede concluir que las señales 5 y 7 corresponden a átomos de Al puenteado por átomos de F (**Figura 4.18.**), no pudiendo ser observadas con suficiente claridad de las señales 6 y 8 debido a la baja sensibilidad del experimento (**Figura 4.17. d.**)



**Figura 4.17. (a) Espectro de RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  (14.1T) de AIPO-SAO. (b) Espectro de RMN CP-MAS  $^{19}\text{F}$ - $^{31}\text{P}$  (14.1T). (c) Espectro de RMN-HMQC  $^{19}\text{F}$ - $^{27}\text{Al}$  (14.1T). (d) Comparación del espectro RMN-HMQC  $^{19}\text{F}$ - $^{27}\text{Al}$  con cortes extraídos del espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$ .**

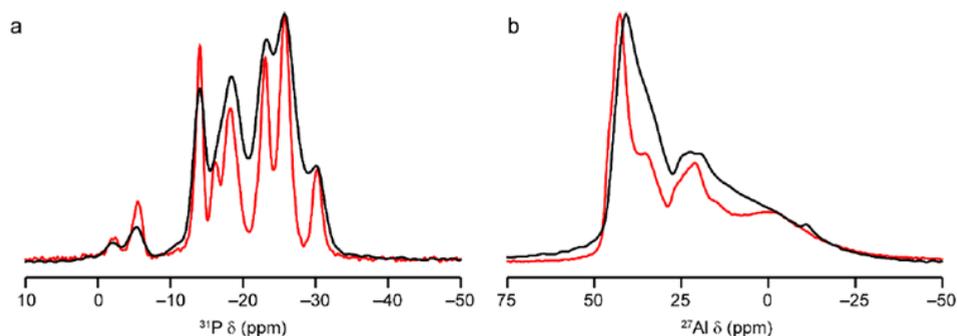


**Figura 4.18. Construcción esquemática formada por especies puente de Al-F-Al (átomos de Al en naranja ; P en negro y O en rojo).**

De los resultados de RMN podemos concluir, que todo el aluminio pentacoordinado ( $\text{Al}^{\text{V}}$ ) se encuentra formando puentes con los átomos de flúor. Así pues, la proporción de 3/7 de  $\text{Al}^{\text{V}}$  indicaría que existen 6 aniones flúor por celda unidad, lo que lleva a pensar que en lugar de 4 moléculas de DEBOP ( $\text{DEBOPH}_2^{2+}$ ) por celda unidad, exista una mezcla 2  $\text{DEBOPH}_2^{2+}$ : 2  $\text{DEBOPH}^+$  para compensar la carga de la red, ya que no se detectan grupos POH en los experimentos de RMN de  $^{31}\text{P}$ .

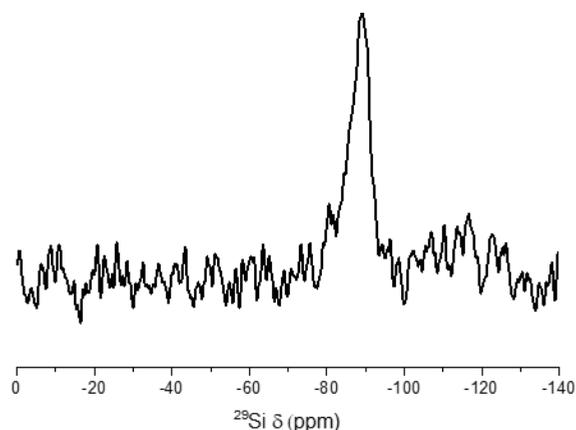
El estudio de RMN se extendió a las muestras SAPO-SAO y GeAPO-SAO con el propósito de evidenciar la presencia de los heteroátomos en la estructura.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$  del SAPO-SAO (**Figura 4.19.**) son muy similares a los espectros observados para el AIPO puro, aunque las señales son más anchas, indicando desorden local de la estructura. Del espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , no se evidencia una ocupación específica para la sustitución por silicio ya que las intensidades relativas de todas las señales son muy similares.



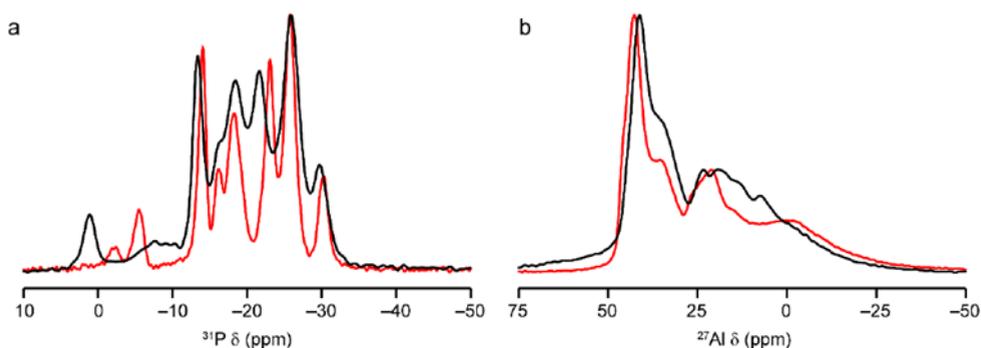
**Figura 4.19. Comparativa del espectro de RMN (a)  $^{31}\text{P}$  (9.4T) (b)  $^{27}\text{Al}$  (14.1T) para el SAPO-SAO (línea negra) y el AIPO-SAO (línea roja).**

El espectro de RMN MAS de  $^{29}\text{Si}$  muestra una señal que aparece a -90 ppm, la cual es característica de una sustitución del Si en posición de P [24], originando especies  $\text{Si}(\text{OAl})_4$  (**Figura 4.20.**).



**Figura 4.20. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  (9.4T) del SAPO-SAO.**

En el caso del GeAPO-SAO, los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$  (**Figura 4.21.**) también son similares a los del AIPO-SAO. Y como ocurre en el caso del SAPO-SAO, las señales son más anchas debido al desorden local de la estructura. En cambio, en el espectro del  $^{31}\text{P}$ , aparece la presencia de una nueva señal entorno a 1.2 ppm, observando además como el resto de señales han cambiado su intensidad con respecto al AIPO puro. Sin embargo, no se ha podido obtener más información, ya que el material ha sido preparado en presencia de  $\text{OH}^-$  en el medio de síntesis y no en medio fluoruro como el resto de materiales, y esto podría afectar a la estructura local; por ejemplo, formándose puentes de hidrógeno  $\text{OH}\cdots\text{O}$  que no serían posibles en presencia de los aniones  $\text{F}^-$ .

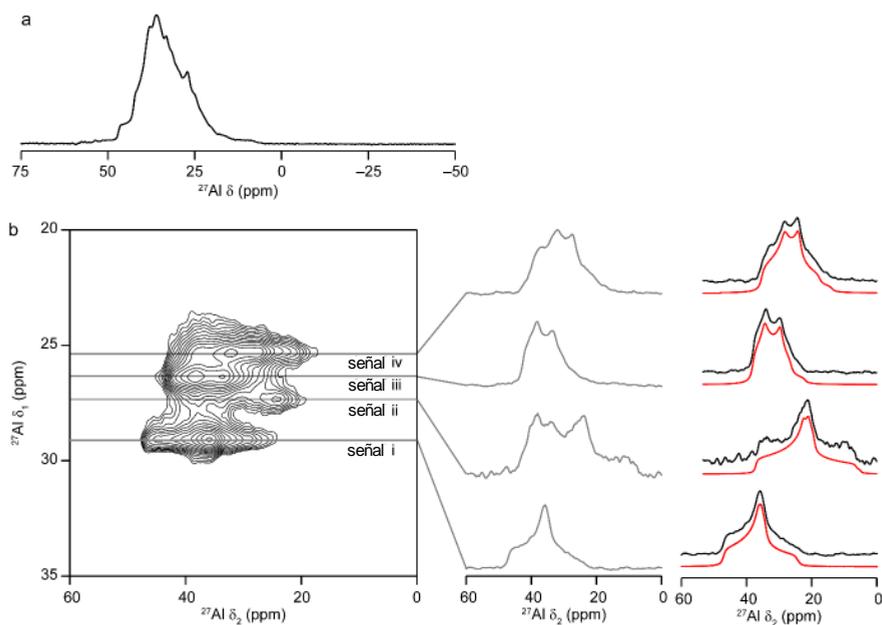


**Figura 4.21. Comparativa del espectro de RMN (a)  $^{31}\text{P}$  (9.4T) (b)  $^{27}\text{Al}$  (14.1T) del GeAPO-SAO SAO (línea negra) y del AIPO-SAO (línea roja).**

#### 4.6. Estudio mediante RMN-MAS de las muestras SAO calcinadas

Se realizó el estudio de RMN de la muestra calcinada (AIPO-SAOcal). Dado que los aluminofosfatos adsorben agua y se hidratan con mucha facilidad, tras la calcinación, la muestra se introdujo en una ampolla de vidrio, se deshidrató a 100 °C y vacío y se selló la ampolla conteniendo la muestra AIPO-SAO deshidratada en su interior. Para los experimentos de RMN, y con el fin de que la muestra se mantuviese deshidratada, el rotor se llenó en atmósfera inerte.

En el espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  (**Figura 4.22. a.**), sólo se observan señales correspondientes a especies de aluminio tetraédrico, confirmando que la muestra se encuentra completamente deshidratada, ya que no se observan señales de  $\text{Al}^{\text{V}}$  y  $\text{Al}^{\text{VI}}$  (entorno a -25 y 0 ppm). En el experimento de RMN MQ-MAS de la muestra AIPO-SAO deshidratada (**Figura 4.22. b.**), la señal del aluminio se puede separar en cuatro máximos o señales de línea distintas, aunque algunas de ellas se superponen ligeramente (señales ii y iii). En la *Tabla 4.9.* se muestran los parámetros experimentales de RMN de  $^{27}\text{Al}$  extraídos para cada una de las cuatro señales.

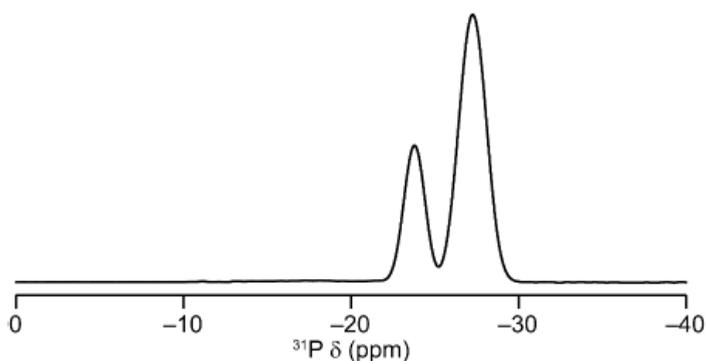


**Figura 4.22. (a) Espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$  del AIPO-SAO cal (9.4T), (b) Espectro de RMN MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  con las diferentes señales extraídas.**

*Tabla 4.9. Parámetros experimentales de RMN  $^{27}\text{Al}$  para las señales observadas en el espectro MQ-MAS de la Figura 4.22.b para el AIPO-SAO cal*

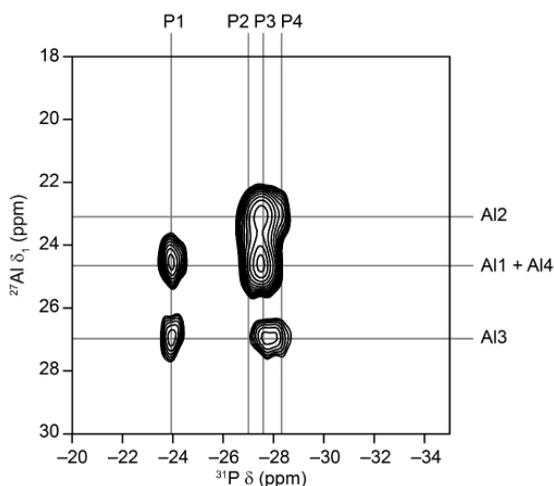
señal	$\langle \delta_{\text{iso}} \rangle$ (ppm)	Intensidad relativa	$[\text{C}_Q]$ (MHz)	$\eta_Q$
i	47	27.2	3.34	0.93
ii	42	13.7	4.81	0.90
iii	44	24.5	3.67	0.39
iv	40	34.7	4.13	0.59

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  presenta dos resonancias bien resueltas centradas a -23.9 y -27.5 ppm con una relación de las intensidades integrada de 2:5 (**Figura 4.23.**). Esta relación es consistente con la estructura cristalina, pero sugiere que tres de las especies de P poseen entornos químicos muy similares y aparecen solapadas en la resonancia a -27.5 ppm.



**Figura 4.23.** Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  del AIPO-SAO cal (9.4T).

Para obtener mayor información sobre la conectividad de la red cristalina, se realizó un experimento de RMN MQ-INEPT de  $^{27}\text{Al}$ - $^{31}\text{P}$  (**Figura 4.24.**). Mediante este experimento se observa que la señal de fósforo centrada en -27.5 ppm puede separarse en tres contribuciones distintas (-27.0, -27.6, -28.3). Sin embargo, la superposición de las resonancias, hace imposible una asignación espectral detallada basándonos únicamente en datos experimentales.



**Figura 4.24. Espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$ - $^{31}\text{P}$  MQ-INEPT (9.4T) del AIPO-SAO cal.**

En la *Tabla 4.10*. se exponen los parámetros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$  experimentales para la muestra AIPO-SAO cal, junto con los valores obtenidos mediante cálculos DFT (*density functional theory*). Se puede concluir que la señal de  $^{31}\text{P}$  a -23.9 ppm se asigna a  $\text{P}_1$ , mientras que las señales entre -27 y -28 ppm se corresponden a  $\text{P}_{2-4}$ , de acuerdo con las intensidades espectrales. La señal de  $\text{P}_1$  correlaciona con todas las especies de Al excepto con la señal de 25.3 ppm (en  $\delta_1$ ), y por tanto, puede ser asignada a  $\text{Al}_2$ . El mayor desplazamiento químico se calcula para  $\text{Al}_3$ , con lo que probablemente se corresponda con la señal a 29.1 ppm (en  $\delta_1$ ). La señal  $\text{Al}_3$  correlaciona con todas las señales de P, excepto con la de -27 ppm, lo que sugiere su asignación como  $\text{P}_2$ . Por otro lado la señal de  $^{31}\text{P}$  a -28.3 ppm se correlaciona sólo con las señales de  $\text{Al}_2$  y  $\text{Al}_3$ , lo que indica que esta señal corresponde a  $\text{P}_4$ , confirmando las asignaciones de estas dos señales de aluminio. Por tanto, las señales de  $^{31}\text{P}$  a -27.6 ppm corresponde a  $\text{P}_3$  y las señales de  $^{27}\text{Al}$  a 26.4 y 27.1 ppm se asignan a  $\text{Al}_1$  y  $\text{Al}_4$ .

Tabla 4.10. Parámetros experimentales (exp) y calculados (calc) de RMN del AIPO-SAOcal.  
 Errores de los valores experimentales entre paréntesis

Sitio	$\delta_{iso}$ (ppm)		$\delta_1$ (ppm)		[C <sub>Q</sub> ] (MHz)		$\eta_Q$	
	exp	<sup>a</sup> calc	exp	<sup>b</sup> calc	exp	calc	exp	calc
<b>P<sub>1</sub></b>	-23.9 (2)	-23.99						
<b>P<sub>2</sub></b>	-27.0 (2)	-27.08						
<b>P<sub>3</sub></b>	-27.6 (2)	-28.05						
<b>P<sub>4</sub></b>	-28.3 (2)	-28.08						
<b>Al<sub>1</sub></b>	44 (1)	45.3	26.4 (1)	27.2	3.67 (4)	3.54	0.39 (5)	0.44
<b>Al<sub>2</sub></b>	40 (1)	42.2	25.3 (1)	26.3	4.13 (4)	4.08	0.59 (5)	0.49
<b>Al<sub>3</sub></b>	47 (1)	49.2	29.1 (1)	30.3	3.84 (3)	3.86	0.93 (5)	0.85
<b>Al<sub>4</sub></b>	42(1)	43.3	27.3 (2)	27.9	4.81 (2)	4.40	0.90 (5)	0.80

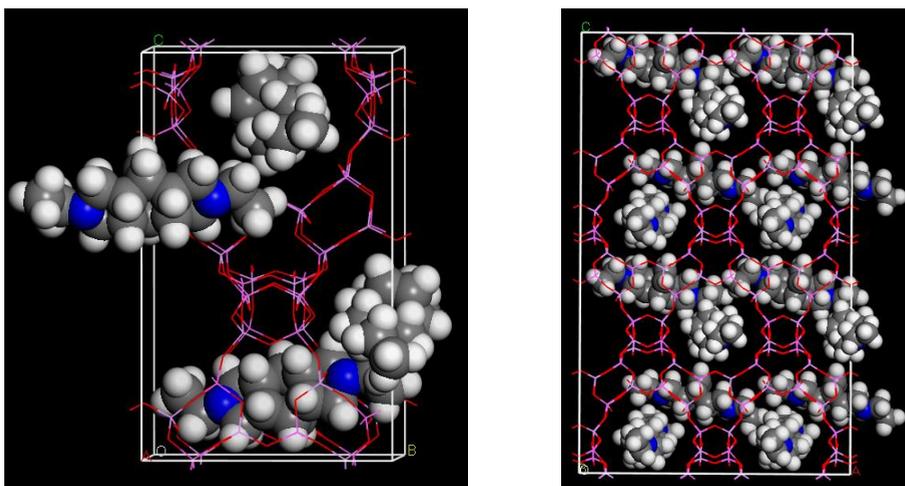
(a.)  $\delta_{iso} = (238.38 - \sigma_{iso})/1.28$  para <sup>31</sup>P y  $\delta_{iso} = 564.0 - \sigma_{iso}$  para <sup>27</sup>Al.

(b.)  $\delta_1 = (17/31)\delta_{iso} + (32/93)\delta_Q$ , donde  $\delta_Q = (3000P_Q/20\nu_0)^2$  y  $P_Q = C_Q(1+(\eta_Q^2/3))^{1/2}$

## 4.7. Cálculos teóricos DFT en la zeolita STA-1

Para terminar de comprender la estructura, y en colaboración con el Grupo de Paul Cox de la Universidad de Portsmouth, se realizaron cálculos teóricos DFT buscando determinar la conformación de menor energía del agente director de estructura en la red cristalina.

A continuación, se minimizó la estructura de la molécula más estable en el interior de los poros y canales de la estructura SAO (**Figura 4.25.**), obteniendo que se incorporan 4 moléculas de DEBOP por celda unidad, no siendo posible alcanzar empaquetamientos de DEBOP superiores. Estos resultados concuerdan con los obtenidos apartir del análisis químico.



**Figura 4.25.** Localización más estable de la molécula orgánica DEBOP, con un empaquetamiento de 4 moléculas de ADEOs/c.u.

La localización del ADEO mediante cálculos teóricos fueron el punto de partida para el refinamiento de Rietveld del patrón de difracción de rayos X de la muestra AIPO-SAO sintetizada (**Figura 4.26.**) y AIPO-SAOcal (ver **Figura 4.27.**) utilizando el programa GSAS-II, observando que para ambos materiales se obtiene un buen ajuste entre el patrón de difracción observado y calculado. Los resultados del refinamiento muestran que el AIPO-SAO sintetizado presenta la misma simetría tetragonal que el material calcinado, y por ende la misma simetría que el material STA-1; no obstante, la celda unidad se contrae a lo largo de los ejes  $a$  y  $b$  y se expande en el eje  $c$  (ver *Tabla 4.11.*). Además, el volumen de la celda unidad del material sintetizado es aproximadamente un 5% menor que el volumen del material calcinado (AIPO-SAOcal).

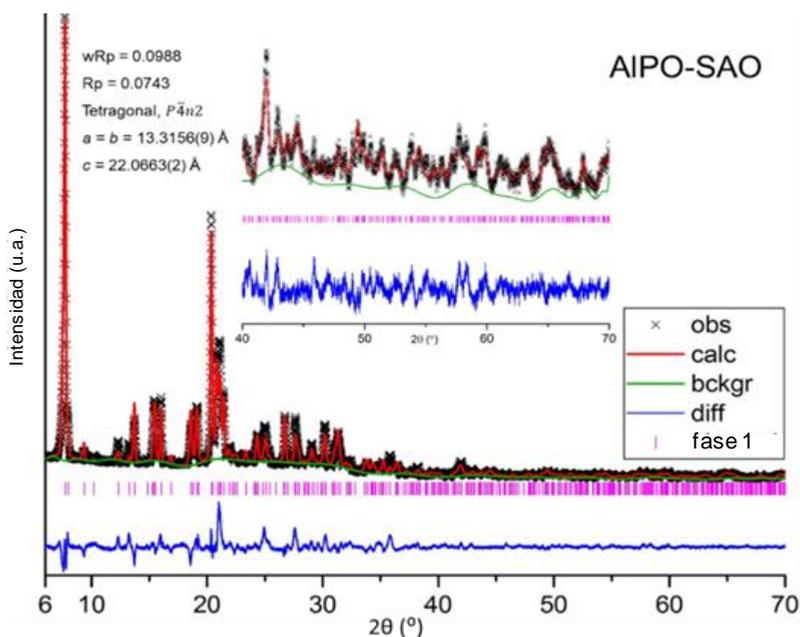


Figura 4.26. Refinamiento de Rietveld del AIPO-SAO sintetizado.

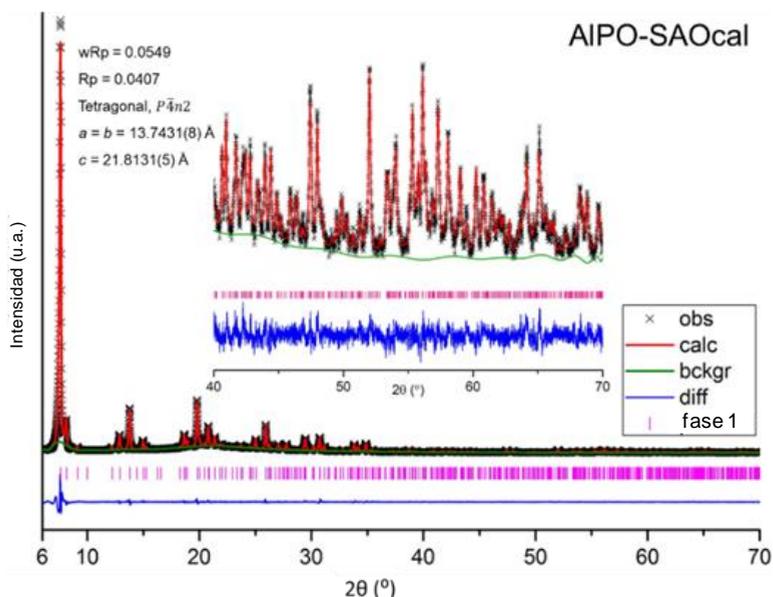
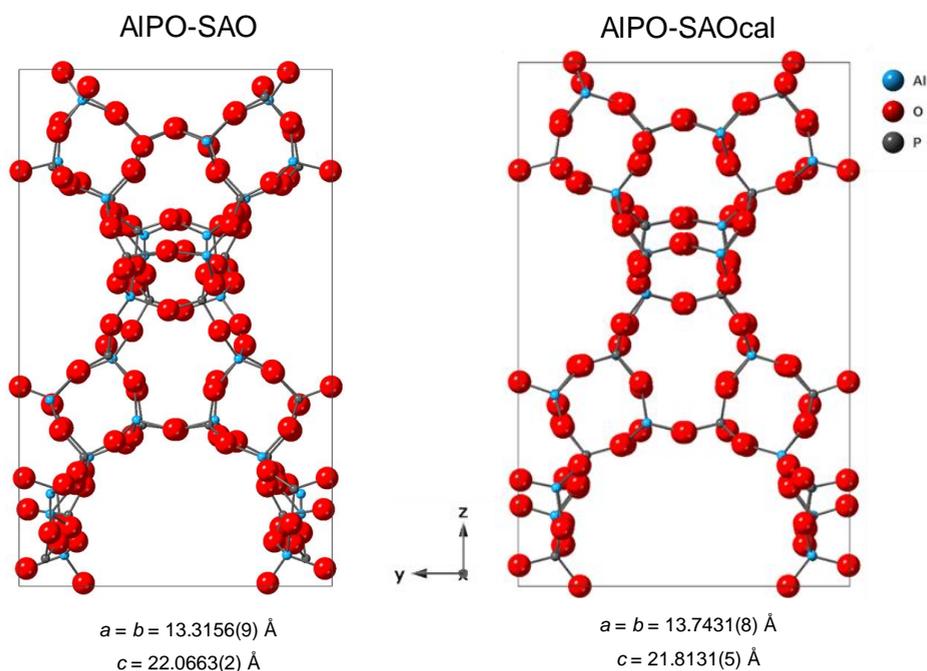


Figura 4.27. Refinamiento de Rietveld del AIPO-SAOcal.

Tabla 4.11. Parámetros reticulares y volumen de la celda unidad de los materiales SAO

Muestra	a = b (Å)	c (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )
AIPO-SAO sintetizado	13.3156	22.0663	3912
AIPO-SAO cal	13.7431	21.8131	4119

En la **Figura 4.28**, se comparan las estructuras del AIPO-SAO según se sintetiza (sin mostrar el orgánico ocluido y los átomos de F) y la del material calcinado. Se observa, que la estructura cristalina del AIPO-SAO según se sintetiza presenta algunas distorsiones en los átomos cercanos a los aniones fluoruros.



**Figura 4.28.** Estructura cristalina del AIPO-SAO sintetizado (izquierda) y del AIPO-SAO cal (derecha).

Mediante modelado teórico, se calcularon las entalpías asociadas a las posibles posiciones de los átomos de flúor dentro de la estructura tipo SAO (*Tabla 4.12.*), obteniendo que la posición número 8 de los iones  $F^-$  es la energéticamente más favorecida (**Figura 4.29.**).

Tabla 4.12. Cálculo de las entalpías totales asociadas a la variación de las posiciones de los iones F- en la estructura cristalina SAO mediante cálculos DFT

Posición	Entalpía total (Ev)	¿Enlace?	Posición	Entalpía total (Ev)	¿Enlace?
1	-63991.34	NO	5	-64025.94	¿NO?
2	-639990.12	NO	6	-63993.55	¿NO?
3	-63981.39	NO	7	-64029.21	SI
4	-63985.97	NO	8	-64030.01	SI

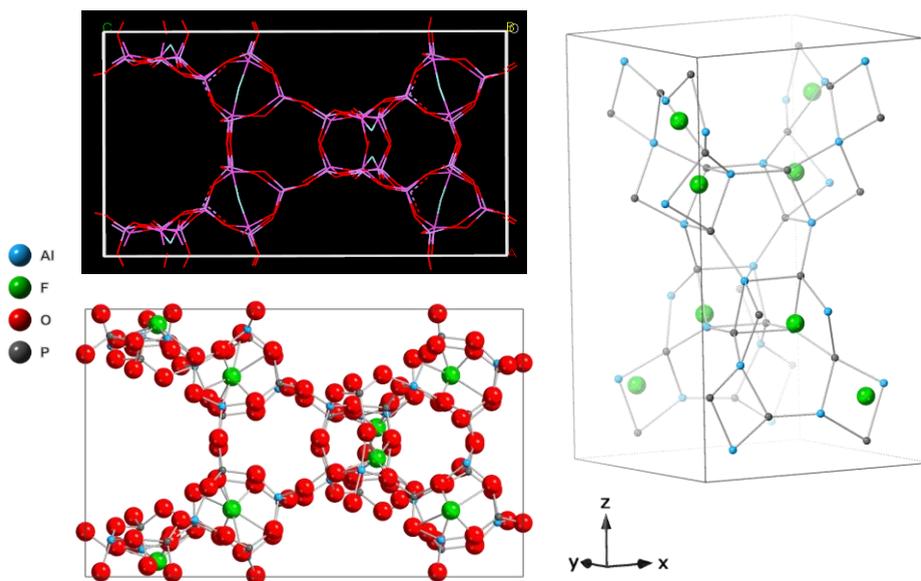


Figura 4.29. Estructura cristalina del AIPO-SAO sintetizado con la posición más favorable energéticamente de los iones fluoruro obtenida mediante calculos DFT.

En cuanto a la disposición del agente director de estructura orgánico, se observa que se encuentra ocluido en el sistema de canales de la estructura. Además, dependiendo de donde se localice la molécula DEBOP tiende a adoptar una conformación diferente.

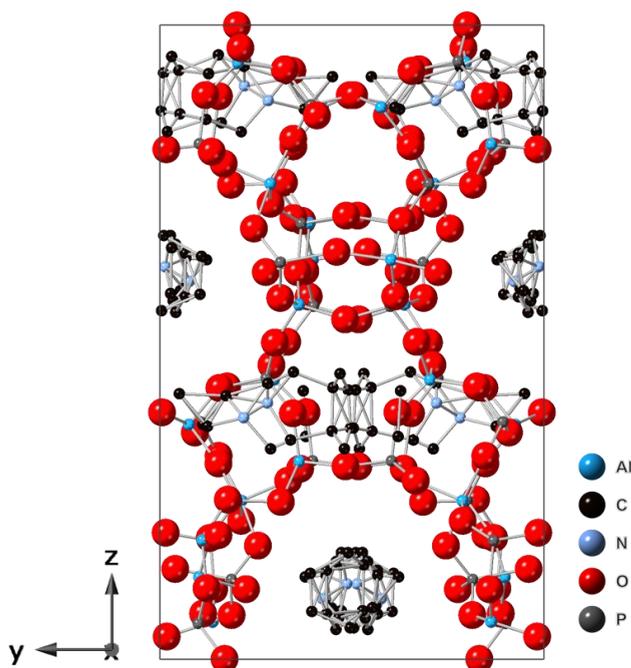


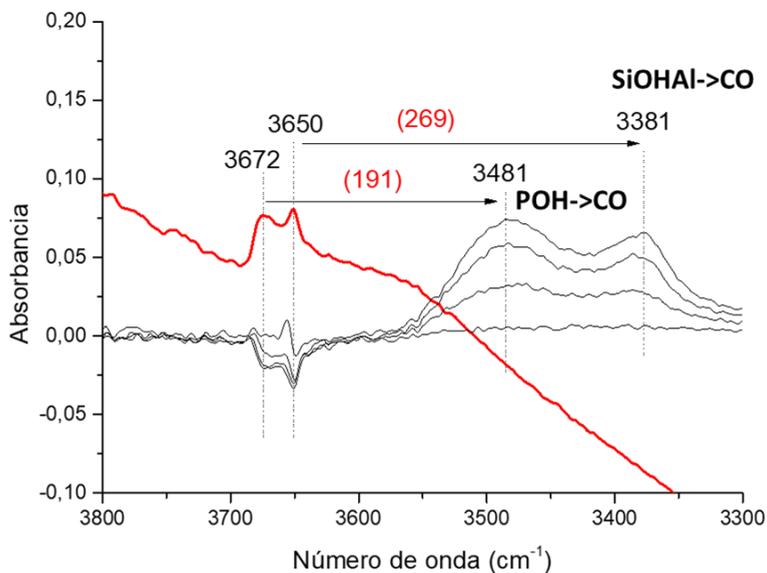
Figura 4.30. Estructura cristalina del AIPO-SAO sintetizado con el agente director de estructura orgánico en el interior de los canales.

#### 4.8. Estudios de acidez en los materiales SAPO-SAO cal y GeAPO-SAO cal

La incorporación de Si y Ge pueden generar propiedades ácidas en el material STA-1, ya que introducen una carga negativa en la red, que en el sólido calcinado es compensado por un H<sup>+</sup>. Por tanto, se estudió la acidez de los aluminofosfatos tipo SAO mediante espectroscopía FTIR utilizando CO como molécula sonda.

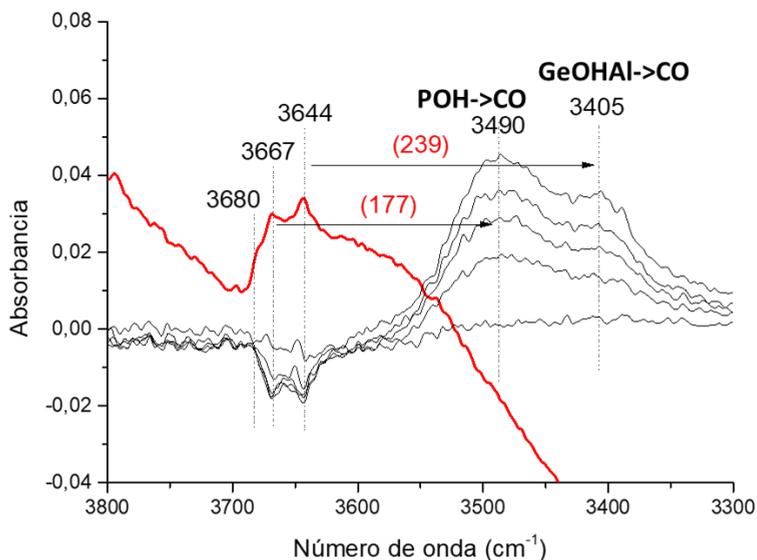
Las muestras calcinadas se activaron a 400 °C y vacío durante dos horas a una presión de  $1.4 \cdot 10^{-6}$  mbar. Tras la activación, se adsorbió CO a -150 °C con el fin de estudiar la interacción de éste con los centros ácidos de los materiales.

En la **Figura 4.31.** se observan bandas de absorción en la región de tensión hidroxilo a 3672 y 3650 cm<sup>-1</sup> asignadas a las especies POH y SiOHAl, respectivamente, para el SAPO-SAO durante el proceso de activación (línea roja). Tras el proceso de adsorción de CO, estas bandas desaparecen, apareciendo unas nuevas bandas más anchas entorno a 3300-3500 cm<sup>-1</sup> (línea negra) debidas a la interacción de los grupos hidroxilo con el CO, generando aductos de tipo OH<sup>+</sup>OC.



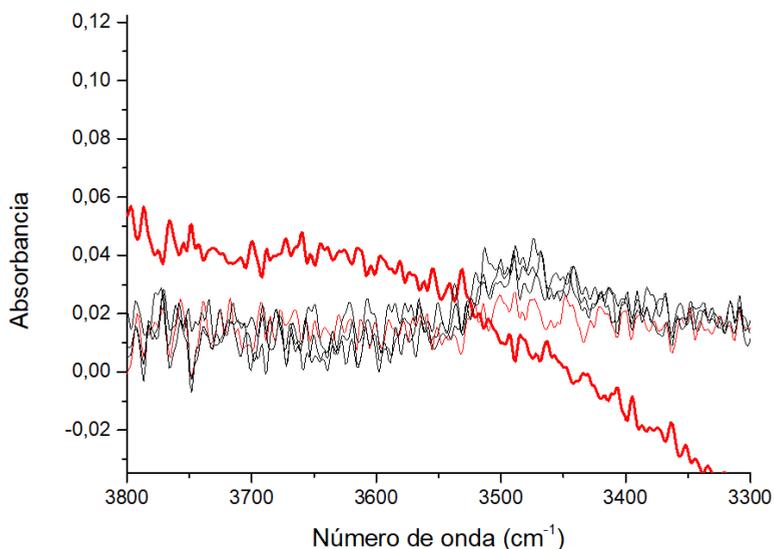
**Figura 4.31. Espectro de IR tras la activación de la muestra (línea roja). Espectro diferencia tras adsorción de CO para el SAPO-SAO (línea negra).**

En la muestra GeAPO-SAO, además de la banda correspondiente a la especie POH ( $3667\text{ cm}^{-1}$ ), se observan bandas asignadas a las especies GeOHAl y AlOH entorno a  $3644$  y  $3680\text{ cm}^{-1}$  respectivamente (**Figura 4.32.**). La banda correspondiente a la especie AlOH es poco intensa y aparece solapada con la banda de las especies GeOHAl.



**Figura 4.32. Espectro de IR tras la activación de la muestra (línea roja). Espectro diferencia tras adsorción de CO para la muestra GeAPO-SAO (línea negra).**

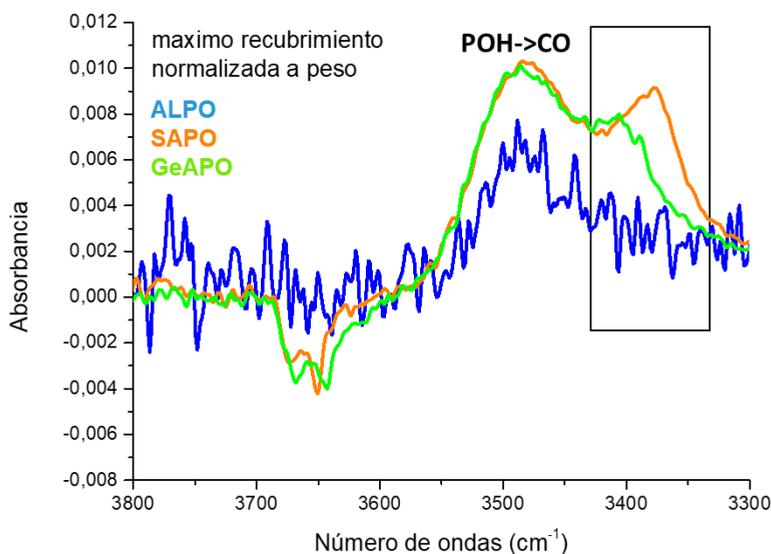
En el caso del AIPO-SAO no es de esperar obtener centros ácidos ya que la red es neutra. Además como se ha estudiado anteriormente mediante RMN, no se observó la presencia de grupos P-OH ni Al-OH. Sin embargo, para hacer un estudio más completo y comparable de todas las muestras, también se realizaron medidas de espectroscopía infrarroja con adsorción de CO como molécula sonda. Los resultados del espectro diferencia tras la adsorción de monóxido de carbono para la muestra AIPO-SAO se presentan en la **Figura 4.33.**, pudiendo observar que no existe una clara evidencia de bandas correspondiente a grupos P-OH ni Al-OH.



**Figura 4.33. Espectro de IR tras la activación de la muestra (línea roja). Espectro de diferencia tras adsorción de CO para la muestra AIPO-SAO (línea negra).**

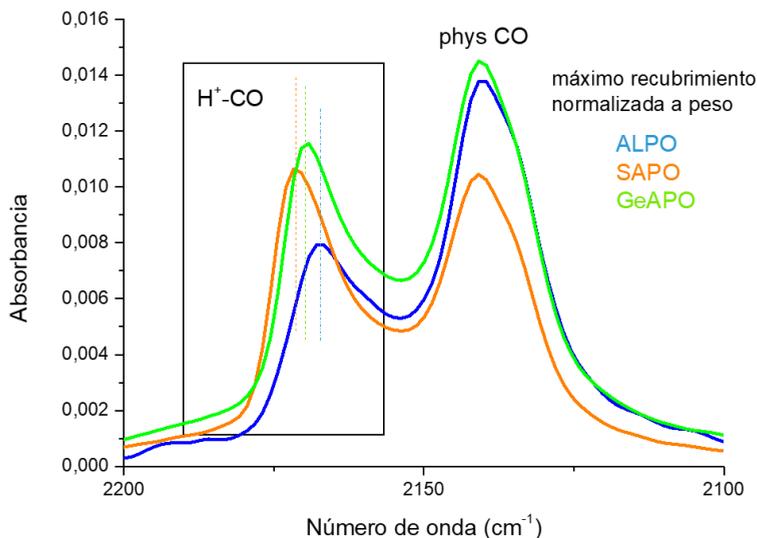
Los materiales SAPO-SAO y GeAPO-SAO estudiados únicamente presentan acidez tipo Brønsted debida a los grupos hidroxilos que interaccionan con el carbono del CO formando aductos tipo  $\text{OH}\cdots\text{CO}$ . Los centros ácidos tipo Brønsted han sido estudiados tanto en la región de tensión OH como en la región de tensión CO.

Si se comparan los espectros anteriores en la región de tensión OH, observando el desplazamiento de la frecuencia de vibración del monóxido de carbono respecto a la molécula libre (banda entorno a  $3350\text{ cm}^{-1}$ ), y considerando que a mayores desplazamientos de número de onda, la acidez de los materiales será mayor. El orden de acidez de los materiales tipo SAO sintetizados en este trabajo sería el siguiente: SAPO-SAO > GeAPO-SAO > AIPO-SAO (**Figura 4.34.**).



**Figura 4.34. Comparativa de los espectros diferencia tras adsorción de CO en la región OH de los diferentes materiales sintetizados.**

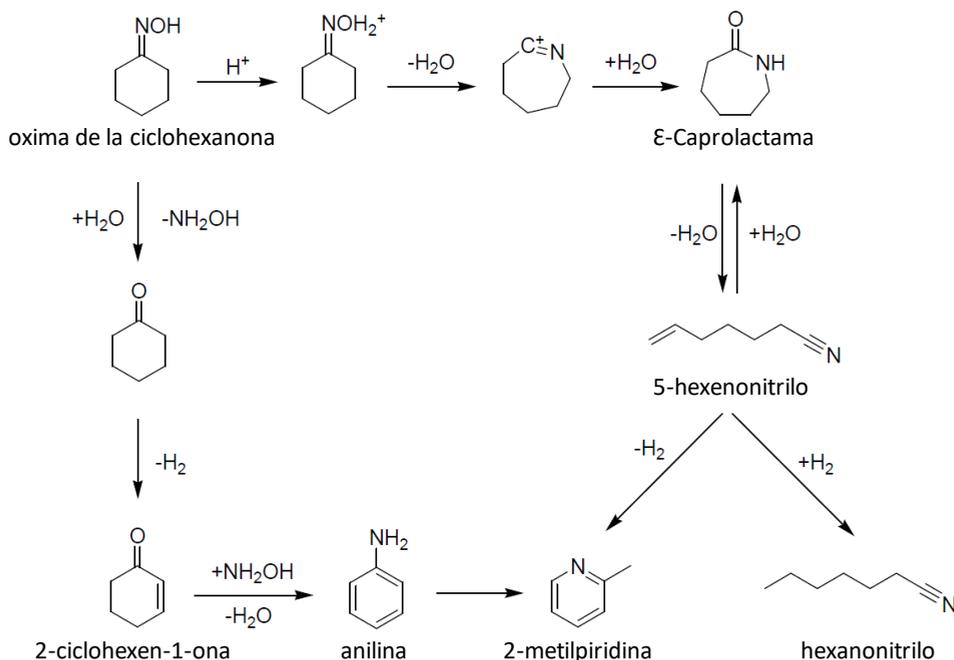
De forma similar, se pueden comparar los espectros de IR en la región de tensión del CO alrededor de 2100 – 2200 cm<sup>-1</sup>, estudiando como se modifica la banda a aproximadamente 2175 cm<sup>-1</sup> asignada a la interacción H<sup>+</sup>-CO. Así, los espectros IR de CO adsorbidos en los materiales con mayor fortaleza ácida mostrarán mayores valores de desplazamiento del número de onda de esta banda. De este modo, los resultados que se muestran en la **Figura 4.35.**, confirman el orden de acidez propuesto anteriormente para los materiales: SAPO-SAO > GeAPO-SAO > AIPO-SAO.



**Figura 4.35.** Comparativa de espectros diferencia tras adsorción de CO en la región del CO de los diferentes materiales sintetizados.

#### 4.9. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales SAO en la reacción de Beckmann

La transposición de Beckmann de la cetona de la ciclohexanona es una reacción relevante en el proceso de producción industrial de  $\epsilon$ -caprolactama (**Figura 4.36.**), que es el precursor en la fabricación de Nylon-6, obtenido a partir de la oxima de la ciclohexanona [25–30]. Esta reacción se lleva a cabo industrialmente empleando ácidos tales como ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido pentacloruro de fósforo ( $PCl_5$ ) o diclorosulfito ( $SOCl_2$ ) como catalizadores [31].



**Figura 4.36. Esquema de la reacción de transposición de Beckman de la oxima de la ciclohexanona a ε-caprolactama con sus principales productos secundarios.**

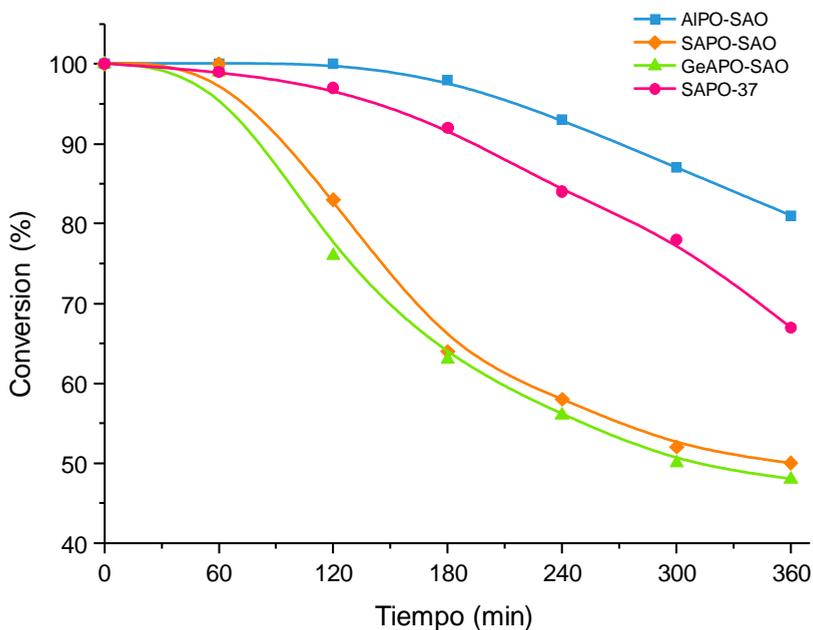
Recientemente, se ha descrito en la literatura, el empleo de materiales tipo silicoaluminofosfatos de acidez moderada y volumen de poro grande como potenciales catalizadores para la reacción de transposición de Beckmann tanto en fase líquida como vapor [32–35].

Por tanto, teniendo en cuenta los resultados de caracterización obtenidos para los materiales con estructura tipo SAO, se decidió evaluar sus propiedades catalíticas en la reacción de transposición de Beckmann en fase gas. Los resultados obtenidos se compararon con una muestra SAPO-37 con estructura tipo faujasita (FAU), que presenta características estructurales muy similares a la de los materiales tipo SAO estudiados.

El material SAPO-37 se sintetizó de acuerdo al procedimiento descrito en el **Capítulo 3., Apartado 3.2.2.2.** empleando como agentes directores de estructura orgánicos hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) e hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH).

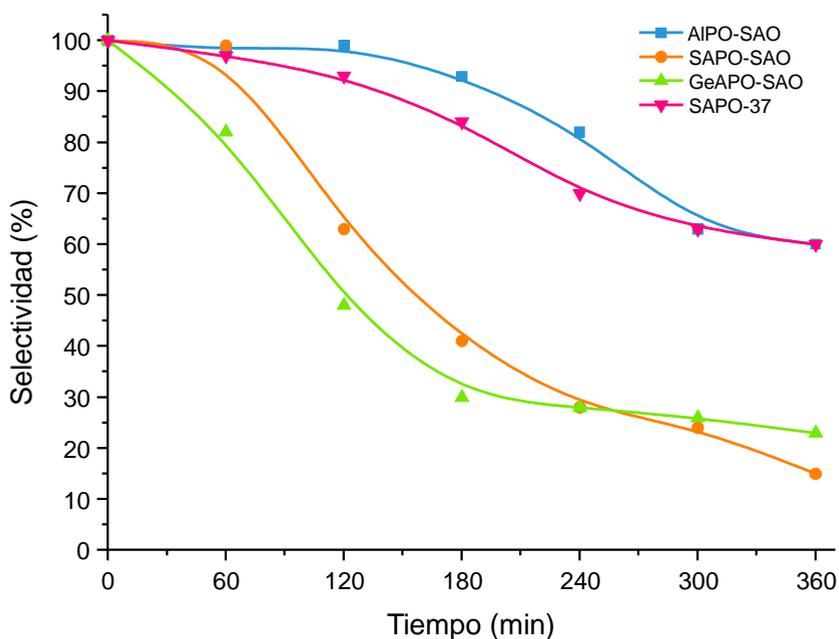
En el **Capítulo 3., Apartado 3.4.1.,** se han descrito las condiciones de reacción para la reacción de transposición de Beckmann de la oxima de la ciclohexanona a  $\epsilon$ -caprolactama. Debido a la baja estabilidad térmica descrita para el material SAPO-37 (FAU) [36,37], y con el fin de obtener datos comparables para todos los catalizadores, la calcinación de todas las muestras se realizó *in situ* en el reactor, como paso previo a la reacción.

En la **Figura 4.37.** se muestran los resultados catalíticos obtenidos para la conversión de la oxima de la ciclohexanona a  $\epsilon$ -caprolactama frente al tiempo para las muestras AIPO-SAO, SAPO-SAO y GeAPO-SAO comparándolos con los resultados obtenidos para el catalizador SAPO-37. Se observa que los catalizadores AIPO-SAO y SAPO-37 presentan un comportamiento muy similar en las condiciones de reacción empleadas, con un incremento notable en la conversión de oxima respecto al SAPO-SAO y GeAPO-SAO. La desactivación de los catalizadores AIPO-SAO y SAPO-37 ocurre de manera gradual, comenzando a partir de las 3 horas de reacción. Por el contrario, los materiales SAPO-SAO y GeAPO-SAO se desactivan de manera significativa a partir de la primera hora de reacción.



**Figura 4.37. Conversión a  $\epsilon$ -caprolactama frente al tiempo de los catalizadores estudiados (condiciones de reacción:  $T^a = 325\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{WHSV} = 0.79\text{ h}^{-1}$ ).**

Por otro lado, la **Figura 4.38.** muestra que la selectividad a  $\epsilon$ -caprolactama, también es mayor cuando se utilizan el SAPO-37 y el AIPO-SAO como catalizadores que con el resto de materiales. Además, a partir de la primera hora de reacción para los catalizadores SAPO-SAO y GeAPO-SAO se observa la aparición de productos secundarios tales como la ciclohexanona, la 2-ciclohexen-1-ona, el 5-hexenonitrilo y la anilina.

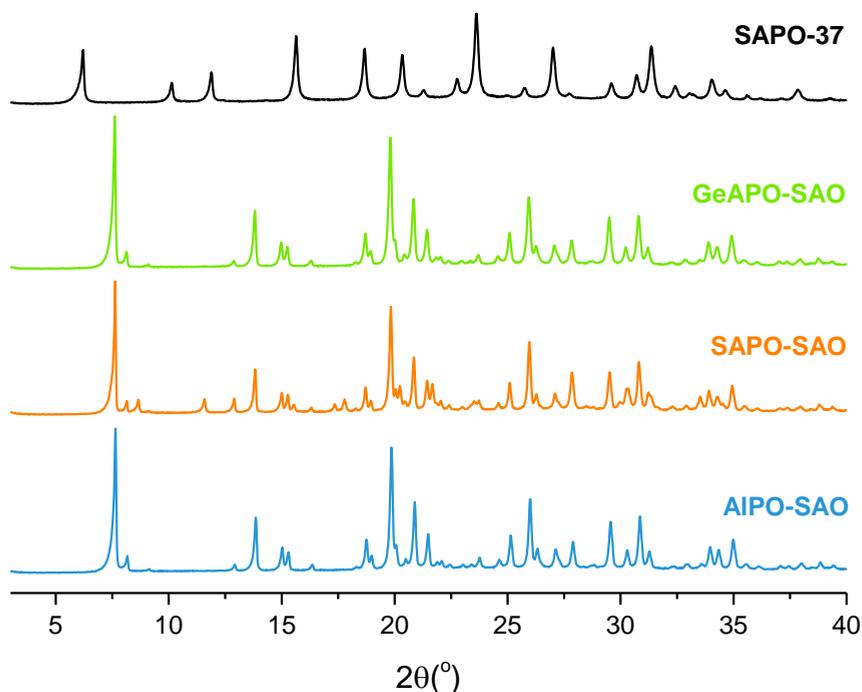


**Figura 4.38. Selectividad a  $\epsilon$ -caprolactama frente al tiempo de los catalizadores estudiados (condiciones de reacción:  $T^a = 325\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{WHSV} = 0.79\text{ h}^{-1}$ ).**

Los resultados catalíticos obtenidos para los materiales SAPO y GeAPO con topología tipo SAO se pueden explicar atendiendo a su mayor acidez respecto del AIPO puro. Esta mayor acidez puede contribuir a la mayor desactivación de los catalizadores al promover la acumulación de subproductos de reacción (productos de condensación de alto peso molecular) en los sitios Brønsted del interior de los microporos, ya que los catalizadores más ácidos tienden a retener y readsorber la lactama. Además, a partir de estos resultados, se puede concluir que el AIPO-SAO es un buen catalizador para la reacción de transposición de Beckmann de la oxima de la ciclohexanona a  $\epsilon$ -caprolactama, debido a la baja acidez de sus centros ácidos. Además el catalizador AIPO-SAO presenta la ventaja de su alta relativa estabilidad térmica, que permite llevar a

cabo la reacción de transposición de Beckmann tras su calcinación y exposición al aire. Mientras que el catalizador SAPO-37 se amorfiza al poner en contacto el material calcinado con la humedad ambiental.

A fin de comprobar si se mantiene la estructura de los distintos materiales después del ensayo catalítico, se caracterizaron mediante difracción de rayos X. En la **Figura 4.39**, se observa que todos los catalizadores mantienen su estructura intacta tras la reacción química, haciendo posible sucesivos ciclos de reacción tras la regeneración de los materiales.



**Figura 4.39.** Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores tras el primer ciclo de la reacción de Beckmann.

Se propone que, la presencia de materia orgánica ocluida en el interior del catalizador SAPO-37 previene su amorfización al evitar la adsorción de agua ambiental.

Esta hipótesis se soporta en el contenido de materia orgánica del interior de los poros, que se determinó mediante análisis elemental y análisis termogravimétrico (*Tabla 4.13.*).

*Tabla 4.13. Análisis elemental y termogravimétrico de los materiales tras la reacción*

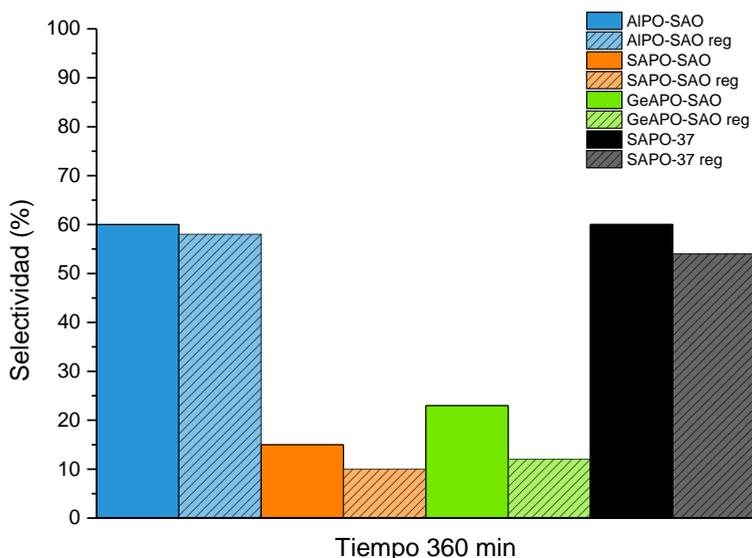
<b>Muestras</b>	<b>C (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>C/N</b>	<b>Pérdida de peso (%)</b>
<b>AIPO-SAO</b>	13.78	1.48	2.20	10.85	23.49
<b>SAPO-SAO</b>	12.82	1.54	2.22	9.72	20.74
<b>GeAPO-SAO</b>	13.80	1.59	2.09	10.10	22.59
<b>SAPO-37</b>	16.62	1.87	2.44	10.40	22.94

Los resultados de análisis elemental y termogravimétricos expuestos en la tabla anterior, muestran aproximadamente el mismo contenido orgánico para todos los catalizadores que el observado en los materiales antes de su calcinación.

De los resultados de caracterización de los catalizadores tras la reacción química se puede concluir que todos los materiales son estables durante la reacción de transposición de Beckmann y que pueden ser usados en sucesivos

ciclos de reacción tras su regeneración según las condiciones descritas en el **Capítulo 3., Apartado 3.4.1.**

En la **Figura 4.40.** se representan mediante diagramas de barras los valores de selectividad para cada uno de los materiales frescos y tras un segundo ciclo de regeneración al final de la reacción catalítica (tiempo 360 min).



**Figura 4.40. Selectividad a  $\epsilon$ -caprolactama para cada uno de los catalizadores frescos y regenerados al final de la reacción.**

De los resultados obtenidos se concluye que tanto el AIPO-SAO como el SAPO-37 pueden ser regenerados sin apenas perder selectividad durante la reacción química, siendo, por tanto, ambos materiales adecuados para su empleo como catalizadores para la reacción de transposición de Beckmann.

## 4.10. Conclusiones

A partir de los resultados presentados en este capítulo se puede concluir:

- El agente director de estructura orgánico, DEBOP, es capaz de dirigir la síntesis hacia materiales microporosos con estructura zeolítica tipo SAO.
- Se ha logrado la síntesis del primer aluminofosfato puro con estructura tipo SAO (AIPO-SAO) estable tras la eliminación del ADEO por calcinación.
- Se ha conseguido incorporar por primera vez silicio y germanio en la estructura cristalina del material STA-1, obteniendo el SAPO-SAO y el GeAPO-SAO, también estables a la calcinación. Además, cabe destacar que es la primera vez que se sintetiza un germanoaluminofosfato tridimensional con estructura de poro grande.
- Se ha llevado a cabo la caracterización exhaustiva del AIPO-SAO combinando estudios de RMN, DRX y cálculos DFT, la cual ha permitido localizar el orgánico en el interior de los poros y cavidades de la estructura y la posición preferente para los átomos de flúor.
- Se han estudiado las propiedades texturales de los materiales SAO sintetizados mediante isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> determinando sus propiedades ácidas mediante estudios de espectroscopía IR con adsorción de CO.

- Se ha evaluado la actividad catalítica de los materiales tipo SAO en la reacción de transposición de Beckmann, comparando los resultados obtenidos con el silicoaluminofosfato SAPO-37 (estructura FAU).
- Los resultados catalíticos muestran que el AIPO-SAO es un catalizador adecuado para catalizar la reacción de Beckmann, debido a la baja acidez de sus centros ácidos y a su alta estabilidad térmica, permitiendo llevar a cabo la reacción de manera in situ o tras su calcinación y exposición al aire.
- El material AIPO-SAO puede ser regenerado sin pérdida de actividad catalítica en un segundo ciclo de reacción, mostrando además que se mantiene su selectividad a  $\epsilon$ -caprolactama.

## 4.11. Referencias

- [1] W. Fan, R. Li, T. Dou, T. Tatsumi, B.M. Weckhuysen, Solvent effects in the synthesis of CoAPO-5, -11 and -34 molecular sieves, *Microporous Mesoporous Mater.* 84 (2005) 116–126.
- [2] F.C. Sena, B.F. De Souza, N.C. De Almeida, J.S. Cardoso, L.D. Fernandes, Influence of framework composition over SAPO-34 and MeAPSO-34 acidity, *Appl. Catal. A Gen.* 406 (2011) 59–62.
- [3] L.E. Iton, I. Choi, J.A. Desjardins, V.A. Maroni, Stabilization of Co (III) in aluminophosphate molecular sieve frameworks, *Zeolites.* 9 (1989) 535–538.
- [4] J. Jiang, J. Yu, A. Corma, Extra-large-pore zeolites: bridging the gap between micro and mesoporous structures, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 3120–3145.
- [5] D.B. Akolekar, S. Kaliaguine, Synthesis, characterization, thermal stability, acidity and catalytic properties of large-pore MAPO-46, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 4141–4147.
- [6] Q. Huo, R. Xu, S. Li, Z. Ma, J.M. Thomas, R.H. Jones, A.M. Chippindale, Synthesis and characterization of a novel extra large ring of aluminophosphate JDF-20, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 875–876.
- [7] M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowdert, A molecular sieve with eighteen-membered rings, *Nature.* 331 (1988) 698–699.
- [8] R.M. Dessau, J.L. Schlenker, J.B. Higgins, Framework topology of  $\text{AlPO}_4\text{-8}$ : the first 14-ring molecular sieve, *Zeolites.* 10 (1990) 522–524.
- [9] M.E. Davis, Ordered porous materials for emerging applications, *Nature.* 417 (2002) 813–821.
- [10] M. Moliner, F. Rey, A. Corma, Towards the rational design of efficient organic structure-directing agents for zeolite synthesis, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 13880–13889.

- [11] L. B. M. Ch. Baerlocher, Database of Zeolite Structures, (n.d.). <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=SAO> (accessed May 12, 2021).
- [12] N. Novak Tušar, A. Ristić, A. Meden, V. Kaučič, Large-pore molecular sieve MnAPO-50: Synthesis, single-crystal structure analysis and thermal stability, *Microporous Mesoporous Mater.* 37 (2000) 303–311.
- [13] M.J. Franco, J. Pérez-Pariente, A. Mifsud, T. Blasco, J. Sanz, Crystallization kinetics of SAPO-37, *Zeolites.* 12 (1992) 386–394.
- [14] G.W. Noble, P.A. Wright, P. Lightfoot, R.E. Morris, K.J. Hudson, Å. Kvik, H. Graafsma, Microporous Magnesium Aluminophosphate STA-1: Synthesis with a Rationally Designed Template and Structure Elucidation by Microcrystal Diffraction, *Angew. Chemie (International Ed. English).* 36 (1997) 81–83.
- [15] G.W. Noble, P.A. Wright, Å. Kvik, The templated synthesis and structure determination by synchrotron microcrystal diffraction of the novel small pore magnesium aluminophosphate STA-2, *J. Chem. Soc. - Dalt. Trans.* (1997).
- [16] A.B. Pinar, L. Gómez-Hortigüela, L.B. McCusker, J. Pérez-Pariente, Synthesis of Zn-containing microporous aluminophosphate with the STA-1 structure, *Dalt. Trans.* 40 (2011) 8125–8131.
- [17] M.A. Estermann, L.B. McCusker, C. Baerlocher, Ab initio structure determination from severely overlapping powder diffraction data, *J. Appl. Crystallogr.* 25 (1992) 539–543.
- [18] D.E. Akporiaye, H. Fjellvag, E.N. Halvorsen, J. Hustveit, A. Karlsson, K.P. Lillerud, The synthesis and structure solution of UiO-7, a new molecular sieve, *Chem. Commun.* (1996) 601–602.
- [19] Meriaudeau, P., Tuan, V.A., Hung, L.N. and Szabo, G., Synthesis, characterization, and catalytic properties of a novel Germano-aluminophosphate molecular sieve with AEL structure: GeAPO-11, *Zeolites,* 19. 449-451 (1997).

- [20] S.E. Ashbrook, D.M. Dawson, Z. Gan, J.E. Hooper, I. Hung, L.E. MacFarlane, D. McKay, L.K. McLeod, R.I. Walton, Application of NMR Crystallography to Highly Disordered Templated Materials: Extensive Local Structural Disorder in the Gallophosphate GaPO-34A, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 11616–11626.
- [21] D.M. Dawson, J.M. Griffin, V.R. Seymour, P.S. Wheatley, M. Amri, T. Kurkiewicz, N. Guillou, S. Wimperis, R.I. Walton, S.E. Ashbrook, A multinuclear NMR study of six forms of AlPO-34: Structure and motional broadening, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 1781–1793.
- [22] C. Martineau, B. Bouchevreau, Z. Tian, S.J. Lohmeier, P. Behrens, F. Taulelle, Beyond the limits of X-ray powder diffraction: Description of the nonperiodic subnetworks in aluminophosphate-cloverite by NMR crystallography, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4799–4809.
- [23] C. Martineau, C. Mellot-Draznieks, F. Taulelle, NMR crystallography of AlPO4-CJ2: From the topological network to the local (OH)/F distribution, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 18078–18087.
- [24] R.F. Moran, D.M. Dawson, S.E. Ashbrook, Exploiting NMR spectroscopy for the study of disorder in solids, *Int. Rev. Phys. Chem.* 36 (2017) 39–115.
- [25] A. Corma, H. Garcia, J. Primo, E. Sastre, Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime on zeolites, *Zeolites.* 11 (1991) 593–597.
- [26] M. Linares, C. Vargas, A. García, C. Ochoa-Hernández, J. Čejka, R.A. García-Muñoz, D.P. Serrano, Effect of hierarchical porosity in Beta zeolites on the Beckmann rearrangement of oximes, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 181–190.
- [27] H. Sato, Acidity control and catalysis of pentasil zeolites, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 39 (1997) 395–424.
- [28] M.A. Cambor, A. Corma, H. García, V. Semmer-Herlédan, S. Valencia, Active sites for the liquid-phase beckmann rearrangement of cyclohexanone, acetophenone and cyclododecanone oximes, catalyzed by beta zeolites, *J. Catal.* 177 (1998) 267–272.

- [29] J. Röseler, G. Heitmann, W.F. Hölderich, Vapour-phase Beckmann rearrangement using B-MFI zeolites, *Appl. Catal. A Gen.* 144 (1996) 319–333.
- [30] P.S. Singh, R. Bandyopadhyay, S.G. Hegde, B.S. Rao, Vapour phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over SAPO-11 molecular sieve, *Appl. Catal. A Gen.* 136 (1996) 249–263.
- [31] K. Kaur, S. Srivastava, Beckmann rearrangement catalysis: A review of recent advances, *New J. Chem.* 44 (2020) 18530–18572.
- [32] A.B. Levy, R. Raja, M.E. Potter, Gas and liquid phase catalytic Beckmann rearrangement of oximes to produce lactams, *US Pat.* 9,221,762 B2. (2015).
- [33] S. Chapman, M. Carravetta, I. Miletto, C.M. Doherty, H. Dixon, J.D. Taylor, E. Gianotti, J. Yu, R. Raja, Probing the Design Rationale of a High-Performing Faujasitic Zeotype Engineered to have Hierarchical Porosity and Moderated Acidity, *Angew. Chemie.* 132 (2020) 19729–19737.
- [34] M.E. Potter, A.J. O'Malley, S. Chapman, J. Kezina, S.H. Newland, I.P. Silverwood, S. Mukhopadhyay, M. Carravetta, T.M. Mezza, S.F. Parker, C.R.A. Catlow, R. Raja, Understanding the Role of Molecular Diffusion and Catalytic Selectivity in Liquid-Phase Beckmann Rearrangement, *ACS Catal.* 7 (2017) 2926–2934.
- [35] S.H. Newland, W. Sinkler, T. Mezza, S.R. Bare, M. Carravetta, I.M. Haies, A. Levy, S. Keenan, R. Raja, Expanding beyond the Micropore: Active-Site Engineering in Hierarchical Architectures for Beckmann Rearrangement, *ACS Catal.* 5 (2015) 6587–6593.
- [36] G.N. Kalantzopoulos, F. Lundvall, K. Thorshaug, A. Lind, P. Vajeeston, I. Dovgaliuk, B. Arstad, D.S. Wragg, H. Fjellvåg, Factors Determining Microporous Material Stability in Water: The Curious Case of SAPO-37, *Chem. Mater.* 32 (2020) 1495–1505.

- [37] G.N. Kalantzopoulos, F. Lundvall, A. Lind, B. Arstad, D. Chernyshov, H. Fjellvåg, D.S. Wragg, SAPO-37 microporous catalysts: revealing the structural transformations during template removal, *Catal. Struct. React.* 3 (2017) 79–88.



# Capítulo 5

---

EMPLEO DE MEZCLAS  
ORGÁNICAS EN LA  
SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE  
LA FAMILIA ABC-6



## 5.1. Introducción

La síntesis de materiales zeolíticos empleando una mezcla de especies orgánicas es conocida como síntesis mediante *co-template*, y se describió por primera vez en 1980 [1,2] con los primeros trabajos publicados por investigadores de Mobil para la obtención de las zeolitas ZSM-39 (MTN) y ZSM-48 (MRE) a partir de una mezcla de tetrametilamonio (TMA) y propilamina.

El empleo de combinaciones de moléculas orgánicas como ADEOs trata de minimizar la cantidad de especies orgánicas de elevado coste necesarias para la cristalización de una determinada estructura zeolítica [3]. En este sentido, Zones y Hwang propusieron utilizar una pequeña cantidad de la especie orgánica capaz de dirigir selectivamente la cristalización de una determinada estructura, diluida en una cantidad mayor de otra especie orgánica de menor tamaño y menos específica que sea capaz de llenar los poros del material y proporcionar la basicidad necesaria al gel de síntesis [4]. A este método de síntesis se le denomina síntesis mediante *co-template*.

En la síntesis mediante *co-template* es preciso encontrar la proporción adecuada entre ambas especies orgánicas para que dirijan la cristalización hacia una única estructura zeolítica, en lugar de las que se obtendrían con cada especie por separado. Sin embargo, el empleo de dos especies orgánicas no implica necesariamente que la estructura zeolítica cristalice incorporando ambas moléculas orgánicas [5].

Uno de los primeros silicoaluminofosfatos sintetizados mediante la mezcla de cationes orgánicos como agentes directores de estructura fue el SAPO-37 (FAU), empleando hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) e hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH), donde el catión TMA se aloja en las

pequeñas cavidades tipo sodalita, mientras que el TPAOH de mayor volumen, ocupa las supercavidades [6]. Pero esta estructura sólo cristaliza en un rango muy estrecho de relaciones TPAOH/TMAOH siendo posible obtener otras estructuras distintas fuera de ese rango como son SAPO-20 (formado únicamente por cavidades SOD) y el SAPO-5 (estructura AFI de poro grande y sin cavidades).

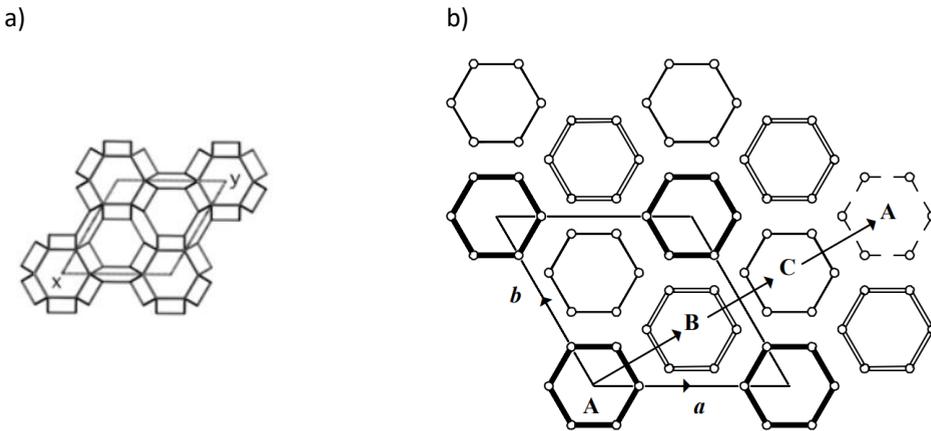
El uso de mezclas de especies orgánicas en la síntesis tanto de zeolitas como de aluminofosfatos ha demostrado que ciertos agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) son capaces de modelar determinadas cavidades específicas durante el proceso de cristalización zeolítico [7–9].

Una de las principales características de los materiales de la familia ABC-6 es que presentan más de un tipo de cavidades, por lo que resultan de interés en el estudio de la síntesis mediante mezcla de especies orgánicas [10–12], ya que cada una de estas cavidades puede contener diferentes tipos de agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs), cationes de compensación o moléculas de agua, que se pueden intercambiar o eliminar, proporcionando distintos espacios vacíos adecuados para la adsorción, difusión y reacción de distintas especies huésped [13–16].

En este capítulo de la tesis doctoral se describe la síntesis y caracterización de materiales pertenecientes a la familia ABC-6 preparados mediante síntesis de *co-template* a partir de dos nuevas familias de agentes directores de estructura orgánicos.

## 5.2. Descripción de familias ABC-6

Hasta la fecha, se han descubierto más de 28 topologías pertenecientes a la familia ABC-6. Las estructuras de todas las zeolitas de esta familia se pueden describir a partir de capas paralelas de anillos de 6 miembros, cuyos vértices son tetraedros  $TO_4$  que comparten esquinas, apilados a lo largo del eje  $c$  formando celdas unitarias de simetría hexagonal (**Figura 5.1. a.**). Las capas paralelas de anillos de 6 miembros, se pueden apilar de tres formas diferentes, según estén centradas en los ejes; de manera que la capa A será la  $(0, 0, z)$ , la capa B la  $(1/3, 2/3, z)$  y la capa C será la  $(2/3, 1/3, z)$  (**Figura 5.1. b.**) [17].



**Figura 5.1. (a) Proyección de las estructuras en el plano [001]. (b) Proyección de una secuencia de apilamiento ABC de tres capas.**

La característica más importante de los sistemas ABC-6, es que el apilamiento de anillos de 6 miembros da lugar a diferentes tipos de cavidades poliédricas de dimensiones moleculares bien definidas (**Figura 5.2.**) conectadas entre sí a través de canales formando sistemas porosos tridimensionales.

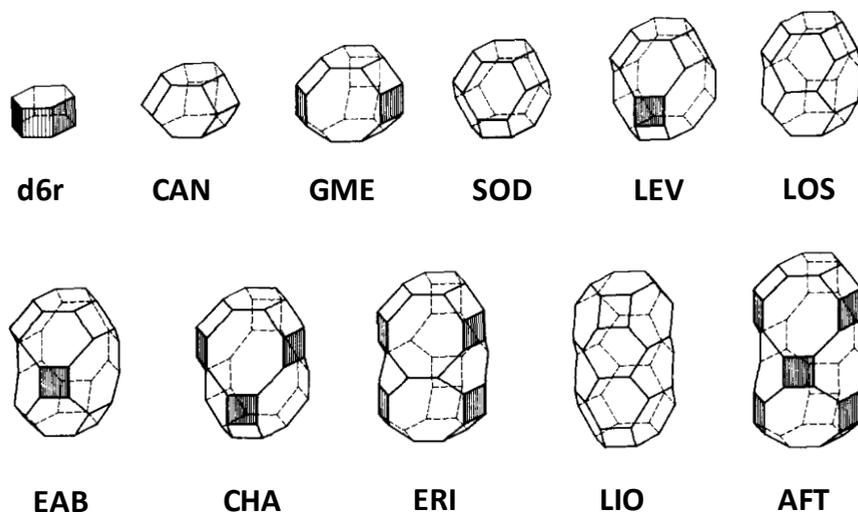


Figura 5.2. Principales unidades de construcción de familias ABC-6.

De entre las distintas cavidades observadas en los materiales zeolíticos pertenecientes a esta familia, en este capítulo se describen la síntesis de materiales con estructura erionita (ERI) y chabacita (CHA) (Figura 5.3.).

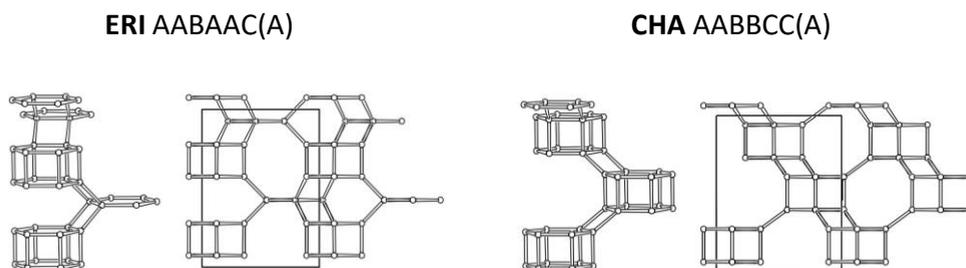


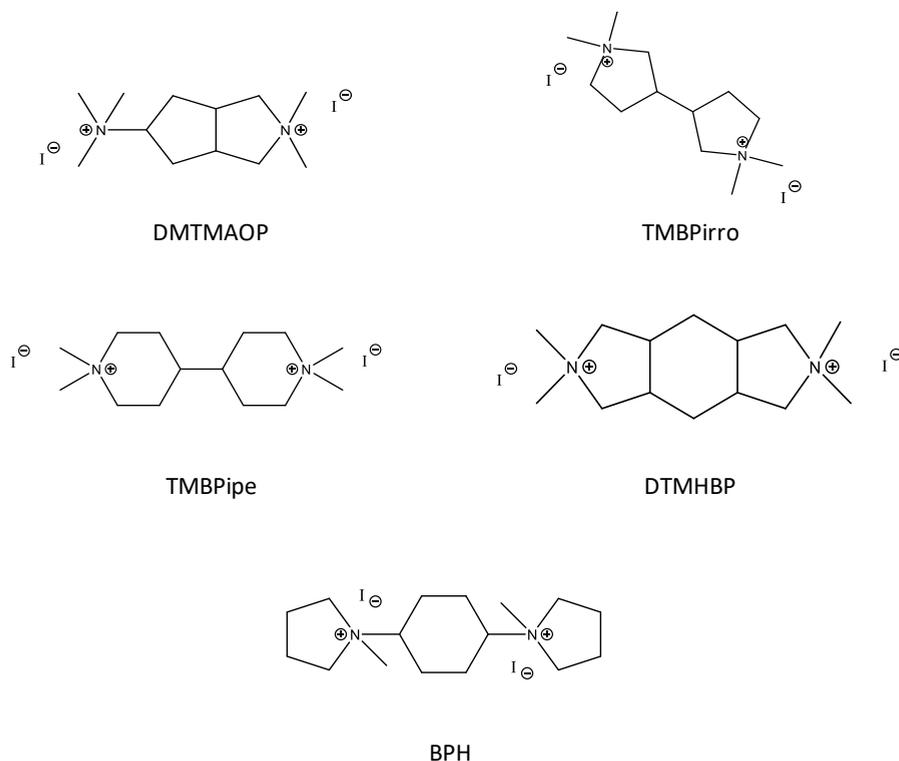
Figura 5.3. Imagen en perspectiva (izquierda) y proyección paralela de la celda unidad a lo largo del eje [010] de la estructura erionita (ERI) y chabacita (CHA).

### 5.3. Síntesis de silicoaluminofosfatos con estructura ERI

Las condiciones de síntesis inicialmente descritas en la literatura para la preparación del aluminofosfato tipo erionita (AIPO-17) y sus isomorfos utilizan como ADEOs pequeñas aminas cíclicas; como piperidina [18], quinuclidina [19] o ciclohexilamina [20,21]. Sin embargo, años más tarde, Gao y colaboradores sintetizaron AIPO-17 en un medio de síntesis no acuoso en presencia de metilamina como agente director de estructura, obteniendo cristales con forma de prisma hexagonal alargados [22]. Debido a la morfología de los cristales, y dado que dos moléculas de ADEO se situaban en cada una de las cavidades elipsoidales de la estructura; se propuso la posibilidad de remplazar dos moléculas de amina por una sola molécula doblemente protonada con una distancia entre ambos nitrógenos (N-N) cercana a 7 Å [23,24].

Basándose en estos trabajos en los que se emplean dicaciones orgánicas para la síntesis de materiales con estructura tipo erionita, en este capítulo, se propone la síntesis del silicoaluminofosfato SAPO-17 mediante síntesis de *co-template*, utilizando una sal de amonio dicatiónica como ADEO y una molécula de menor tamaño capaz de rellenar los poros del material y de ajustar el pH del gel de síntesis.

Las sales de amonio doblemente protonadas utilizadas como agentes directores de estructura para alojarse en la cavidad ERI fueron diseñadas variando el número de átomos de carbono por los que se encuentran separados ambos nitrógenos y la flexibilidad de los cationes orgánicos (**Figura 5.4.**). Las rutas sintéticas llevadas a cabo para la obtención de cada una de las moléculas orgánicas utilizadas como ADEO, se encuentran descritas en el **Capítulo 3, Apartados 3.1.2 – 3.1.6.**



**Figura 5.4. Moléculas orgánicas utilizadas como ADEO en la síntesis de materiales con estructura ERI.**

Los silicoaluminofosfatos SAPO-17 preparados en este apartado de la tesis doctoral han sido sintetizados según el procedimiento descrito en el **Capítulo 3, Apartado 3.2.2.3.** En la *Tabla 5.1.* se muestran las condiciones de síntesis optimizadas en las que los distintos materiales estudiados cristalizan como fases puras. Todas las muestras fueron sintetizadas utilizando como segunda molécula orgánica, hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) o trimetilamina (TrMA), pero tan sólo el molécula orgánica DMTMAOP permitió obtener ERI con ambas especies.

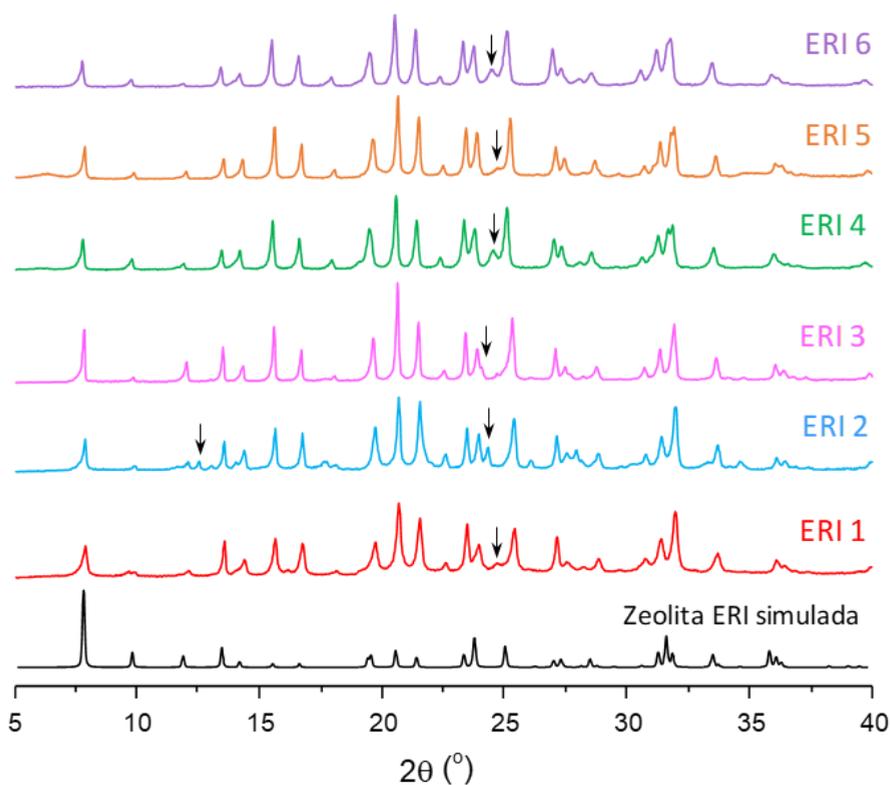
Tabla 5.1. Condiciones de síntesis de los silicoaluminofosfatos SAPO-17 sintetizados

Muestra	Composición del Gel de síntesis	T <sup>a</sup> (°C)	T (horas)
ERI 1	0.2 SiO <sub>2</sub> : 0.8 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : 1Al(OH) <sub>3</sub> : 0.108DMTMAOP:0.2TEAOH: 40H <sub>2</sub> O	190	24
ERI 2	0.2 SiO <sub>2</sub> : 0.8 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : 1Al(OH) <sub>3</sub> : 0.108 DMTMAOP:0.2TrMA: 40H <sub>2</sub> O	190	24
ERI 3	0.2 SiO <sub>2</sub> : 0.8 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : 1Al(OH) <sub>3</sub> : 0.108 TMBPirro: 0.2 TrMA: 40H <sub>2</sub> O	190	24
ERI 4	0.2SiO <sub>2</sub> :0.8 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : 1Al(OH) <sub>3</sub> : 0.108 TMBPipe : 0.2 TEAOH:40H <sub>2</sub> O	190	24
ERI 5	0.2 SiO <sub>2</sub> : 0.8 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : 1Al(OH) <sub>3</sub> : 0.14 DTMHBP: 0.2 TEAOH: 40H <sub>2</sub> O	190	24
ERI 6	0.2 SiO <sub>2</sub> : 0.8 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : 1Al(OH) <sub>3</sub> : 0.14 BPH: 0.2 TEAOH: 40H <sub>2</sub> O	190	24

Las relaciones molares utilizadas para la preparación de las muestras ERI utilizan aproximadamente el doble de la molécula orgánica comercial frente a la sintética. Es importante tener en cuenta, que todos los geles de síntesis fueron ajustados a pH neutro (pH=7).

### 5.3.1. Caracterización fisicoquímica de los materiales ERI

Los difractogramas de rayos X de polvo de los distintos silicoaluminofosfatos ERI preparados mediante síntesis de *co-template* se comparan con el difractograma simulado para una zeolita con estructura erionita (**Figura 5.5.**). Se observa que todos los materiales sintetizados presentan los picos de difracción característicos de la estructura ERI como fase muy mayoritaria, aunque se observan pequeños picos que pueden ser atribuidos a otras fases distintas, posiblemente fases densas.



**Figura 5.5. Comparativa de los difractogramas de rayos X de los materiales ERI sintetizados con una zeolita ERI simulada. \*(Nota: Las flechas sobre los difractogramas indican la presencia de impurezas).**

La composición química de los diferentes silicoaluminofosfatos sintetizados se determinó mediante ICP-AES (*Tabla 5.2.*).

Tabla 5.2. Análisis químico de los materiales SAPO-17 sintetizados

Muestras	% Al	% P	% Si	P/Al	Si/(Al+P+Si)	(Si+P)/Al
ERI 1	20.69	14.34	3.44	0.60	0.09	0.76
ERI 2	20.83	14.93	3.46	0.62	0.09	0.78
ERI 3	20.16	14.48	3.26	0.63	0.09	0.78
ERI 4	19.01	15.03	3.40	0.69	0.09	0.86
ERI 5	21.45	13.48	3.35	0.55	0.09	0.70
ERI 6	18.81	14.86	3.14	0.69	0.09	0.85

Los resultados indican que el silicio se ha incorporado en todos los materiales. De las relaciones molares P/Al se puede deducir que la incorporación del Si en la red del silicoaluminofosfato probablemente tiene lugar sustituyendo a átomos de fósforo. Además, la relación (Si+P)/Al inferior a 1, indica la presencia de defectos estructurales de tipo POH, AlOH y SiOH, siendo la muestra ERI 5 la que mayor número de defectos presenta.

La incorporación e integridad de ambos agentes directores de estructura orgánicos en los materiales sólidos obtenidos, se estudió comparando los espectros de RMN CP-MAS  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de las muestras sólidas con los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los diferentes ADEOs en disolución (ver **Figura 5.6.** - **Figura 5.11.**).

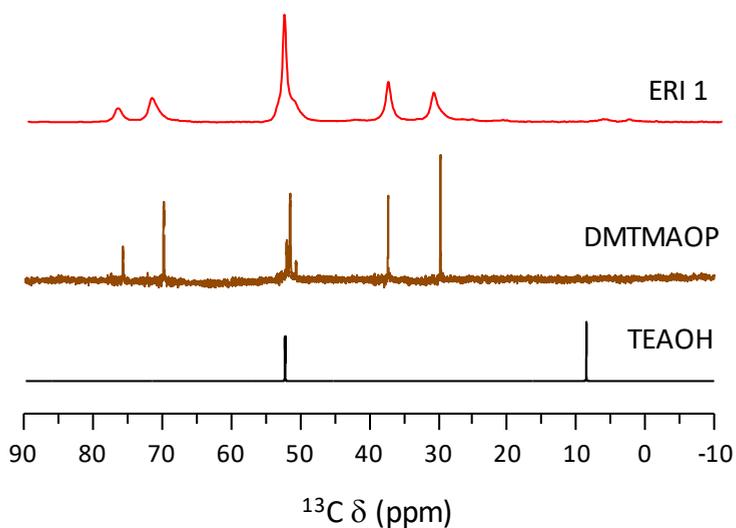


Figura 5.6. Espectro de RMN CP-MAS  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de la muestra ERI 1 comparado con los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de DMTMAOP y TEAOH en disolución.

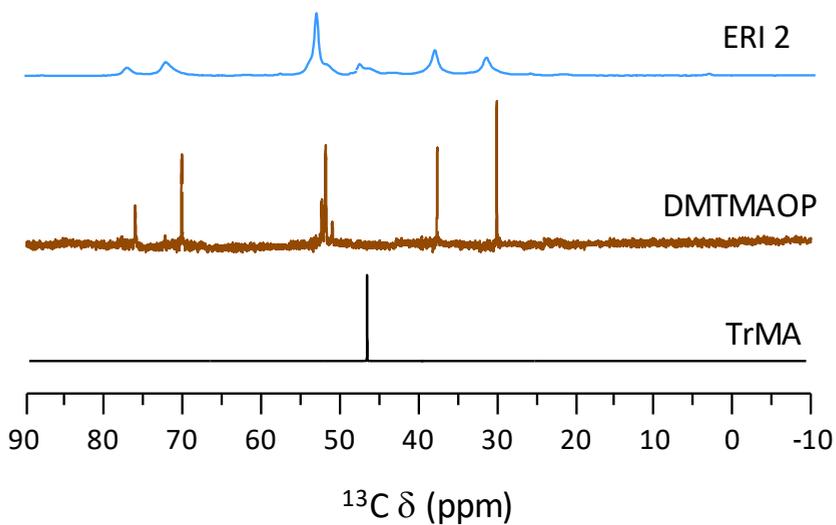


Figura 5.7. Espectro de RMN CP-MAS  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de la muestra ERI 2 comparado con los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de DMTMAOP y TrMA en disolución.

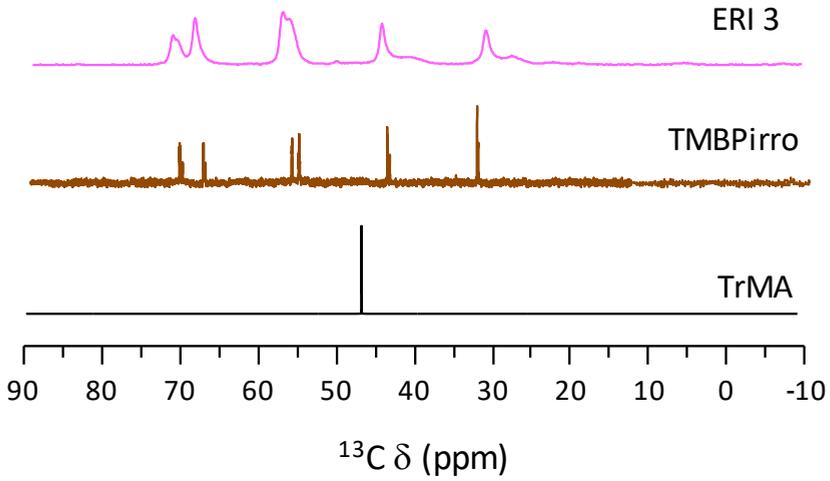


Figura 5.8. Espectro de RMN CP-MAS  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de la muestra ERI 3 comparado con los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de TMBPirro y TrMA en disolución.

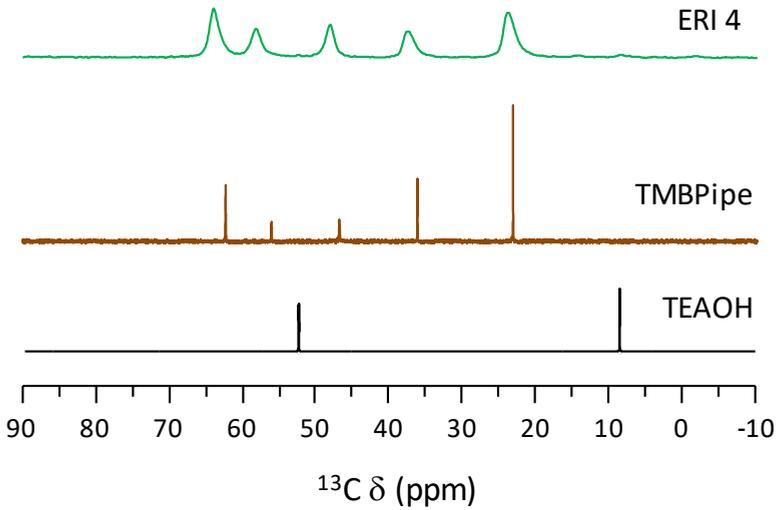


Figura 5.9. Espectro de RMN CP-MAS  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de la muestra ERI 4 comparado con los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de TMBPipe y TEAOH en disolución.

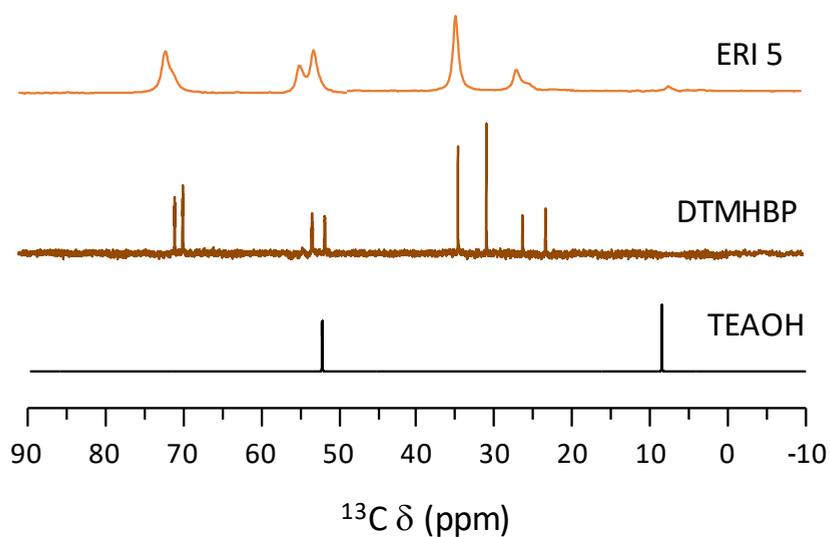


Figura 5.10. Espectro de RMN CP-MAS  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de la muestra ERI 5 comparado con los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de DTMHBP y TEAOH en disolución.

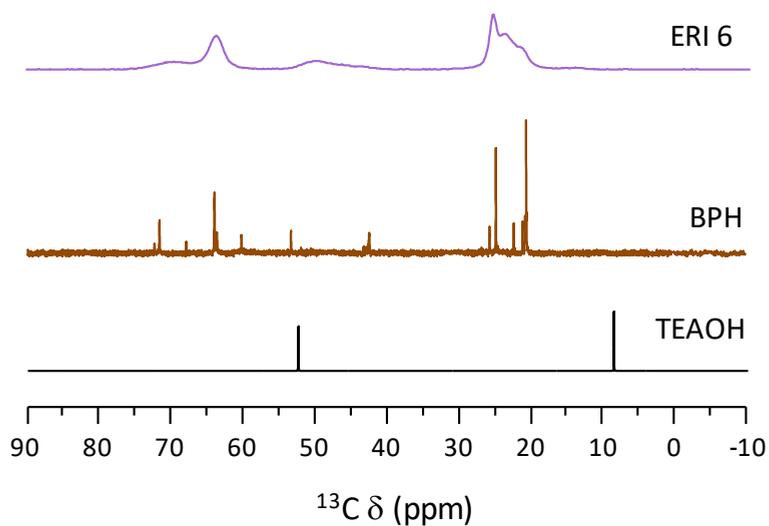


Figura 5.11. Espectro de RMN CP-MAS  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de la muestra ERI 6 comparado con los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de BPH y TEAOH en disolución.

En los espectros comparados de RMN de sólidos de todos los materiales ERI sintetizados se observan señales a aproximadamente los mismos desplazamientos químicos que las resonancias observadas en cada uno de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de las diferentes moléculas dicatiónicas utilizadas, lo que indica que la incorporación del *co-template* es muy pequeña. Además, a partir de estos resultados, se confirma la estabilidad de las sales de amonio dicatiónicas incorporadas al sólido empleadas como ADEOs.

Además, se estudió la incorporación de las diferentes moléculas orgánicas utilizadas mediante análisis elemental. Los resultados recogidos en la *Tabla 5.3.* confirman la presencia de ADEOs nitrogenados en todas las muestras. Cabe destacar, que las relaciones C/N experimentales son inferiores a las teóricas, lo cual sugiere una mala combustión de los agentes directores de estructura en el equipo de análisis elemental, posiblemente debida a problemas difusionales.

*Tabla 5.3. Resultados de análisis elemental de los materiales SAPO-17 sintetizados; relación C/N calculada <sup>a</sup>valor teórico del ADEO dicatiónico indicado entre paréntesis*

Muestras	% C	% N	% H	C/N <sup>a</sup>
ERI 1	10.05	2.18	2.49	5.4 (6.0)
ERI 2	10.56	2.45	2.65	5.0 (6.0)
ERI 3	9.54	2.09	2.40	5.3 (6.0)
ERI 4	12.19	2.36	2.66	6.0 (7.0)
ERI 5	10.07	2.17	2.55	5.4 (7.0)
ERI 6	13.76	2.25	2.74	7.1 (8.0)

A partir de los resultados obtenidos al comparar los espectros de RMN de carbono y de los porcentajes obtenidos mediante análisis elemental se puede concluir que todos los materiales ERI sintetizados únicamente incorporan como ADEO las sales de amonio dicatiónicas, a excepción del material ERI 2 que también incorpora trimetilamina de forma minoritaria.

El análisis termogravimétrico de las muestras permite conocer el contenido total de ADEO y la temperatura de calcinación necesaria para la eliminación de las moléculas orgánicas ocluidas en el interior de los sólidos. En la **Figura 5.12.** y **Figura 5.13.** se representan las curvas de TG y DTG de los materiales ERI estudiados.

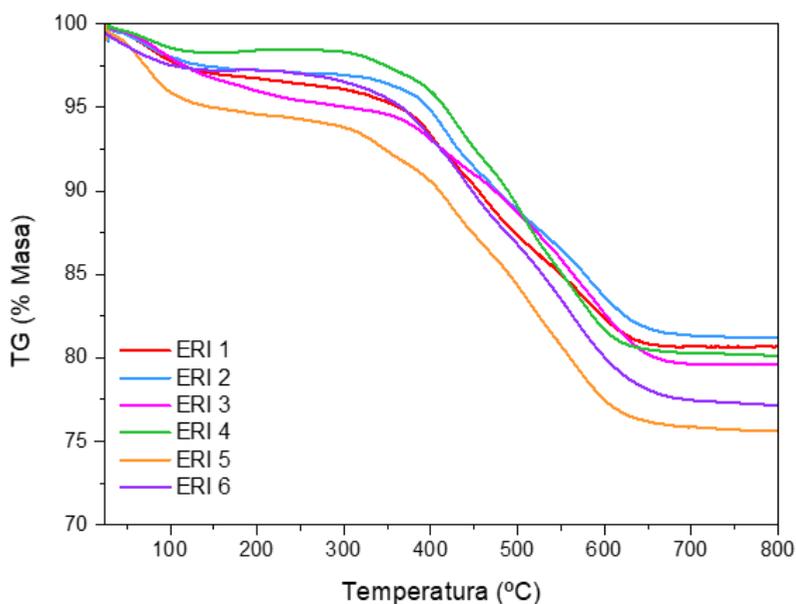


Figura 5.12. Análisis termogravimétrico de los silicoaluminofosfatos ERI (TGA).

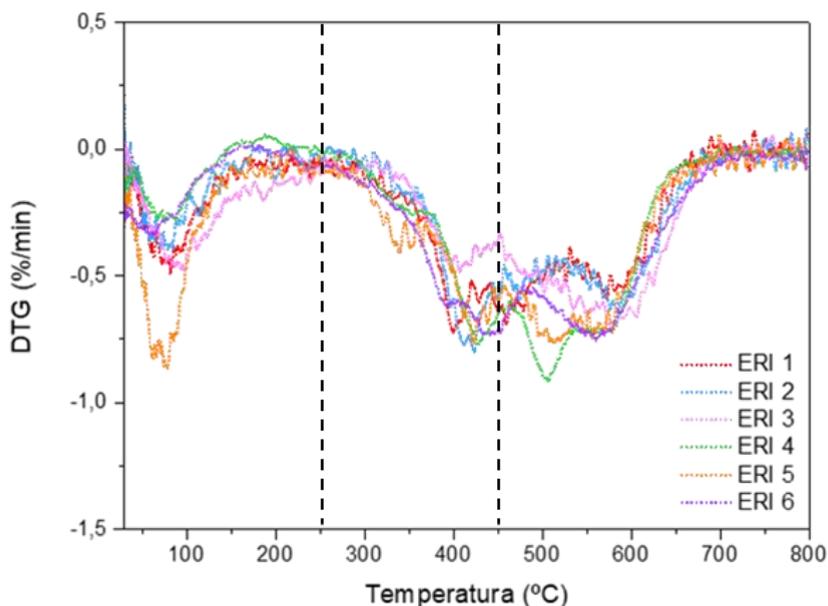


Figura 5.13. Curva de DTG de los silicoaluminofosfatos ERI.

Los termogramas de todos los materiales estudiados presentan tres etapas de pérdida de peso. La primera etapa, se corresponde a una pequeña pérdida de peso atribuida a moléculas de agua fisisorbidas en la superficie de los sólidos y tiene lugar hasta aproximadamente 150 °C. La segunda etapa, se encuentra comprendida entre 250 - 450 °C y en ella ocurre la descomposición del agente director de estructura. En la última etapa de pérdida de peso, en el rango de temperaturas de 450 – 650 °C se produce la combustión total de los residuos de las moléculas orgánicas ocluidas. En la *Tabla 5.4*. se recogen las diferentes pérdidas de peso registradas en el análisis termogravimétrico de los materiales ERI estudiados.

Tabla 5.4 . Contenido de materia orgánica calculado mediante resultados experimentales de TG: <sup>a</sup> Pérdida de peso a  $T^a < 200$  °C (%), <sup>b</sup> Pérdida de peso a  $T^a > 200$  °C (%)

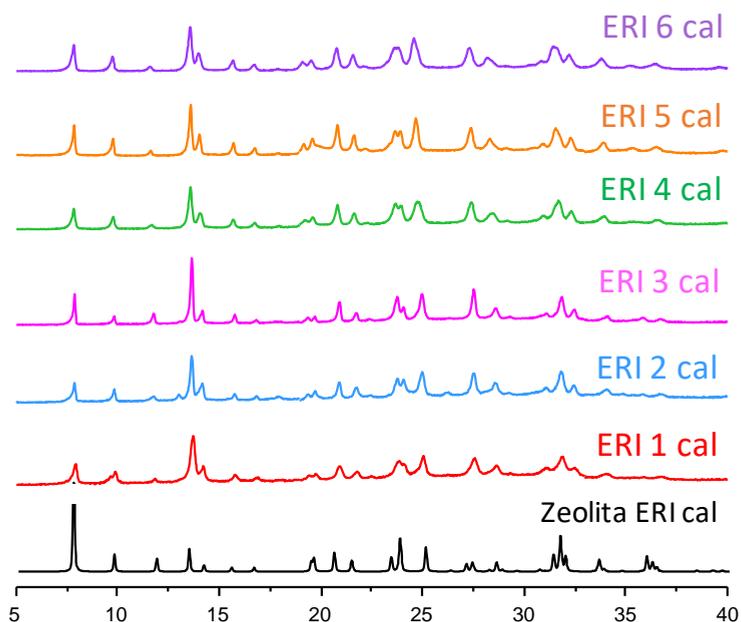
Muestras	Pérdida de peso de H <sub>2</sub> O (%) <sup>a</sup>	Pérdida de peso orgánico (%) <sup>b</sup>
ERI 1	3.30	15.98
ERI 2	2.75	15.98
ERI 3	4.07	16.30
ERI 4	1.55	18.27
ERI 5	5.38	18.93
ERI 6	2.75	19.92

De acuerdo a los resultados mostrados en la *Tabla 5.4*, los materiales ERI 5 y ERI 3 son los que presentan mayor cantidad de moléculas de agua fisisorbidas en la superficie de los sólidos. Por otro lado, las muestras ERI 6 y ERI 5 son las que presentan una mayor pérdida de peso atribuida a la descomposición de las moléculas orgánicas ocluidas.

Según los resultados del análisis termogravimétrico de los materiales ERI, se establece 600 °C como temperatura de calcinación para eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de los poros y cavidades (ver procedimiento en el **Capítulo 3, Apartado 3.2.3.1.**).

A continuación, se comprobó mediante difracción de rayos X de polvo si los materiales sometidos a tratamiento térmico de calcinación eran estables. Las muestras calcinadas se identifican por la adición de «cal» al final de su

nomenclatura. En la **Figura 5.14.** se observa que los materiales calcinados presentan los picos de difracción característicos de la estructura erionita, permitiendo concluir que los picos de difracción *extras* que se observan en la **Figura 5.5.** no se corresponden a impurezas de otras fases y tal vez sean debidos a pequeñas distorsiones de la estructura originadas por los ADEOs utilizados.



**Figura 5.14.** Difractogramas de rayos X de los materiales ERI calcinados.

Con los resultados de análisis elemental, análisis químico y análisis termogravimétrico y teniendo en cuenta que la celda unidad ERI esta compuesta por  $T_{36}O_{72}$  átomos, se puede calcular la composición química por celda unidad y el número total de moléculas orgánicas en el interior de cada uno de los materiales sintetizados. Los resultados calculados se muestran en la *Tabla 5.5.*

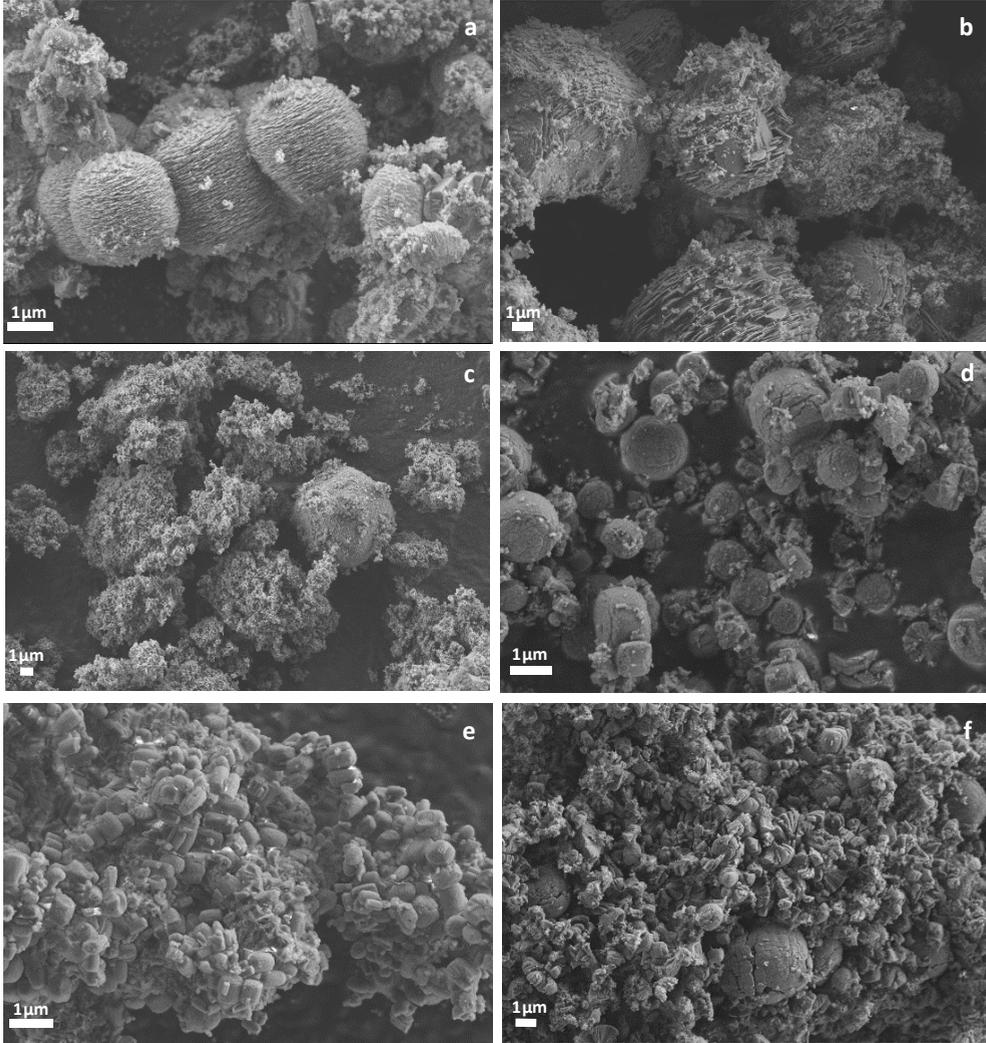
Tabla 5.5. Número de átomos y moléculas orgánicas por celda unidad erionita. \* ADEO/c.u. calculado a partir de los datos de análisis termogravimétrico

Muestras	Al/c.u.	P/c.u.	Si/c.u.	* ADEO/c.u.
ERI 1	20.5	12.4	3.3	4.0
ERI 2	20.2	12.6	3.2	4.1
ERI 3	20.1	12.7	3.2	3.9
ERI 4	19.3	13.3	3.4	4.2
ERI 5	21.2	11.6	3.2	3.6
ERI 6	19.5	13.4	3.1	3.8

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, todos los materiales presentan aproximadamente 4 moléculas de ADEO por celda unidad, es decir aproximadamente 2 moléculas orgánicas por cavidad erionita ya que existen dos cavidades por celda unitaria. Además, del número de átomos por celda unidad se puede deducir la presencia de defectos estructurales en todos los materiales, siendo la muestra ERI 5 la que mayor número de defectos presenta.

La morfología y tamaño de cristal de los materiales sintetizados se estudió por microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM). En la **Figura 5.15.** se muestran las imágenes de FESEM de los silicoaluminofosfatos ERI sintetizados, se observa que todas las muestras presentan morfología esférica compuesta por el apilamiento de láminas alargadas, a excepción de la muestra ERI 5 dónde se aprecian columnas cilíndricas. El tamaño de cristal de

todas las muestras, es inferior a 1  $\mu\text{m}$  en dos de las direcciones siendo ligeramente superior en la tercera dimensión ya que son láminas o columnas.



**Figura 5.15.** Imágenes de FESEM de los materiales (a) ERI 1, (b) ERI 2, (c) ERI 3, (d) ERI 4, (e) ERI 5 y (f) ERI 6.

Se estudió las propiedades texturales de los distintos materiales ERI sintetizados mediante isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C. En la **Figura 5.16.** se representan las isothermas de N<sub>2</sub> de cada uno de los materiales, además en la *Tabla 5.6.* se recogen los resultados obtenidos de área BET y volumen de microporo para las muestras SAPO-ERI obtenidas.

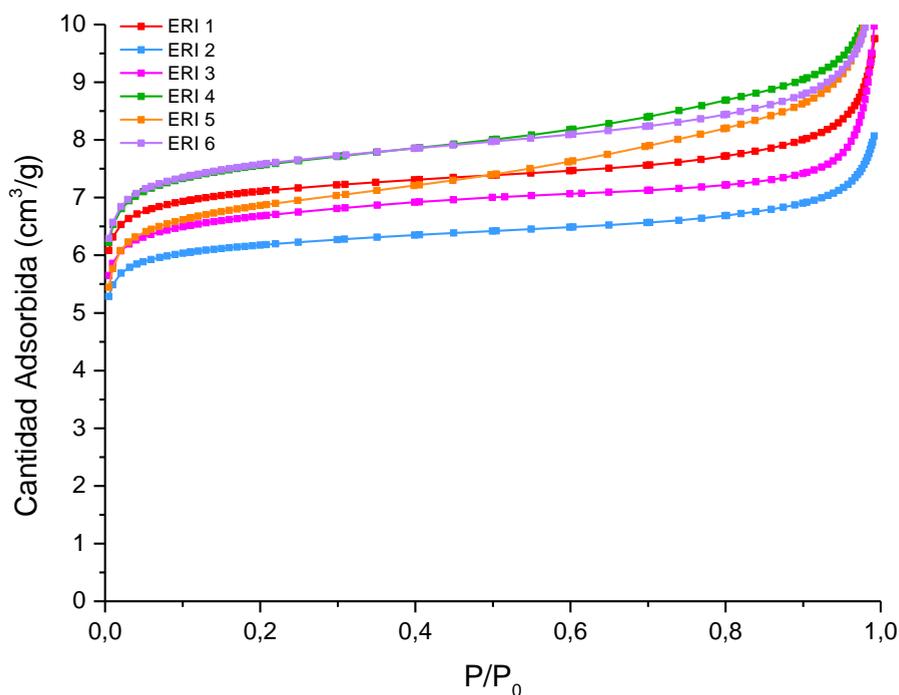


Figura 5.16. Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de materiales ERI.

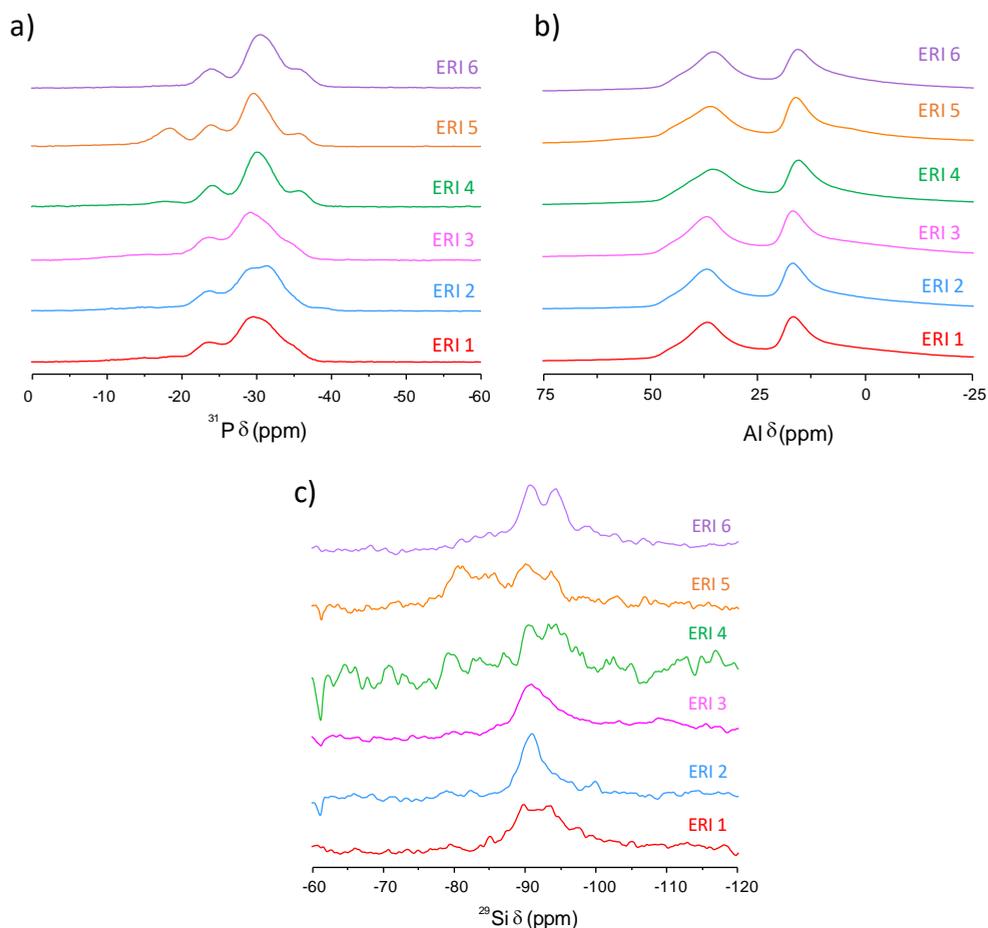
Tabla 5.6. Propiedades texturales de los silicoaluminofosfatos ERI

Muestras	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Área de microporo (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de microporo (cm <sup>3</sup> /g)
ERI 1	634	603	0.24
ERI 2	554	527	0.21
ERI 3	593	566	0.23
ERI 4	668	603	0.24
ERI 5	601	517	0.20
ERI 6	671	623	0.25

Los valores obtenidos para área BET y volumen de microporo de los silicoaluminofosfatos ERI 2 y ERI 5 son ligeramente inferiores a los recogidos en la bibliografía para materiales con estructura erionita.

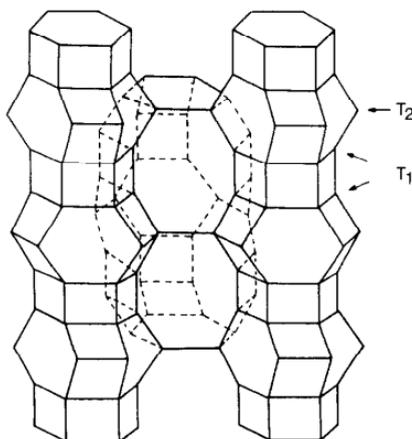
### 5.3.2. Caracterización estructural mediante RMN-MAS

Mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de sólidos se estudió la coordinación de los átomos fósforo, aluminio y silicio de los diferentes materiales sintetizados. Los espectros de RMN-MAS de <sup>31</sup>P, <sup>27</sup>Al y <sup>29</sup>Si se muestran en la **Figura 5.17**.



**Figura 5.17. Espectros de RMN-Mas de (a)<sup>31</sup>P, (b)<sup>27</sup>Al y (c)<sup>29</sup>Si de los silicoaluminofosfatos con estructura ERI.**

Se observa que los espectros de <sup>31</sup>P, <sup>27</sup>Al y <sup>29</sup>Si de todos materiales ERI sintetizados (**Figura 5.17. a. b. y c.**) son bastante similares, salvo la muestra ERI 5 que presenta resonancias adicionales en todos los núcleos estudiados. Cabe destacar, que la estructura erionita presenta dos posiciones cristalográficas no equivalentes (ver posiciones T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub> en **Figura 5.18**).



**Figura 5.18. Esquema de la estructura erionita.**

Los espectros de RMN-MAS de  $^{31}\text{P}$  (**Figura 5.17. a.**) revelan diferentes entornos químicos alrededor de los átomos de fósforo. Todas las muestras presentan tres pares de señales centradas en -36, -30 y -25 ppm atribuidas a átomos de fósforo en coordinación tetraédrica. De manera adicional, el material ERI 5 presenta una señal en torno a -18 ppm asignada a átomos de fósforo pentacoordinados originados por la hidrólisis de los enlaces P-O-Al, generando grupos P-OH [25,26].

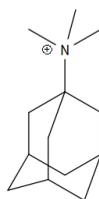
En los espectros de RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$  (**Figura 5.17. b.**) de las muestras ERI se observan dos resonancias de aproximadamente la misma intensidad centradas en 37 y 16 ppm atribuidas a especies de aluminio tetraédricas ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) y pentacoordinadas ( $\text{Al}^{\text{V}}$ ), respectivamente. La mayor intensidad de la resonancia observada a campo alto (16 ppm) sugiere la presencia de una posible interacción de ciertas posiciones de Al (posiciones T1 en **Figura 5.18**) con las moléculas de ADEO o con posibles moléculas de agua atrapadas en los canales [23] generándose de ese modo las especies de aluminio pentacoordinadas.

En la **Figura 5.17. c.** se presentan los espectros de RMN-MAS de  $^{29}\text{Si}$  de todos los materiales estudiados. En todas las muestras se observan dos señales (-94 y -90 ppm), debido a que todos los átomos de silicio incorporados están enlazados a través de oxígenos puente a los átomos de aluminio originando dos posiciones cristalograficas distintas. Además, en la muestra ERI 5 se observa una banda ancha en torno a -83 ppm asignada a defectos de tipo SiOH.

De los resultados de RMN-MAS se puede concluir que todos los materiales ERI sintetizados presentan las señales de RMN de fósforo, aluminio y silicio características de la estructura cristalina del silicoaluminofosfato SAPO-17 [20,27].

## 5.4. Síntesis de silicoaluminofosfatos con estructura CHA

En la literatura aparecen numerosos estudios empleando el catión *N,N,N*-trimetil-1-adamantamonio (TMAda) (**Figura 5.19.**) como agente director de estructura orgánico para la obtención de materiales zeolíticos con topología tipo chabacita (CHA) en medios de síntesis alcalinos [28–30] o neutros [31].

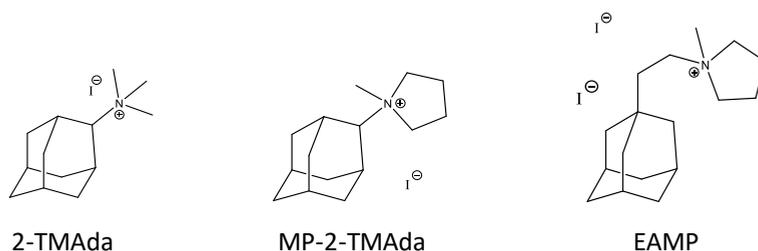


*N,N,N*-trimetil-1-adamantamonio  
(TMAda)

**Figura 5.19. Cation orgánico TMAda.**

La principal desventaja que presenta el uso de TMAda como molécula orgánica para la síntesis de materiales zeolíticos es su elevado coste. Por tanto, uno de los principales objetivos en la síntesis de este tipo de materiales, sería la disminución en los costes asociados a la producción del ADEO, bien mediante el diseño de nuevos agentes directores de estructura o por combinación de mezcla de especies orgánicas.

En este sentido, se propone la síntesis del silicoaluminofosfato SAPO-34 mediante la combinación de especies orgánicas; empleando como ADEOs moléculas similares al TMAda (**Figura 5.20.**) con hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH). Los procedimientos de síntesis de cada una de las moléculas orgánicas se detallan en profundidad en el **Capítulo 3, Apartados 3.1.7. - 3.1.9.**



**Figura 5.20. Moléculas orgánicas estructuralmente similares al *N,N,N*-trimetil-1-adamantamonio.**

Los materiales preparados en este apartado de la tesis doctoral han sido sintetizados según el procedimiento descrito en el **Capítulo 3, Apartado 3.2.2.4**. En la *Tabla 5.7*. se muestran las condiciones de síntesis optimizadas en las que los distintos materiales estudiados cristalizan mayoritaria o únicamente como fase CHA.

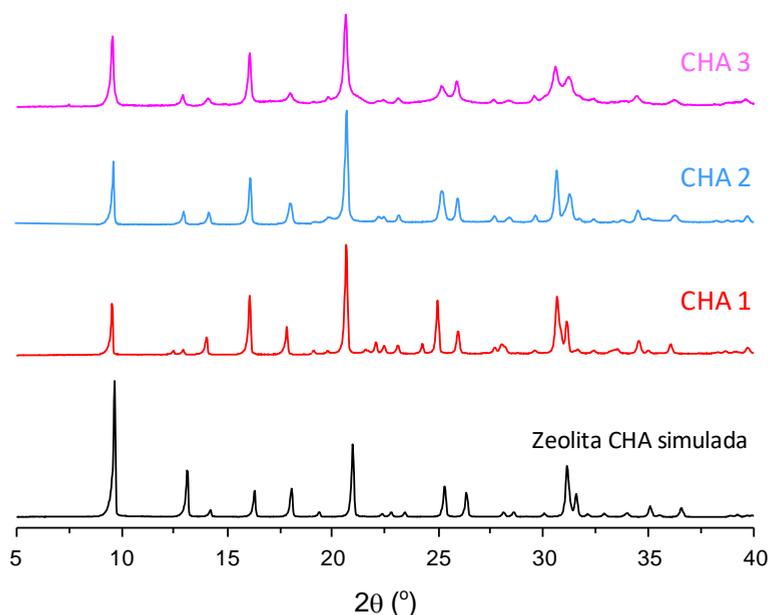
*Tabla 5.7. Condiciones de síntesis de los silicoaluminofosfatos SAPO-34 preparados*

Muestra	Composición del Gel de síntesis	T <sup>a</sup> (°C)	T (horas)
<b>CHA1</b>	0.2 SiO <sub>2</sub> : 0.8 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : 1Al(OH) <sub>3</sub> : 0.11 2-TMAda: 0.2 TEAOH: 40H <sub>2</sub> O	190	24
<b>CHA 2</b>	0.2 SiO <sub>2</sub> : 0.8 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : 1Al(OH) <sub>3</sub> : 0.11 MP-2-TMAda: 0.2 TEAOH: 40H <sub>2</sub> O	190	24
<b>CHA 3</b>	0.2 SiO <sub>2</sub> : 0.8 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : 1Al(OH) <sub>3</sub> : 0.11 EAMP: 0.2 TEAOH: 40H <sub>2</sub> O	190	24

Las relaciones molares empleadas utilizan aproximadamente el doble del ADEO comercial frente al sintético. Es importante tener en cuenta, que todas las síntesis se encuentran ajustadas a pH neutro (pH=7).

### 5.4.1. Caracterización fisicoquímica de los materiales CHA

En la **Figura 5.21.** se presentan los patrones de difracción de rayos X de polvo de todos los silicoaluminofosfatos CHA sintetizados, comparados con el diagrama de rayos X simulado para una zeolita con topología chabacita. Se observa que todas las muestras presentan los picos de difracción característicos de la estructura chabacita pero con diferentes intensidades, lo cual puede ser debido a la presencia de orgánico ocluido en las cavidades del AIPO.



**Figura 5.21. Difractogramas de rayos X de los materiales estudiados comparados con una zeolita simulada con estructura CHA.**

La composición química de los sólidos estudiados se determinó mediante análisis químico (ICP-AES), los resultados se recogen en la *Tabla 5.8.*

Tabla 5.8. Análisis químico de los materiales CHA sintetizados

Muestras	% Al	% P	% Si	P/Al	Si/(Al+P+Si)	(P+Si)/Al
CHA 1	20.85	14.40	3.83	0.60	0.10	0.78
CHA 2	22.98	12.33	3.81	0.47	0.10	0.63
CHA 3	21.41	14.14	3.75	0.58	0.10	0.74

Los resultados de ICP-AES confirman la presencia de silicio en todos los materiales. Por otro lado, se observa que la relación (P+Si)/Al es inferior a 1, lo que sugiere la presencia de defectos estructurales de tipo POH, AlOH y SiOH, y que la incorporación de silicio a la red del AlPO es mediante el mecanismo de sustitución II, es decir sustituyendo un silicio a un átomo de fósforo.

La integridad e incorporación al sólido de los diferentes agentes directores de estructura utilizados se estudió mediante resonancia magnética nuclear de carbono; comparando el RMN de  $^{13}\text{C}$  de los sólidos con los respectivos en disolución de los diferentes ADEOs estudiados y a partir de análisis elemental.

En las **Figura 5.22.**, **Figura 5.23.** y **Figura 5.24.** se comparan uno a uno los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de cada uno de los ADEOs sintéticos y del TEAOH en disolución con el espectro de RMN de CP-MAS  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de cada una de las muestras CHA sintetizadas.

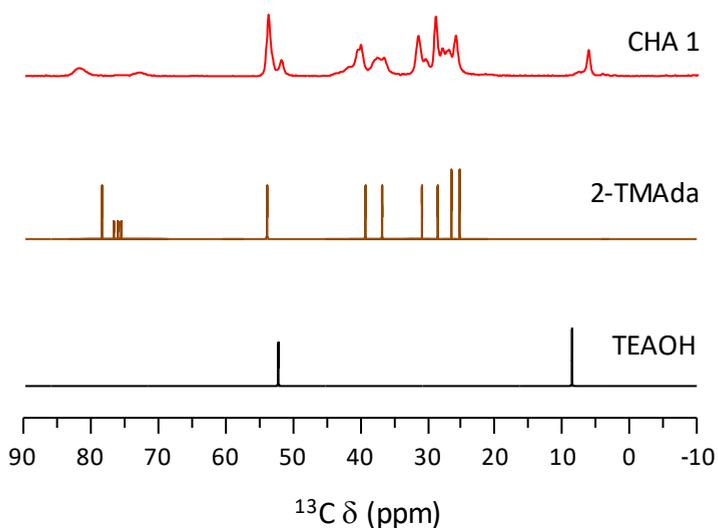


Figura 5.22. Espectro de RMN CP-MAS  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de la muestra CHA 1 comparado con los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de 2-TMAA y TEAOH en disolución.

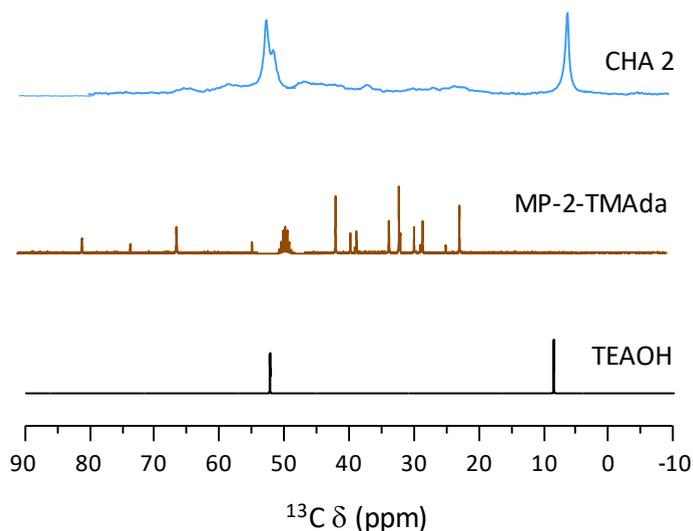
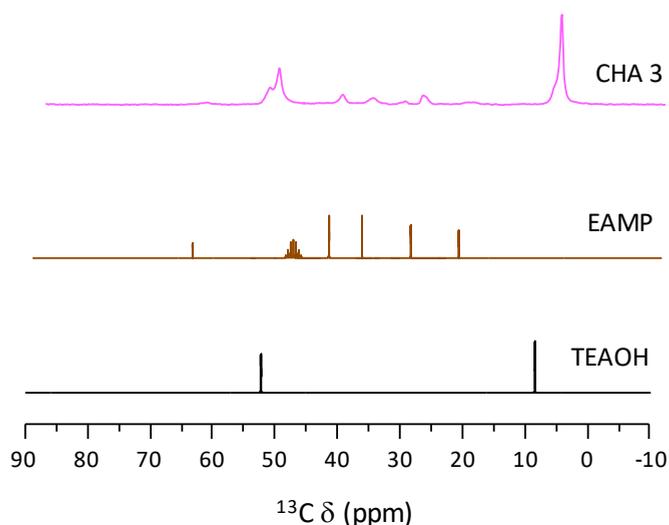


Figura 5.23. Espectro de RMN CP-MAS  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de la muestra CHA 2 comparado con los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de MP-2-TMAA y TEAOH en disolución.



**Figura 5.24. Espectro de RMN CP-MAS  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de la muestra CHA 3 comparado con los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de EAMP y TEAOH en disolución.**

En los espectros de RMN de sólidos comparados de las tres muestras estudiadas, se observa que únicamente la muestra CHA 1 presenta resonancias a aproximadamente los mismos desplazamientos químicos que las señales observadas en cada uno de los espectros de  $^{13}\text{C}$  de los diferentes ADEOs utilizados. Por tanto, estos resultados no sólo confirman la presencia de ambas moléculas orgánicas (2-TMAdA y TEAOH) en la muestra CHA 1, si no también la integridad de los ADEOs una vez incorporados al sólido. Por el contrario, en los materiales CHA 2 y CHA 3 se observa que el ADEO que se incorpora fundamentalmente es el TEAOH.

Se estudió la incorporación de las diferentes moléculas orgánicas utilizadas mediante análisis elemental. Los resultados recogidos en la *Tabla 5.9* confirman la presencia de ADEOs nitrogenados en todas las muestras.

Tabla 5.9. Resultados de análisis elemental de los materiales SAPO-34; relación C/N calculada <sup>a</sup> valor teórico indicado entre paréntesis como la suma de ambos ADEOs

Muestras	% C	% N	% H	C/N <sup>a</sup>
CHA 1	13.83	1.85	2.69	9 (10.5)
CHA 2	9.88	1.98	2.50	6 (6.5)
CHA 3	9.73	1.64	2.50	7 (12.5)

En la *Tabla 5.9.* se observa que las relaciones C/N experimentales para la muestra CHA 2 y CHA 3 son inferiores a las calculadas considerando la incorporación de los dos agentes directores de estructura orgánico, lo cual puede indicar problemas en la combustión de las moléculas orgánicas en la técnica de análisis elemental.

Los resultados obtenidos de análisis elemental y análisis químico permiten calcular la composición química por celda unidad y el número total de moléculas orgánicas ocluidas en cada uno de los materiales de estudio. Los resultados calculados son recogidos en la *Tabla 5.10.*

Tabla 5.10. Número de átomos y moléculas orgánicas por celda unidad chabacita

Muestras	Al/c.u.	P/c.u.	Si/c.u.	ADEO/c.u.
CHA 1	20.2	12.2	3.6	3.5
CHA 2	22.0	10.4	3.6	3.8
CHA 3	20.5	12.0	3.5	3.1

Los resultados mostrados en la *Tabla 5.10.* son coherentes entre los diferentes materiales estudiados. Teniendo en cuenta que la celda unidad chabacita responde a la fórmula  $T_{36}O_{72}$  (donde T es la suma de los átomos de Al, P y Si), se observa que todos los materiales presentan un defecto de átomos de fósforo frente a átomos de aluminio; siendo la muestra CHA 2 la que más defectos de fósforo presenta. Además, el número de moléculas orgánicas ocluido por celda unidad indica que existen entre 3 – 4 moléculas de ADEO; es decir aproximadamente 1 - 1.3 moléculas de ADEO por cavidad chabacita.

A partir de los termogramas de las muestras, se determina la temperatura de calcinación necesaria para una completa eliminación del material orgánico ocluido en el interior de los poros y cavidades. En la **Figura 5.25.** se representan las curvas de TG-DSC de los materiales CHA estudiados.

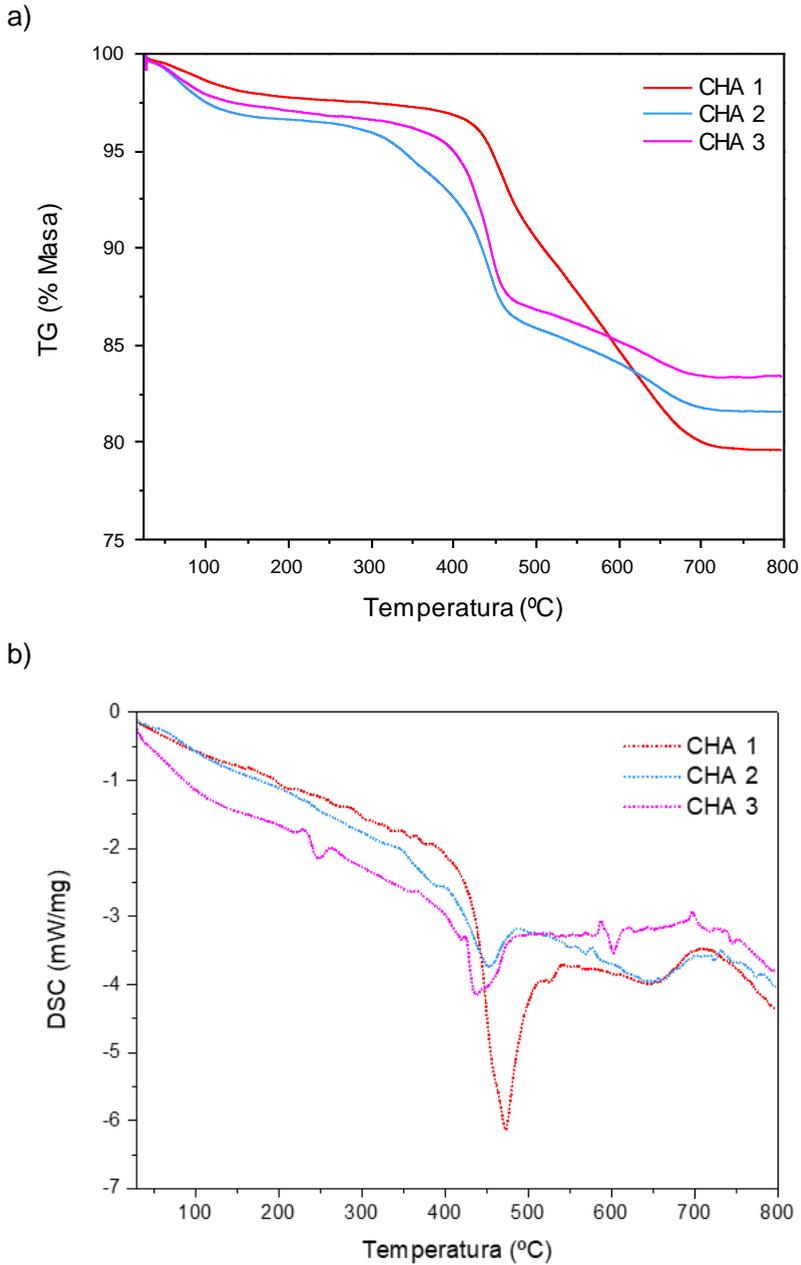


Figura 5.25. Análisis termogravimétrico de los silicoaluminofosfatos chabacita  
 a) Curva de TG; b) Curva de DSC.

Los termogramas de las muestras estudiadas presentan tres etapas de pérdida de peso, siendo las curvas de TG-DSC de los materiales CHA 2 y 3 prácticamente idénticas como cabría esperar, ya que el ADEO que se incorpora en estas muestras es el TEAOH. La primera etapa hasta 150 °C se atribuye a la pérdida de peso de moléculas de agua fisorbidas. La segunda etapa está comprendida entre 250 y 450 °C y en ella tiene lugar la descomposición del agente director de estructura. Por último, en el rango de temperaturas de 450-650 °C ocurre la combustión total de los residuos de las moléculas orgánicas ocluidas. A partir de los termogramas de los tres materiales, se determina 550 °C como temperatura de calcinación.

En la *Tabla 5.11*. se recogen las diferentes pérdidas de peso registradas en el análisis termogravimétrico de los materiales de estudio.

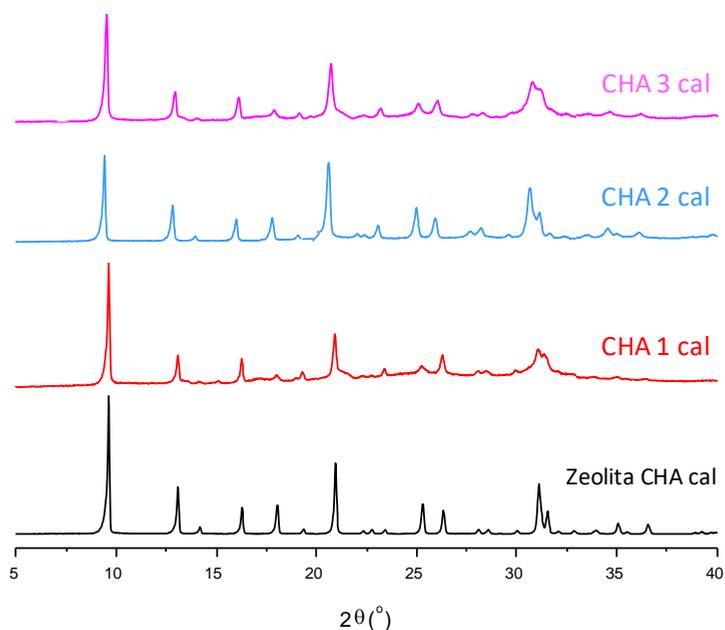
*Tabla 5.11 . Contenido de materia orgánica calculado mediante resultados experimentales de TG: <sup>a</sup> Pérdida de peso a  $T^a < 200$  °C (%), <sup>b</sup> Pérdida de peso a  $T^a > 200$  °C (%)*

Muestras	Pérdida de peso de H <sub>2</sub> O (%) <sup>a</sup>	Pérdida de peso orgánico (%) <sup>b</sup>
CHA 1	2.22	17.92
CHA 2	3.34	15.16
CHA 3	2.88	14.04

El porcentaje de pérdida de peso correspondiente a las moléculas de agua fisorbidas en los tres materiales es similar. Por el contrario, la muestra CHA 1 presenta una mayor pérdida de peso atribuida a la combustión de las

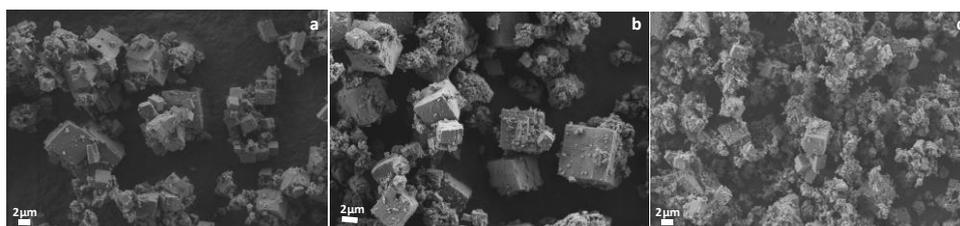
moléculas orgánicas ocluidas en el interior de los poros y cavidades respecto a los otros materiales.

Los silicoaluminofosfatos CHA fueron calcinados para eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de los sólidos, de acuerdo al procedimiento experimental descrito en el **Capítulo 3, Apartado 3.2.3.1**. Los materiales calcinados se identifican por la adición de «cal» al final de la nomenclatura de cada uno de ellos. Tras el proceso de calcinación se comprobó por difracción de rayos X (**Figura 5.26.**) que los materiales sintetizados mantenían el patrón de difracción perteneciente a la estructura chabacita.



**Figura 5.26.** Difractogramas de rayos X de los materiales CHA calcinados.

El tamaño de cristal y la morfología de los materiales se estudiaron por microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM). En la **Figura 5.27.** se muestran las imágenes de FESEM de los silicoaluminofosfatos con estructura chabacita sintetizados. En las imágenes de FESEM se observa que todos los materiales presentan morfología cúbica característica de la estructura CHA [32], siendo el tamaño de cristal de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.27.** Imágenes de FESEM de los materiales (a) CHA 1, (b) CHA 2 y (c) CHA 3.

Las propiedades texturales de los silicoaluminofosfatos CHA fueron medidas mediante isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  (ver **Figura 5.28.**). Los resultados obtenidos de área BET y volumen de microporo para los materiales estudiados se recogen en la *Tabla 5.12.* y son comparables con los valores recogidos en la bibliografía para materiales con estructura chabacita.

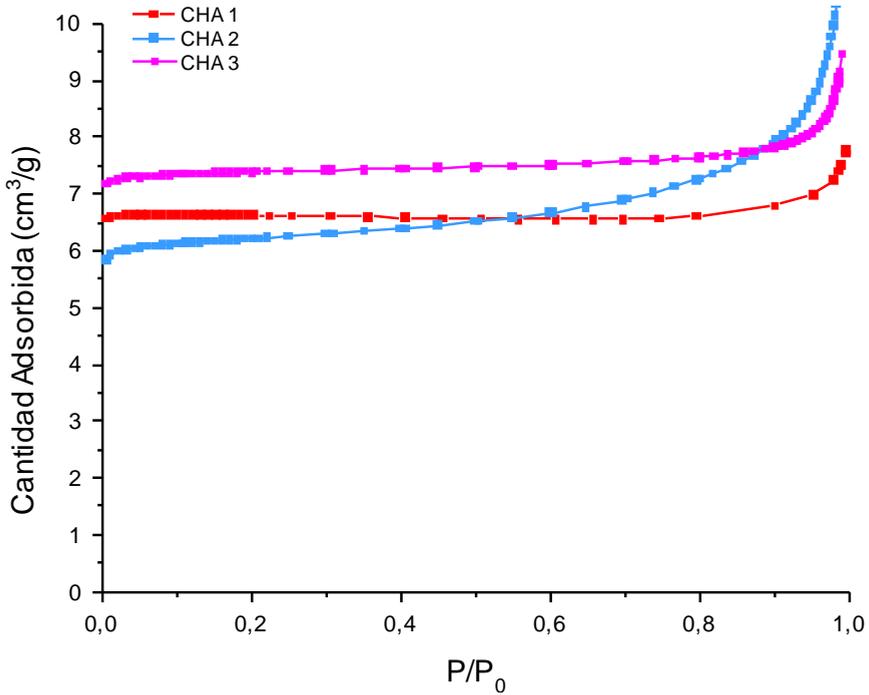


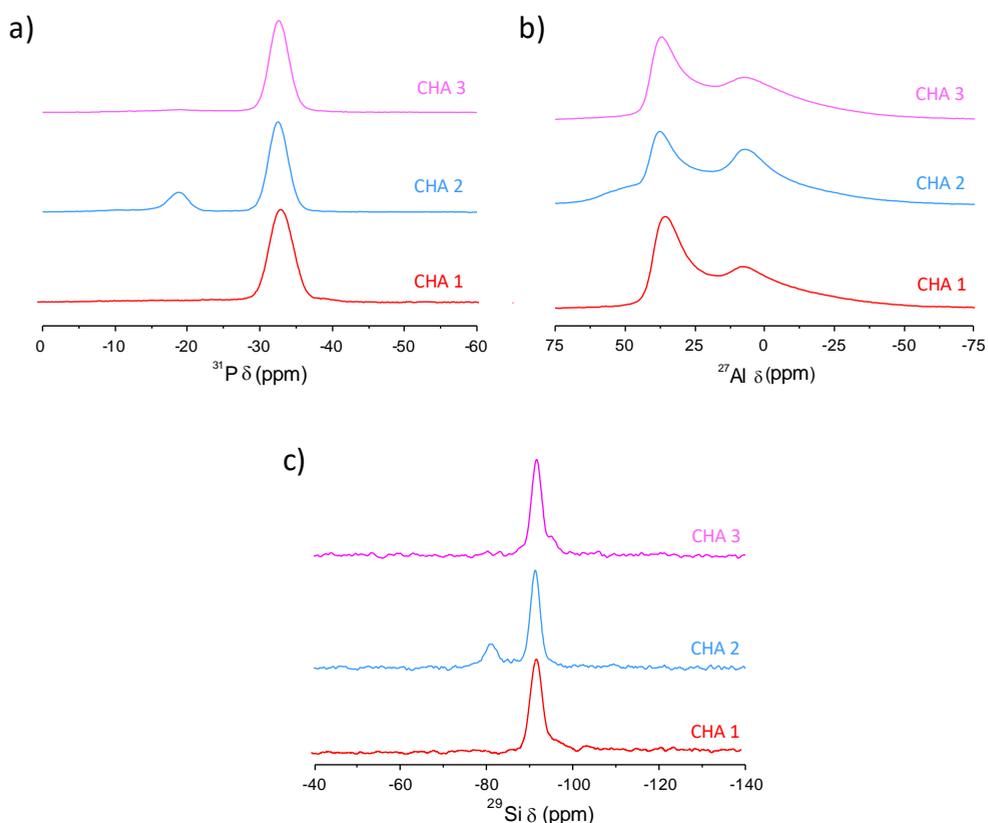
Figura 5.28. Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C de los silicoaluminofosfatos CHA.

Tabla 5.12. Propiedades texturales de los silicoaluminofosfatos CHA

Muestras	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Área de microporo (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de microporo (cm <sup>3</sup> /g)
CHA 1	653	640	0.23
CHA 2	576	518	0.19
CHA 3	697	684	0.25

### 5.4.2. Caracterización estructural mediante RMN-MAS

Mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de sólidos se estudió el entorno de coordinación de los átomos de aluminio, fósforo y silicio de los silicoaluminofosfatos CHA sintetizados en este estudio. Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  de los diferentes materiales se muestran en la **Figura 5.29**.



**Figura 5.29. Espectros de RMN de (a)  $^{31}\text{P}$ , (b)  $^{27}\text{Al}$ , (c)  $^{29}\text{Si}$  de los silicoaluminofosfatos con estructura CHA.**

En la **Figura 5.29. a. b. y c.** se observa que los espectros de  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  de los materiales CHA 1 y CHA 3 son prácticamente idénticos.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de todas las muestras (**Figura 5.29. a.**) presentan una única señal centrada en -30 ppm atribuida a átomos de fósforo en coordinación tetraédrica. Adicionalmente, el material CHA 2 presenta una señal menos intensa en torno a -18 ppm asignada a átomos de fósforo pentacoordinados originados por la hidrólisis de los enlaces P-O-Al, generando grupos P-OH [25,26].

En los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de los silicoaluminofosfatos CHA (**Figura 5.29. b.**) se observan dos resonancias centradas en 37 y 7 ppm atribuidas a especies de aluminio tetraordinadas ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) y pentacoordinadas ( $\text{Al}^{\text{V}}$ ), respectivamente.

En la **Figura 5.29. c.** se presentan los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de todos los materiales estudiados. En todas las muestras se observa una única señal a -90 ppm asignada a especies de silicio aisladas. Además, en la muestra CHA 2 se observa una pequeña resonancia en torno a -83 ppm asignada a defectos de tipo SiOH.

De los resultados de RMN se puede concluir que los tres materiales CHA sintetizados presentan las señales de RMN de fósforo, aluminio y silicio características de la estructura cristalina del silicoaluminofosfato SAPO-34. Además, se ha podido comprobar mediante RMN de  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  la presencia de defectos tipo POH, AlOH y SiOH en la muestra CHA 2.

## 5.5. Conclusiones

Las conclusiones que se han alcanzado respecto al empleo del método de *co-template* en la síntesis de **SAPOs** con estructura **ERI** son :

- Se han preparado mediante síntesis de *co-template* silicoaluminofosfatos tipo ERI mediante mezcla de las moléculas dicatiónicas (DMTMAOP, TMBPirro, TMBPipe, DTMHBP y BPH) e hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) y trimetilamina (TrMA).
- Los silicoaluminofosfatos ERI sintetizados únicamente incorporan la sal de amonio dicatiónica como ADEO, salvo en la muestra ERI 2 en la que también se observa la presencia de trimetilamina, según se deduce por espectroscopía de RMN.
- Los materiales ERI 2 y ERI 5 presentan valores de volumen de microporo y área BET ligeramente inferiores que los recogidos en la literatura.
- Los espectros de RMN-MAS de  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  para todos los materiales sintetizados son compatibles con la estructura tipo ERI en silicoaluminofosfatos.

Las principales conclusiones que se han obtenido respecto al empleo de síntesis de *co-template* en la obtención de **SAPOs** con estructura **CHA** teniendo en cuenta los resultados mostrados son:

- Tres nuevos agentes directores de estructura orgánico (2-TMA<sub>da</sub>, MP-2-TMA<sub>da</sub> y EAMP) e hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) han permitido la síntesis del silicoaluminofosfato con estructura ERI.
- Únicamente el material CHA 1 incorpora los dos ADEOs empleados en su estructura según se deduce por RMN de sólidos.
- Los espectros de RMN de sólidos de las muestras son compatibles con la estructura CHA en silicoaluminofosfatos.

## 5.6. Referencias

- [1] F.G. Dwyer, W. Chester, E.E. Jenkins, Zeolite ZSM-39, US Pat. 4,287,166. (1981).
- [2] Pelrine B.P., synthesis of ZSM-39, US Pat. 4,259,306. (1981).
- [3] S.I. Zones, S.J. Hwang, The synthesis of high silica zeolites using a mixed quaternary ammonium cation, amine approach; The discovery of zeolite SSZ-47, Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr. 46 (2001) 56–58.
- [4] G.S. Lee, Y. Nakagawa, Z. S.I., Zeolite SSZ-47, US Pat. 6,156,290. (2000).
- [5] A. Jackowski, S.I. Zones, S.J. Hwang, A.W. Burton, Diquaternary ammonium compounds in zeolite synthesis: Cyclic and polycyclic N-heterocycles connected by methylene chains, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 1092–1100.
- [6] G.C. Edwards, J.P. Gilson, MCDaniel C.V., Cracking catalyst, US Pat. 4,681,864. (1987).
- [7] A. Turrina, R. Garcia, P.A. Cox, J.L. Casci, P.A. Wright, Retrosynthetic Co-Templating Method for the Preparation of Silicoaluminophosphate Molecular Sieves, Chem. Mater. 28 (2016) 4998–5012.
- [8] A. Lorena Picone, S.J. Warrender, A.M.Z. Slawin, D.M. Dawson, S.E. Ashbrook, P.A. Wright, S.P. Thompson, L. Gaberova, P.L. Llewellyn, B. Moulin, A. Vimont, M. Daturi, M.B. Park, S.K. Sung, I.S. Nam, S.B. Hong, A co-templating route to the synthesis of Cu SAPO STA-7, giving an active catalyst for the selective catalytic reduction of NO, Microporous Mesoporous Mater. 146 (2011) 36–47.
- [9] M. Castro, R. Garcia, S.J. Warrender, A.M.Z. Slawin, P.A. Wright, P.A. Cox, A. Fecant, C. Mellot-Draznieks, N. Bats, Co-templating and modelling in the rational synthesis of zeolitic solids, Chem. Commun. 8 (2007) 3470–3472.
- [10] L.B. McCusker, W.M. Meier, H. Rechsteiner, Ab-5 and abc-6 networks, Mat. Res. Bull. 22 (1987) 1203–1207.

- [11] A. Turrina, R. Garcia, A.E. Watts, H.F. Greer, J. Bradley, W. Zhou, P.A. Cox, M.D. Shannon, A. Mayoral, J.L. Casci, P.A. Wright, STA-20: An ABC-6 Zeotype Structure Prepared by Co-Templating and Solved via a Hypothetical Structure Database and STEM-ADF Imaging, *Chem. Mater.* 29 (2017) 2180–2190.
- [12] Y. Li, X. Li, J. Liu, F. Duan, J. Yu, In silico prediction and screening of modular crystal structures via a high-throughput genomic approach, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–8.
- [13] M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, Synthesis strategies for preparing useful small pore zeolites and zeotypes for gas separations and catalysis, *Chem. Mater.* 26 (2014) 246–258.
- [14] S. Xu, A. Zheng, Y. Wei, J. Chen, J. Li, Y. Chu, M. Zhang, Q. Wang, Y. Zhou, J. Wang, F. Deng, Z. Liu, Direct observation of cyclic carbenium ions and their role in the catalytic cycle of the methanol-to-olefin reaction over chabazite zeolites, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 11564–11568.
- [15] D. Xie, L.B. Mccusker, C. Baerlocher, S.I. Zones, W. Wan, X. Zou, SSZ-52, a zeolite with an 18-layer aluminosilicate framework structure related to that of the DeNO<sub>x</sub> catalyst Cu-SSZ-13, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10519–10524.
- [16] M.R. Hudson, W.L. Queen, J.A. Mason, D.W. Fickel, R.F. Lobo, C.M. Brown, Unconventional, highly selective CO<sub>2</sub> adsorption in zeolite SSZ-13, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 1970–1973. <https://doi.org/10.1021/ja210580b>.
- [17] L.B.M.C. Baerlocher, Database of Zeolite Structures / Intergrowth families. [https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/intergrowth\\_families/ABC\\_6.pdf](https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/intergrowth_families/ABC_6.pdf) (accesible a 12 de diciembre 2021).
- [18] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1146–1147.

- [19] J.J. Pluth, J. V. Smith, J.M. Bennett, Microporous aluminophosphate number 17 with encapsulated piperidine, topological similarity to erionite, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 42 (1986) 283–286.
- [20] B. Zibrowius, U. Lohse, Multinuclear MAS NMR study of the microporous aluminophosphate AIPO4-17 and the related silicoaluminophosphate SAPO-17, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 1 (1992) 137–148.
- [21] U. Lohse, E. Liiffler, K. Kosche, J. Jänchen, B. Parlitz, Isomorphous substitution of silicon in the erionite-like structure AIP04-17 and acidity of SAPO-17, *Zeolites.* 13 (1993) 549–556.
- [22] Q. Gao, S. Li, R. Xu, Synthesis of AIPO4-17 from Non-aqueous Systems, *J. Chem. Soc. Commun.* (1994) 1465–1466.
- [23] A. Tuel, C. Lorentz, V. Gramlich, C. Baerlocher, AIPO-ERI, an aluminophosphate with the ERI framework topology: characterization and structure of the as-made and calcined rehydrated forms, *Comptes Rendus Chim.* 8 (2005) 531–540.
- [24] F.H. Alshafei, Y. Park, S.I. Zones, M.E. Davis, Methanol-to-olefins catalysis on ERI-type molecular sieves: towards enhancing ethylene selectivity, *J. Catal.* (2021).
- [25] L. Yang, C. Wang, L. Zhang, W. Dai, Y. Chu, J. Xu, G. Wu, M. Gao, W. Liu, Z. Xu, P. Wang, N. Guan, M. Dyballa, M. Ye, F. Deng, W. Fan, L. Li, Stabilizing the framework of SAPO-34 zeolite toward long-term methanol-to-olefins conversion, *Nat. Commun.* 12 (2021).
- [26] R. Xu, W. Zhang, J. Xu, Z. Tian, F. Deng, X. Han, X. Bao, Multinuclear solid-state NMR studies on the formation mechanism of aluminophosphate molecular sieves in ionic liquids, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 5848–5854.
- [27] I.P. Appleyard, R.K. Harris, F.R. Fitch, Aluminium-27, Phosphorus-31, and Silicon-29 Mas Nmr Studies of the Silicoaluminophosphate Molecular Sieve Sapo-5, *Chem. Lett.* 14 (1985) 1747–1750.

- [28] S.I. Zones, R.A. Van Nordstrand, Novel zeolite transformations: The template-mediated conversion of Cubic P zeolite to SSZ-13, *Zeolites*. 8 (1988) 166–174.
- [29] S.I. Zones, Conversion of faujasites to high-silica chabazite SSZ-13 in the presence of N,N,N-trimethyl-1-adamantammonium iodide, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 3709–3716.
- [30] E.M. Gallego, C. Li, C. Paris, N. Martín, J. Martínez-Triguero, M. Boronat, M. Moliner, A. Corma, Making Nanosized CHA Zeolites with Controlled Al Distribution for Optimizing Methanol-to-Olefin Performance, *Chem. - A Eur. J.* 24 (2018) 14631–14635.
- [31] M.A. Cambor, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, Synthesis of all-silica and high-silica molecular sieves in fluoride media, *Top. Catal.* 9 (1999) 59–76.
- [32] L. Zhang, Y. Huang, Crystallization and catalytic properties of molecular sieve SAPO-34 by a vapor-phase transport method, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 4522–4529.



# Capítulo 6

---

SÍNTESIS Y ACTIVIDAD  
CATALÍTICA DEL  
CATALIZADOR SAPO-34  
(CHA) CONTENIENDO  
P EXTRA-RETICULAR



## 6.1. Introducción

Durante la última década se han realizado notables esfuerzos para producir olefinas de bajo peso molecular (fundamentalmente etileno y propileno) por transformación del metanol como alternativa al reformado con vapor de parafinas ligeras [1,2]. Este proceso es conocido como conversión de metanol a olefinas (MTO) y es una alternativa no dependiente del petróleo para la producción de olefinas para la industria química [3].

La reacción de metanol a olefinas, también puede formar hidrocarburos en el rango de las gasolinas o subproductos de mayor peso molecular a través de procesos de oligomerización [4]. Estos subproductos formados impiden la difusión de los productos de interés, bloqueando los poros y cavidades del material zeolítico, provocando la desactivación del catalizador por formación de coque [5–7]. Es por ello, que el desarrollo de catalizadores que aumenten la selectividad hacia la obtención de las olefinas ligeras es un campo muy activo en el área de la catálisis.

En este sentido, los materiales zeolíticos de poro pequeño con grandes cavidades en su estructura, son los catalizadores más selectivos para este proceso [8,9]. La presencia de grandes cavidades en la estructura del material, favorece la formación y estabilización de los intermedios aromáticos voluminosos de tipo polimetilbenceno, que están involucrados en el mecanismo de *hydrocarbon pool* (HP) a través del cual se forman el etileno y el propileno [10], mientras que la existencia de ventanas de pequeño tamaño entre dichas cavidades permite la difusión sólo de olefinas lineales, principalmente etileno y propileno, generadas por sucesivas metilaciones y rupturas de las especies intermedias HP [11].

Entre los diferentes materiales microporosos de poro pequeño, el silicoaluminofosfato SAPO-34 [12] (estructura tipo CHA) es uno de los catalizadores más utilizados en el proceso MTO [13–15], ya que presenta menor acidez Brønsted que su análogo zeolítico (zeolita SSZ-13) y por tanto se evita su rápida desactivación debida a la formación de coque a temperaturas de reacción moderadas-altas (450 – 500 °C) [16,17].

Estudios previos han demostrado que, es posible aumentar la difusión de reactivos y productos e incrementar el tiempo de vida útil del catalizador, controlando el tamaño del cristal en la escala nanométrica [18,19], generando mesoporosidad intercristalina [20–22] o modulando la acidez del material zeolítico [23,24].

En este sentido, se ha descrito que mediante la incorporación de especies de fósforo extra-red en el interior de los poros de las zeolitas, no sólo se consigue la estabilización de los centros ácidos debido a la interacción de las especies de fósforo con los centros de aluminio presentes en la red cristalina [25–27], si no que también se aumenta la estabilidad estructural de los materiales zeolíticos durante tratamientos a altas temperaturas en presencia de vapor de agua, *steaming*, y en condiciones de reacción [28].

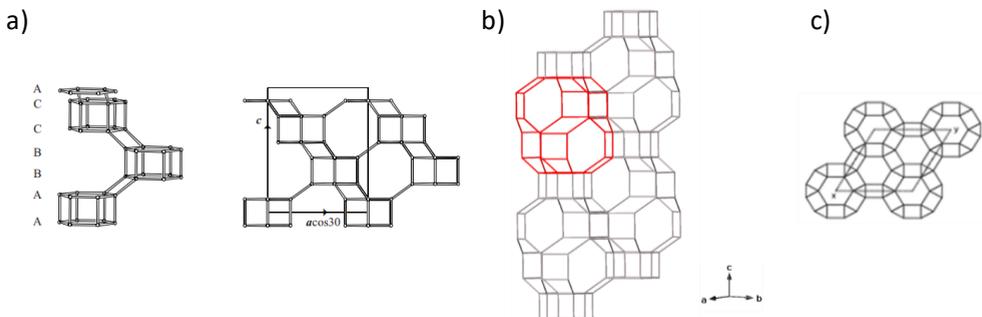
En este capítulo de la tesis doctoral, se propone una nueva ruta para la síntesis del silicoaluminofosfato SAPO-34 con especies de fósforo extra-red localizadas en el interior de la estructura cristalina mediante el empleo de una mezcla de agentes directores de estructura orgánico de tipo amina y tetraalquilfosfonio. Las propiedades catalíticas del material sintetizado serán evaluadas en el proceso de metanol a olefinas y comparadas con un SAPO-34 sintetizado únicamente a partir de un ADEO de tipo tetraalquilamonio.

## 6.2. Descripción de la estructura tipo CHA

Los materiales zeolíticos tipo chabacita (CHA) presentan una estructura tridireccional de poro pequeño y cavidades elipsoidales. La simetría de la estructura de la chabacita es romboédrica perteneciente al grupo espacial  $R3m$  con parámetros de red:

$$a = 9.42 \text{ \AA} \quad \alpha = 94.47^\circ$$

La subunidad más importante de la estructura chabacita está formada por la unión de dos anillos de seis miembros (D6R) con simetría trigonal formando un prisma hexagonal deformado, cuyas caras están constituidas por anillos de cuatro miembros (**Figura 6.1. a.**). A su vez, estos anillos de cuatro miembros unen entre sí los prismas hexagonales dando lugar a la formación de una cavidad elipsoidal unida a la contigua por una ventana formada por un anillo de ocho miembros (ver **Figura 6.1. b.**). Además, cada uno de los prismas hexagonales se encuentra en la esquina de la celda romboédrica, de manera que cada celda unidad contiene tres cavidades y 36 átomos T (**Figura 6.1. c.**).

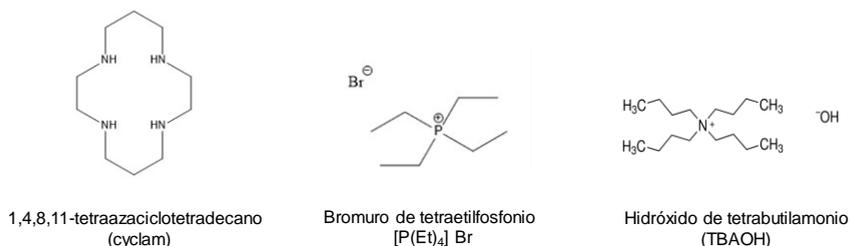


**Figura 6.1. (a)** Dibujo en perspectiva de los anillos D6R y proyección del contenido de la celda unidad a lo largo del eje b. **(b)** Representación tridimensional de la estructura CHA. **(c)** Proyección de la estructura en el plano [001].

### 6.3. Estudio de las condiciones de síntesis

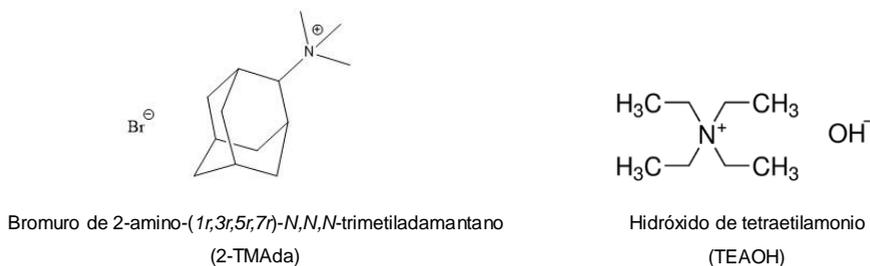
Los materiales SAPO-34 con topología tipo chabacita sintetizados en este capítulo de la tesis doctoral han sido preparados según el procedimiento descrito en el **Capítulo 3, Apartado 3.2.2.4.**, mediante síntesis de *co-template*. En la *Tabla 6.1.* se presentan las condiciones empleadas para la síntesis de los silicoaluminofosfatos SAPO-34.

La muestra identificada como P-CHA ha sido sintetizada utilizando como ADEOs una mezcla de 1,4,8,11-tetraazaciclodecane (cyclam) y de bromuro de tetraetilfosfonio  $[P(Et)_4]Br$  (**Figura 6.2.**). Para ajustar el pH de la síntesis, y que ésta tenga lugar a pH neutro, se añadió una relación molar de 1.55 de hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH, 40% en  $H_2O$ ).



**Figura 6.2. Agentes directores de estructura orgánicos cyclam  $(Et)_4PBr$  y TBAOH**

Se preparó otro material con estructura CHA como catalizador de referencia, empleando únicamente ADEOs tipo tetraalquilamonio con el fin de estudiar la influencia que tienen las especies de fósforo alojadas en los canales y cavidades de la estructura y en sus propiedades de adsorción y catalíticas. La muestra se identifica mediante el nombre REF y es sintetizada a partir del agente director de estructura orgánico bromuro de *N,N,N*-trimetil-2-adamantamonio (2-TMAda) descrito en el **Capítulo 3, Apartado 3.1.2.**



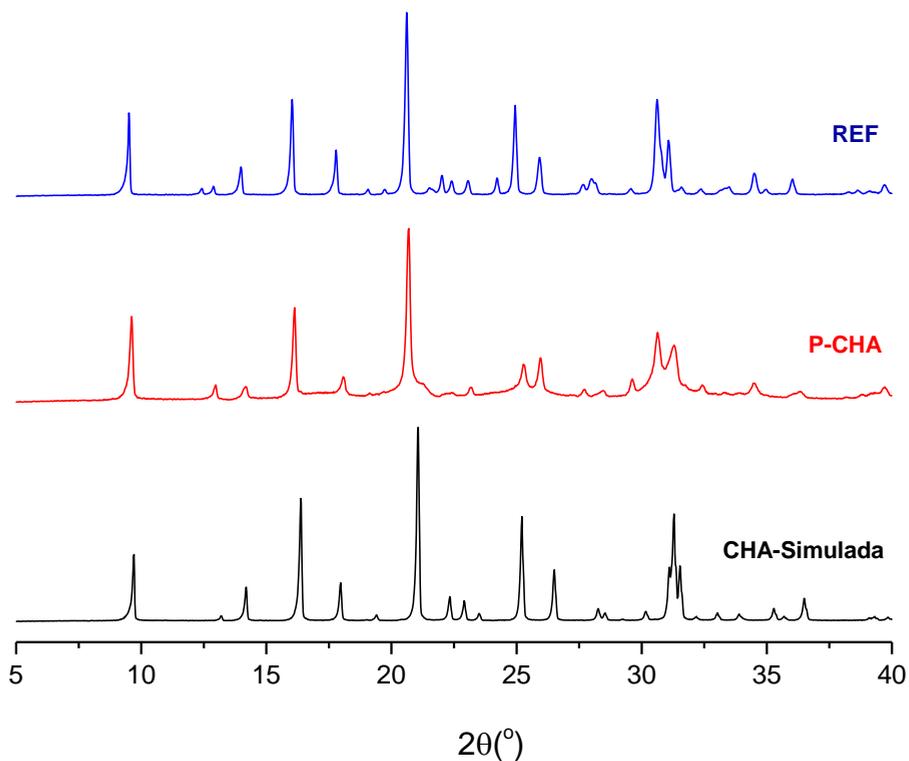
**Figura 6.3. Agentes directores de estructura orgánico 2-TMAda y TEOH**

*Tabla 6.1. Condiciones de síntesis de los materiales SAPO-34 sintetizados*

Muestra	Composición del Gel de síntesis	t <sup>a</sup> (°C)	T (días)
<b>P-CHA</b>	0.2 SiO <sub>2</sub> : 0.8 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : 1 Al(OH) <sub>3</sub> : 0.14 Cyclam: 0.42 [P(Et) <sub>4</sub> ]Br: 0.2 TBAOH: 40 H <sub>2</sub> O	190	5
<b>REF</b>	0.2 SiO <sub>2</sub> : 0.8 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : 1 Al(OH) <sub>3</sub> : 0.108 2-TMAda: 0.2 TEOH: 40H <sub>2</sub> O	190	1

## 6.4. Caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados

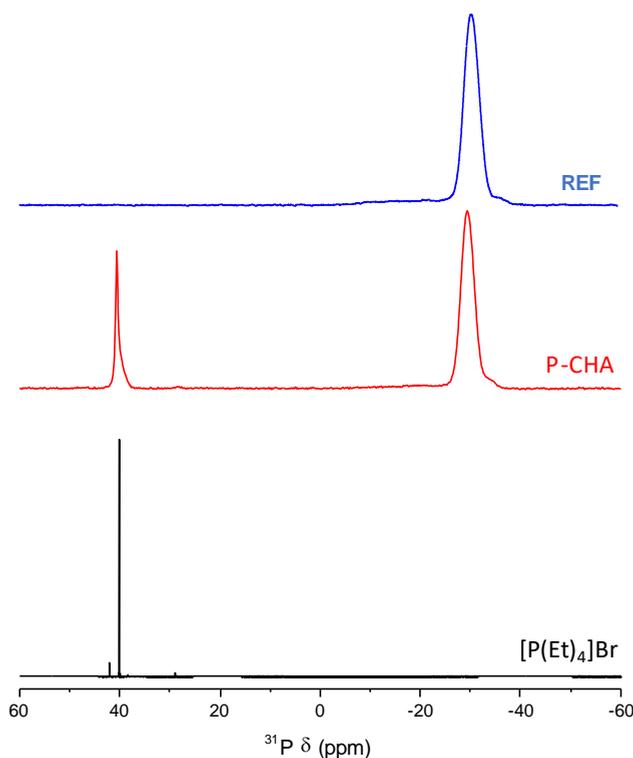
En la **Figura 6.4.** se muestran los patrones de difracción de rayos X de polvo de las muestras P-CHA y REF preparadas a partir de síntesis de co-template, comparadas con el patrón simulado para una zeolita con estructura tipo chabacita. Se observa que tanto la muestra sintetizada empleando la mezcla de ADEOs de fósforo y nitrógeno como la preparada únicamente con ADEOs nitrogenados presentan los picos de difracción característicos de la estructura tipo CHA.



**Figura 6.4. Difractogramas de rayos X de los materiales P-CHA y REF comparados con una zeolita simulada con estructura CHA.**

Para determinar si ha tenido lugar la incorporación del catión fosfonio en el material P-CHA, se caracterizó por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  y mediante análisis químico.

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  del material P-CHA presenta dos resonancias centradas a 40 y -30 ppm (**Figura 6.5.**), con una relación de intensidades entre ambas señales de 17.5% y 82.5% respectivamente.



**Figura 6.5. Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de los materiales REF y P-CHA comparados con el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $[\text{P}(\text{Et})_4]\text{Br}$  en disolución (imagen inferior).**

Si se compara el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  del material P-CHA sintetizado con el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de bromuro de tetraetilfosfonio en disolución se observa que la señal centrada a 40 ppm se corresponde al catión tetraalquilfosfonio, mientras que la señal de -30 ppm se asigna a especies de fósforo de la red de  $\text{AlPO}_4$  (**Figura 6.5.**).

Basándose en la relación de intensidades obtenida en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , se puede afirmar que aproximadamente un 82.5% del fósforo total es P en red y el 17.5% restante pertenece a P del ADEO. Teniendo en cuenta

estos resultados, y a partir de los resultados obtenidos de análisis químico se puede determinar la composición química del material P-CHA y del material usado como referencia. (Tabla 6.2).

Tabla 6.2. Análisis químico de los materiales SAPO-34 sintetizados

Muestras	%Al	%P	%Si	%P <sub>red</sub>	(P/Al) <sub>red</sub>	Si/(P+Al+Si)	(P+Si)/Al
<b>P-CHA</b>	19.75	17.60	4.37	14.52	0.64	0.11	0.85
<b>REF</b>	20.85	14.40	3.83	14.40	0.60	0.10	0.78

Los resultados de ICP-AES indican la presencia de silicio en ambos materiales, además la relación (P+Si)/Al es inferior a 1, lo que sugiere la presencia de defectos de conectividad de red en ambos materiales.

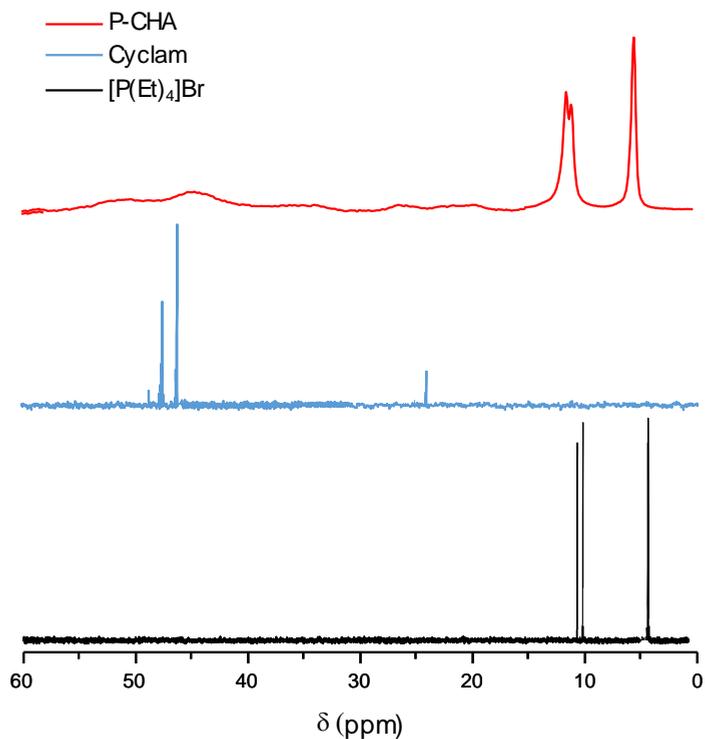
Además, se estudió la incorporación del ADEO nitrogenado en los sólidos, para ello se caracterizan mediante análisis elemental. Los resultados recogidos en la *Tabla 5.9.* confirman la presencia de ADEOs con grupos nitrógeno en ambas muestras.

Tabla 6.3. Resultados de análisis elemental de los materiales SAPO-34; relación C/N calculada <sup>a</sup>valor teórico indicado entre paréntesis referido a la incorporación de ambos cationes orgánicos incluidos en el gel de síntesis

Muestras	% C	% N	% H	C/N <sup>a</sup>
<b>P-CHA</b>	9.63	1.34	2.39	8.4 (4.5)
<b>REF</b>	13.83	1.85	2.69	9 (10.5)

En la *Tabla 5.9.* se observa que la relación C/N experimental para la muestra P-CHA es superior a la teórica, lo que sugiere que la relación entre el ADEO fosforado y nitrogenado es distinta de 1. Por otro lado, la relación C/N experimental para la muestra REF es similar a la teórica lo que sugiere que tanto el 2-TMAdA como el TEAOH se han incorporado en la estructura chabacita, como se ha visto anteriormente en el **Capítulo 5., Apartado 5.4.**

Además, si se comparan los espectros de RMN de <sup>13</sup>C del cyclam y del tetraetilfosfonio en disolución con el espectro de RMN CP-MAS <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C de la muestra P-CHA (ver **Figura 6.6.**) se observan el mismo número de resonancias a aproximadamente el mismo desplazamiento químico. Estos resultados confirman la presencia de ambos ADEOs en el material.



**Figura 6.6.** Espectro de RMN CP-MAS  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de la muestra P-CHA comparado con los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de cyclam y tetraetilfosfonio en disolución.

Los resultados de análisis elemental y análisis químico, junto con las relaciones de fósforo obtenidas por RMN permiten calcular la relación entre el ADEO de fósforo y de nitrógeno para el material P-CHA y el contenido total de ADEO para ambos materiales (ver *Tabla 6.4.*).

Tabla 6.4. Resultados obtenidos para las relaciones de los ADEOs de P y N

Muestras	% P <sub>ADEO</sub>	P <sub>ADEO</sub> (mol/g)	% N	N <sub>ADEO</sub> (mol/g)	ADEO <sub>total</sub> (mol/g)	(P/N) <sub>ADEO</sub>
<b>P-CHA</b>	3.08	0.099	1.34	0.024	0.123	4.1
<b>REF</b>	-	-	1.85	0.132	0.132	-

A partir de los resultados anteriores, es posible determinar la composición química por celda unidad ( $T_{36}O_{72}$ ) y el número de moléculas orgánicas que contienen cada uno de los materiales. Los resultados calculados se recogen en la *Tabla 6.5*.

Tabla 6.5. Número de átomos y moléculas orgánicas por celda unidad CHA

Muestras	Al/c.u.	P/c.u.	Si/c.u.	ADEO N c.u.	ADEO P c.u.	ADEO c.u.
<b>P-CHA</b>	19.4	12.4	4.2	0.7	2.7	3.4
<b>REF</b>	20.2	12.2	3.6	3.5	0.0	3.5

Los resultados mostrados en la *Tabla 6.5* indican que existen 3.4 y 3.5 moléculas de ADEO por celda unidad para el material P-CHA y REF, respectivamente. Es decir, un valor algo superior a una molécula de ADEO por cavidad CHA. Este resultado indica que las moléculas de ADEO son adecuadas para estabilizar las cavidades de la estructura chabacita. Además, de las

relaciones del ADEO fosforado (ADEO P) y del ADEO nitrogenado (ADEO N) por celda unidad para la muestra P-CHA, se puede deducir que, aunque ambas moléculas orgánicas se incorporan en el material, el catión tetraetilfosfonio es la especie que tiene un mayor efecto director de estructura ya que se incorpora en una mayor relación respecto al cyclam.

De estos resultados puede concluirse que se ha sintetizado por primera vez un silicoaluminofosfato con estructura cristalina tipo chabacita (SAPO-34) a partir de una mezcla de agentes directores de estructura orgánicos de tipo amina y fosfonio conteniendo ambos ADEOs en el interior de su estructura cristalina (P-CHA).

El análisis termogravimétrico de las muestras permite conocer la temperatura de calcinación necesaria para una completa eliminación del material orgánico ocluido en el interior de los poros y cavidades. En la **Figura 6.7.** y **Figura 6.8.** se representan las curvas de TG-DSC para el material P-CHA y REF, respectivamente. En ambas figuras se representan mediante líneas discontinuas verticales las distintas pérdidas de peso observadas para cada uno de los materiales.

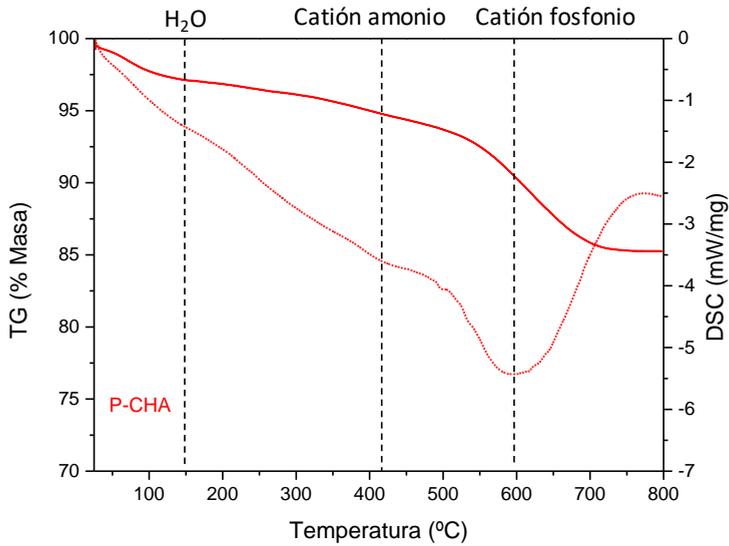


Figura 6.7. Análisis termogravimétrico del material P-CHA (línea sólida: TG; línea punteada: DSC).

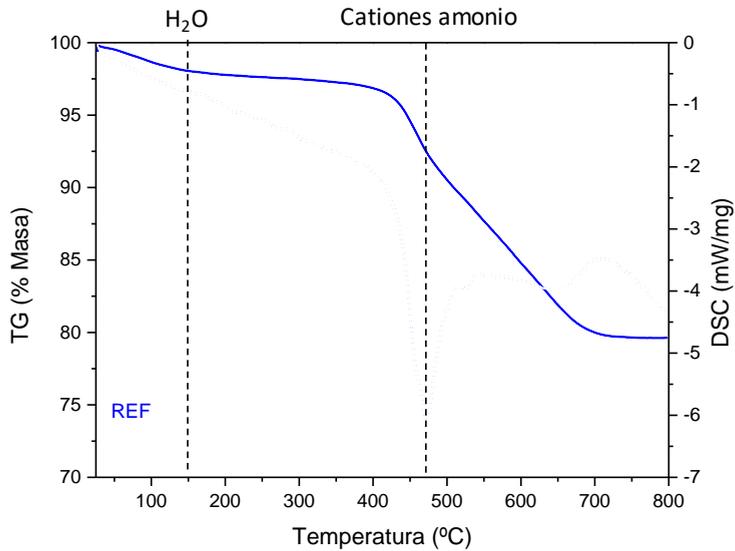


Figura 6.8. Análisis termogravimétrico del material REF (línea sólida: TG; línea punteada: DSC).

Los termogramas de ambas muestras presentan tres etapas de pérdida de peso. La primera etapa aproximadamente hasta 200 °C corresponde a una pequeña pérdida de peso atribuida a moléculas de agua fisisorbidas en la superficie de los materiales. La segunda etapa, alrededor de 250 - 450 °C es atribuida a la descomposición principal del agente director de estructura. La última etapa de pérdida de peso, en el rango de temperaturas de 450 – 650 °C se debe a la combustión total de residuos de las moléculas orgánicas ocluidas. A partir de ambos termogramas, se determina 550 °C como temperatura de calcinación.

En la *Tabla 6.6.* se recogen las diferentes pérdidas de peso obtenidas del análisis termogravimétrico de los materiales estudiados.

*Tabla 6.6. Contenido de materia orgánica calculado mediante resultados experimentales de TG: <sup>a</sup> Pérdida de peso a  $T^a < 200$  °C (%), <sup>b</sup> Pérdida de peso a  $T^a > 200$  °C (%)*

Muestras	Pérdida de peso de H <sub>2</sub> O (%) <sup>a</sup>	Pérdida de peso orgánico (%) <sup>b</sup>
<b>P-CHA</b>	2.25	11.81
<b>REF</b>	2.22	17.92

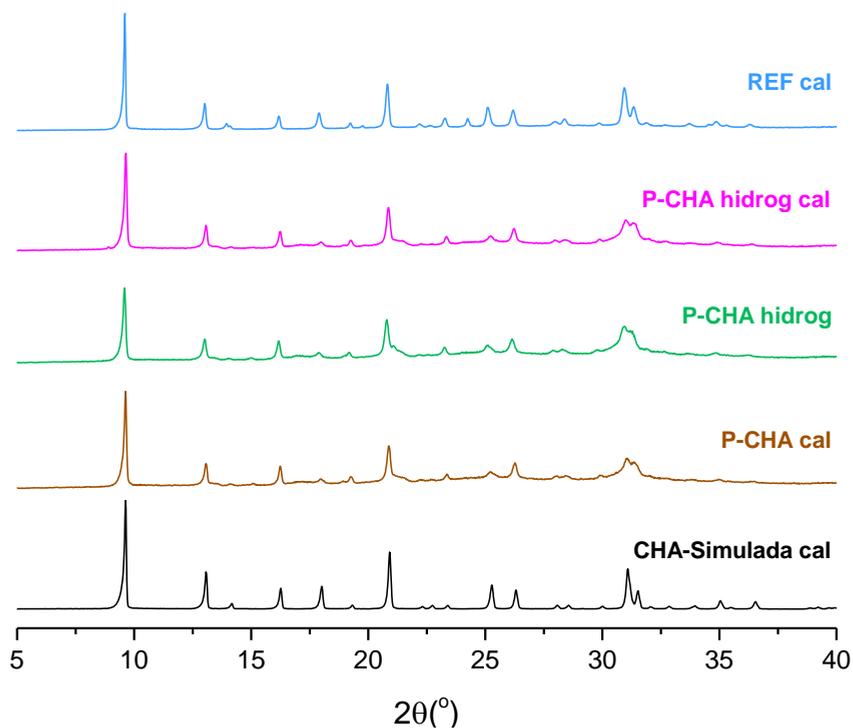
El porcentaje de pérdida de peso correspondiente a las moléculas de agua fisisorbida en ambos materiales es muy similar. Por el contrario, la muestra P-CHA presenta una menor pérdida de peso atribuida a la descomposición de las moléculas orgánicas ocluidas en el interior de la estructura, esto es debido a que del ADEO fosforado únicamente se está eliminando la parte carbonosa del mismo, formándose especies fosfato u óxidos de fósforo en el interior de las

cavidades CHA. Por tanto, para el material P-CHA el porcentaje de pérdida de peso observado no se correspondería con la pérdida total de ambos agentes directores de estructura orgánicos.

Generalmente, para eliminar ADEOs nitrogenados del interior de canales y cavidades de los materiales zeolíticos, se lleva a cabo un tratamiento de calcinación en aire a altas temperaturas. Sin embargo, para eliminar agentes directores de estructura fosforados, el tratamiento más conveniente es un proceso en dos etapas: 1ª) en atmósfera de hidrógeno a alta temperatura, para formar fosfinas tipo  $\text{PH}_3$  que puedan difundir a través de los canales zeolíticos; 2º) calcinación en aire a alta temperatura para eliminar la materia carbonosa que pueda quedar ocluida en el interior del material durante la primera etapa [29].

Por tanto, para una eliminación más completa de los cationes directores de estructura orgánicos fosforados, la muestra P-CHA se sometió en primer lugar a un tratamiento térmico en hidrógeno a 800 °C, siguiendo el procedimiento experimental descrito en el **Capítulo 3, Apartado 3.2.3.2**. A continuación, la muestra fue calcinada a 550 °C de acuerdo al procedimiento descrito en el **Capítulo 3, Apartado 3.2.3.1**. Dado que el material REF no contiene especies fosforadas como ADEO no requiere de un tratamiento térmico previo en  $\text{H}_2$ , con lo que fue calcinado directamente a 550 °C. Además y con el fin de comparar los resultados obtenidos y realizar un estudio más exhaustivo de ambas muestras, el material P-CHA también fue calcinado directamente a 550 °C. Las muestras hidrogenadas y calcinadas se identifican por la adición de « hidrog » y « cal » al final de la nomenclatura de cada una de ellas.

Tras los diferentes tratamientos térmicos se comprobó por difracción de rayos X (**Figura 6.9.**) que los materiales mantenían el patrón de difracción correspondiente a la estructura chabacita.



**Figura 6.9. Patrones de difracción de rayos X de los materiales sometidos a tratamiento térmico.**

Los materiales sometidos a los distintos tratamientos térmicos se caracterizan mediante análisis químico para conocer en qué porcentaje se habían eliminado las especies fosforadas durante los tratamientos térmicos. Los resultados obtenidos se muestran en la *Tabla 6.7*.

Tabla 6.7. Análisis químicos de los materiales sometidos a tratamiento térmico

Muestras	% Al	% P	% Si	%P <sub>red</sub>	P <sub>ADEO</sub> (mol/g)	Si/(P+Al+Si) red
<b>P-CHA cal</b>	22.79	19.95	4.71	16.75	0.103	0.10
<b>P-CHA hidrog</b>	17.30	14.58	3.88	12.71	0.060	0.11
<b>P-CHA hidrog cal</b>	17.68	14.92	3.80	12.99	0.062	0.11
<b>REF cal</b>	20.63	15.05	3.58	20.63	-	0.09

Los resultados de análisis químico recogidos en la *Tabla 6.7.* confirman la eliminación de aproximadamente un 40% de las especies fosforadas de ADEO en la muestra tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura respecto a la muestra P-CHA calcinada.

La morfología y tamaño de cristal de los materiales CHA sintetizados se estudió por microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM). En la **Figura 6.10.** se muestran las imágenes de FESEM de los materiales tipo P-CHA y REF, se observa que ambos presentan una morfología cúbica característica de la estructura cristalina chabacita [30]. El tamaño de cristal de la muestra P-CHA es aproximadamente 100 veces superior al de la muestra REF.

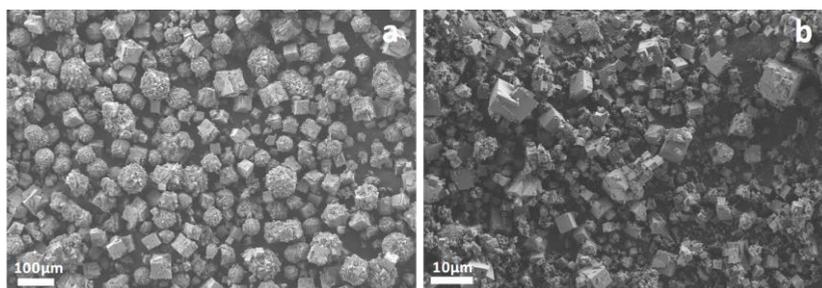


Figura 6.10. Imágenes de FESEM de (a) P-CHA y (b) REF.

En la *Tabla 6.8.* se muestran los resultados de análisis textural de las muestras P-CHA y REF sometidas a diferentes tratamientos térmicos, determinados a partir de sus isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , que se representan en la **Figura 6.11**. Los valores obtenidos son consistentes con los de análisis químico. Todas las muestras presentan valores de área BET y volumen de microporo muy similares entre sí, siendo el material P-CHA hidrogenado y calcinado (P-CHA hidrog cal) el que presenta valores superiores.

*Tabla 6.8. Propiedades texturales de los materiales con estructura CHA*

Muestras	Área BET ( $m^2/g$ )	Área de microporo ( $m^2/g$ )	Volumen de microporo ( $cm^3/g$ )
P-CHA cal	573	576	0.21
P-CHA hidrog	568	571	0.21
P-CHA hidrog cal	673	678	0.25
REF cal	635	640	0.23

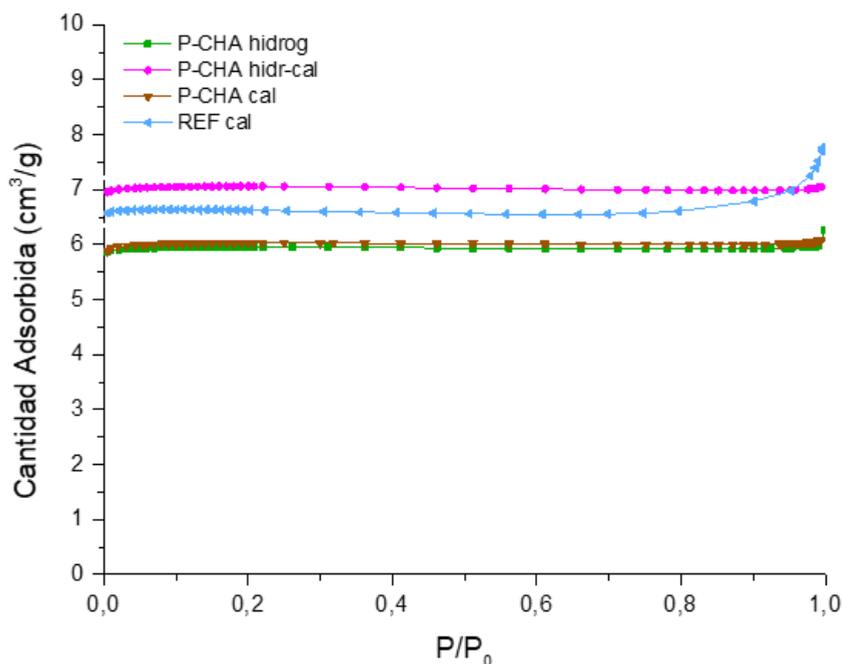
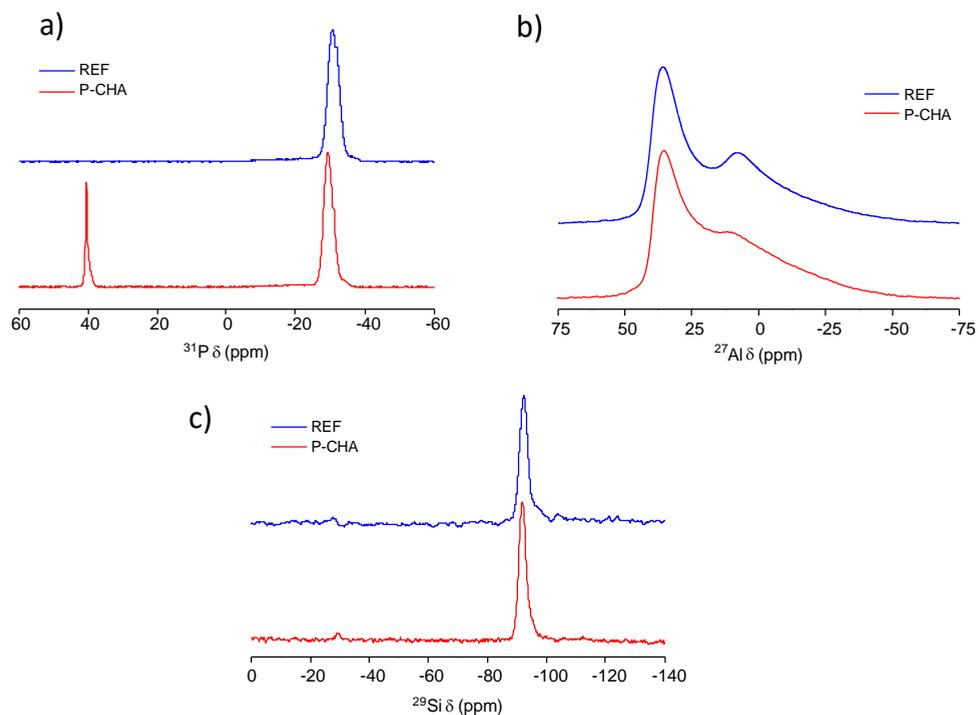


Figura 6.11. Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de los materiales tipo CHA.

## 6.5. Estudio del orden local por RMN de las muestras P-CHA y REF

Para completar la información obtenida mediante difracción de rayos X y análisis químico y con el objetivo de obtener una caracterización del orden local del material P-CHA sintetizado se realizó un estudio mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear comparando los resultados con el material de referencia (REF).

Mediante RMN de sólidos de <sup>31</sup>P, <sup>27</sup>Al y <sup>29</sup>Si se estudió la coordinación de los átomos de fósforo, aluminio y silicio de los dos materiales sintetizados.



**Figura 6.12. Espectros de RMN de (a)  $^{31}\text{P}$ , (b)  $^{27}\text{Al}$ , (c)  $^{29}\text{Si}$  de los materiales sintetizados con estructura CHA.**

Los espectros de RMN de fósforo de los materiales P-CHA y REF presentan una única señal intensa y estrecha a -30 ppm (ver **Figura 6.12. a.**), lo que sugiere la presencia de un entorno local altamente ordenado alrededor de las especies de fósforo, que es consistente con la presencia de un único entorno del P, tal y como se espera en la estructura CHA con un único sitio cristalográfico T. Además, en la muestra P-CHA se observa una única señal centrada en 40 ppm atribuida a las especies de P del catión orgánico empleado durante la síntesis como ya se ha descrito anteriormente.

En los espectros de RMN de aluminio (ver **Figura 6.12. b.**) de ambos materiales se pueden identificar al menos dos señales diferentes. Una señal mayoritaria centrada en 40 ppm y otra señal mucho más ancha a 7 ppm.

Los espectros de RMN de silicio (**Figura 6.12. c.**) presentan una única señal a -90 ppm atribuida a especies de Si aisladas. Por tanto, el mecanismo de incorporación de Si a la estructura cristalina de ambas muestras, es el de sustitución II, es decir, el silicio se incorpora en una posición de un átomo de fósforo, originando especies  $\text{Si}(\text{OAl})_4$  aisladas y generando centros ácidos tipo Brønsted [31,32] .

Para conseguir mejor resolución, ya que en el espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  (**Figura 6.12. b.**) se observan dos bandas anchas, se realizó un experimento de múltiple quantum (MQ) a 9.4T (ver **Figura 6.13.**). En los espectros RMN MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras P-CHA y REF, es posible identificar 4 señales diferentes para el aluminio, cuyos parámetros de desplazamiento químico isotrópico quedan reflejados en la *Tabla 6.9.* y permite identificar tanto especies de Al tetraédrico con entornos de  $\text{Al}(\text{OP})_4$  (señales 1, 2 y 3), como Al pentacoordinado ( $\text{Al}^{\text{V}}$ ), atribuido a la coordinación del aluminio de red con especies extrarred como OH o  $\text{H}_2\text{O}$  (señal 4) [33–35].

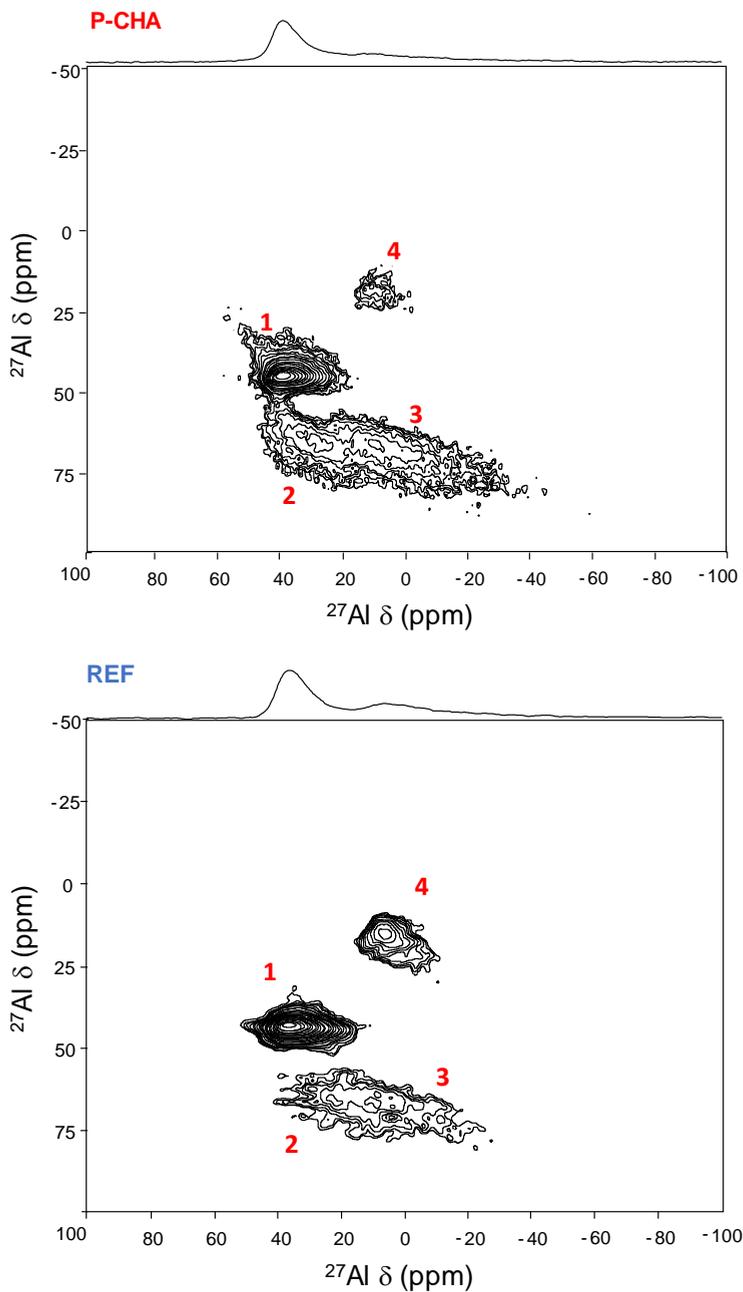


Figura 6.13. Espectros RMN MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras P-CHA y REF.

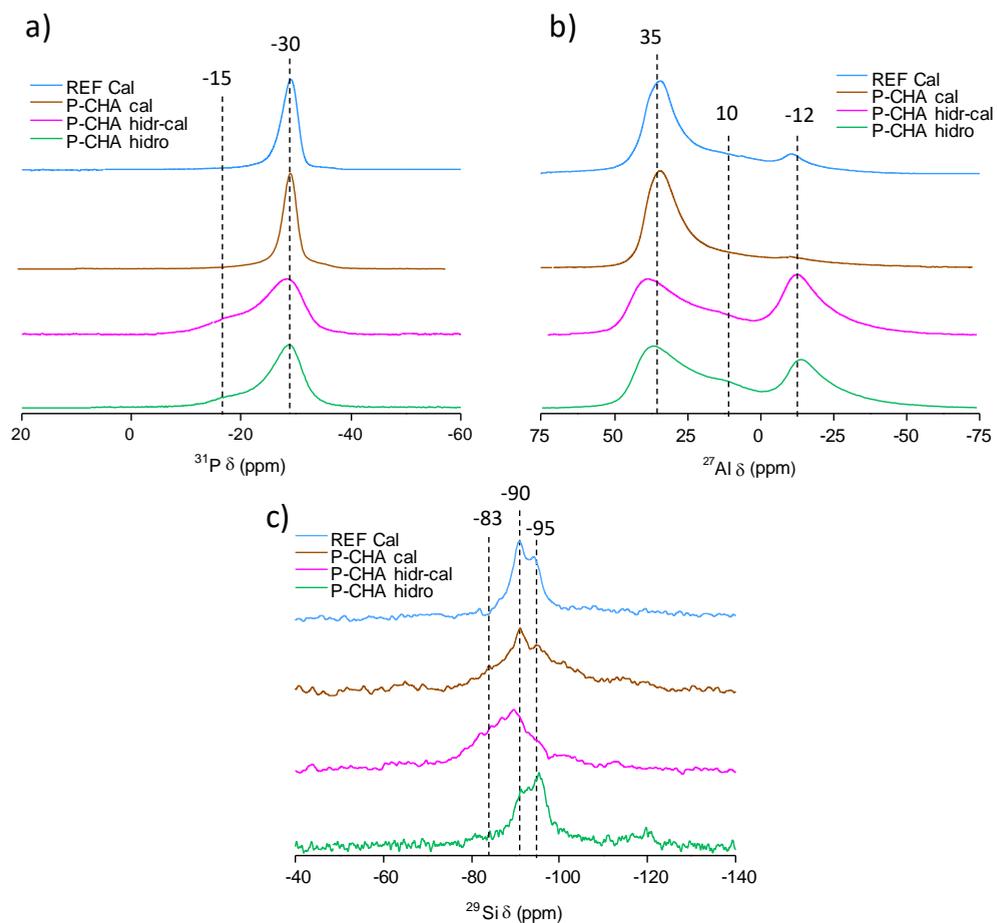
Tabla 6.9. Desplazamientos químicos isotrópicos promedios ( $\langle \delta_{iso} \rangle$ ) y productos cuadrupolares ( $\langle P_Q \rangle$ ) para las diferentes resonancias de  $^{27}\text{Al}$  identificadas en las muestras

Resonancia	$\langle \delta_{iso} \rangle$	$\langle P_Q \rangle$	Resonancia	$\langle \delta_{iso} \rangle$	$\langle P_Q \rangle$
<b>P-CHA</b>	(ppm)	(MHz)	<b>REF</b>	(ppm)	(MHz)
1	40.4	2.4	1	36.6	3.6
2	32.3	8.4	2	31.1	7.6
3	35.1	6.9	3	26.7	9.1
4	12.4	2.8	4	10.0	3.2

De los resultados de RMN de las muestras P-CHA y REF sintetizadas se puede concluir que ambos materiales presentan señales de RMN de P, Al, y Si que son consistentes con la estructura cristalina del SAPO-34 [30,36,37].

## 6.6. Estudio mediante RMN-MAS de las muestras sometidas a tratamientos térmicos

Por otra parte, se han estudiado mediante RMN los materiales P-CHA y REF sometidos a diferentes tratamientos térmicos, con el fin de comprobar si existían diferencias estructurales en los entornos locales de P, Al o Si entre los materiales calcinados y/o sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera de  $\text{H}_2$  (hidrogenados) por el hecho de utilizar ADEOs fosforados (**Figura 6.14.**).



**Figura 6.14. Espectros de RMN de (a)  $^{31}\text{P}$ , (b)  $^{27}\text{Al}$  y (c)  $^{29}\text{Si}$  de los materiales con estructura CHA sometidos a tratamientos térmicos.**

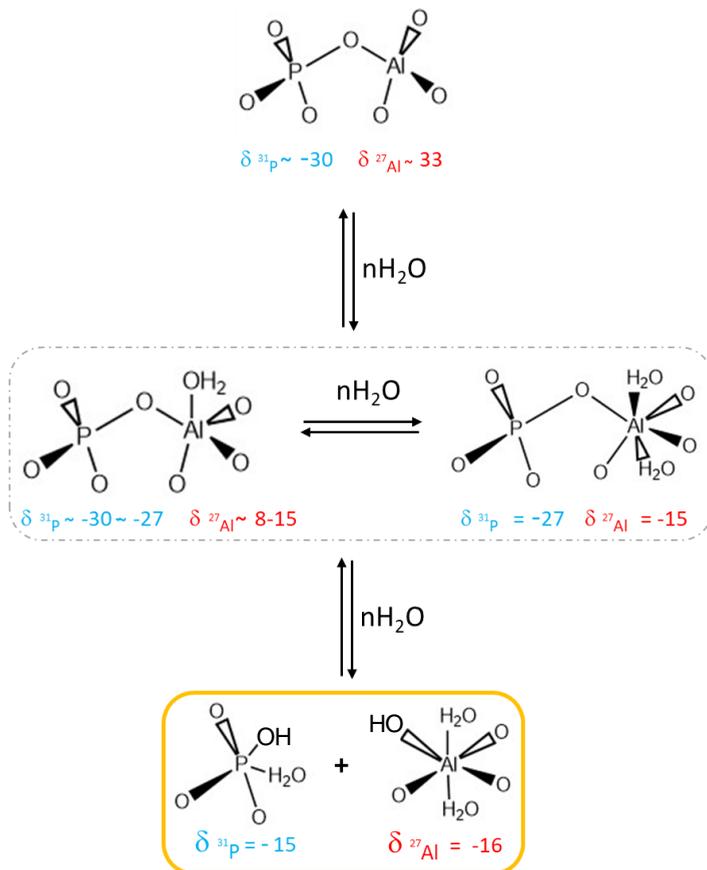
En la **Figura 6.14. a. y b.** se observa que los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$ , y de los materiales P-CHA hidro y P-CHA hidro-cal son prácticamente idénticos, por lo que sólo se discutirán los resultados obtenidos para la muestra P-CHA hidro-cal.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de las muestras P-CHA cal y REF cal (**Figura 6.14. a.**) presentan una única señal estrecha centrada en -30 ppm atribuida a átomos de fósforo en coordinación tetraédrica ( $\text{P}^{\text{IV}}$ ) y en buen acuerdo con la presencia de un único sitio cristalográfico T en la estructura de la chabacita. Adicionalmente, las muestras P-CHA hidrog y P-CHA hidrog-cal presentan un pequeño hombro en torno a -15.4 ppm asignado a átomos de fósforo pentacoordinados ( $\text{P}^{\text{V}}$ ) originados por la hidrólisis de los enlaces P-O-Al y la adsorción de una molécula de agua (ver **Figura 6.15.**) [38,39].

Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras tratadas térmicamente muestran distintas señales (**Figura 6.14. b.**). Así, se observa, que el material P-CHA hidrog-cal presenta las señales a -12 y 10 ppm atribuidas a  $\text{Al}^{\text{V}}$  y  $\text{Al}^{\text{VI}}$ , más intensas, lo que indicaría una mayor coordinación del Al en el material, posiblemente debida a la presencia de especies tipo fosfato u óxido de fósforo provenientes de la descomposición térmica del ADEO (RMN de  $^{31}\text{P}$  señal a -15.4 ppm atribuida enlaces P-O-Al (ver **Figura 6.15.**)).

Los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las muestras sometidas a tratamientos térmicos (**Figura 6.14. c.**) presentan diferencias respecto a las muestras sin calcinar (**Figura 6.12. c.**). En todas las muestras se observan bandas a -90 ppm asignadas a especies de silicio aislado  $\text{Si}(\text{OAl})_4$ , y a -95 ppm, correspondientes a islas de silicio de tipo  $\text{Si}(\text{OAl})_3$ . Además de estas dos señales, las muestras calcinadas con P (P-CHA hidrog-cal y P-CHA cal) tienen una banda ancha a -83 ppm atribuida a defectos de silicio ( $\text{SiOH}$ ) debidos a la hidrólisis de las especies de Si del borde de las islas de silicio originando especies  $\text{Si}(\text{OAl})_{3-x}(\text{SiOH})_x$  [40,41]. Las intensidades de las bandas varían según el tratamiento y el contenido en fósforo de ADEO; de forma que el material con menor contenido en fósforo (P-CHA hidrog-cal) es el que presenta mayor contenido de especies de silicio aisladas. Por tanto, se puede concluir que las

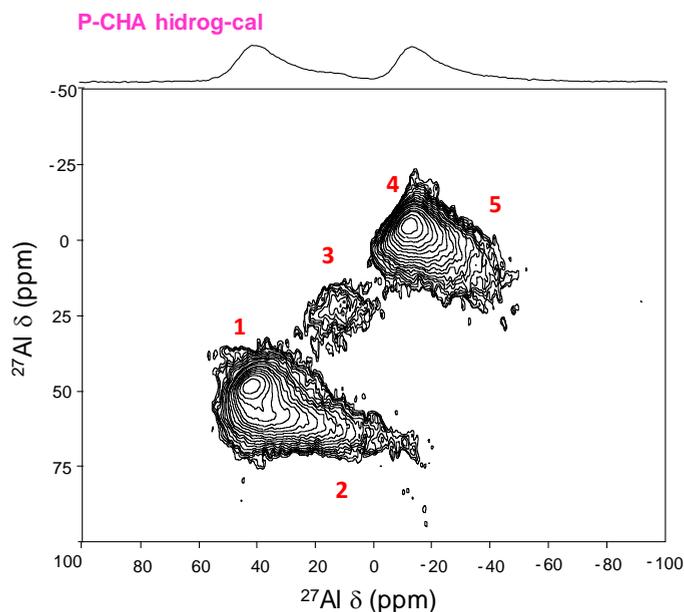
especies de fósforo extra-red promueven la presencia de silanoles y de islas de Si, pudiendo originarse especies  $[\text{Si}(\text{OAlOP})_3(\text{OAl-OH})]$ .



**Figura 6.15. Esquema del proceso de hidrólisis de los enlaces P-O-Al.**

Los espectros RMN de múltiple quantum de aluminio (RMN MQ-MAS  $^{27}\text{Al}$ ) permiten obtener una información mucho más detallada acerca de las especies de Al presente en los sólidos, por lo que se realizaron los correspondientes experimentos de RMN MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras

P-CHA hidrog-cal, P-CHA cal y REF cal. En los correspondientes espectros de las muestras P-CHA hidrog-cal y REF cal (ver **Figura 6.16.** y **Figura 6.17.**, respectivamente) se identifican 5 señales diferentes de aluminio, cuyos parámetros de desplazamiento químico isotrópico se muestran en la *Tabla 6.10.* y permiten identificar al menos cinco especies de aluminio diferentes; dos especies de Al en coordinación tetraédrica (señales 1 y 2), una especie de Al penta y dos especies de aluminio hexacoordinadas ( $\text{Al}^{\text{V}}$ , y  $\text{Al}^{\text{VI}}$ ), que estarían unidos a una o dos moléculas de agua respectivamente ( $\text{Al}(\text{OP})_4(\text{H}_2\text{O})$  y  $\text{Al}(\text{OP})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ) (señal 3 y señales 4 y 5 respectivamente) [42]. La diferencia entre las dos especies de aluminio tetraédricas (señales 1 y 2) y las dos especies hexacoordinadas (señales 4 y 5) se debe a una mayor distorsión del aluminio, la cual queda reflejada en un aumento de la constante cuadrupolar ( $P_Q$ ) como se observa en la *Tabla 6.10.*



**Figura 6.16** Espectros de RMN MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras P-CHA hidrog-cal.

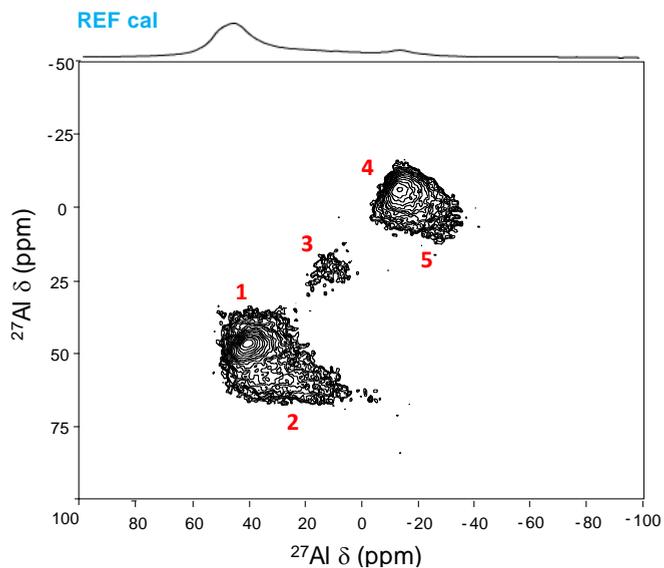
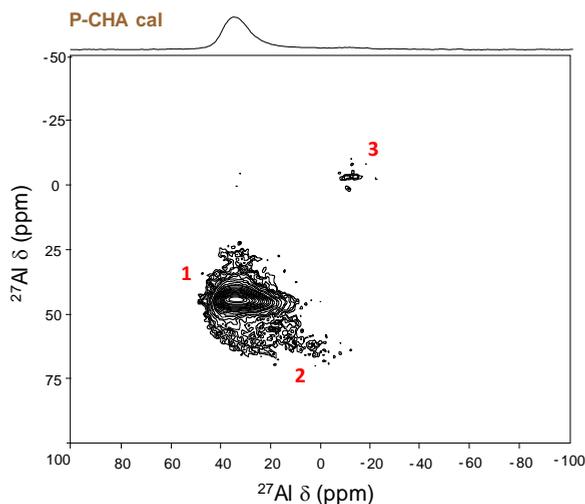


Figura 6.17. Espectro de RMN MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras REF cal.

Tabla 6.10. Desplazamientos químicos isotrópicos promedios ( $\langle \delta_{\text{iso}} \rangle$ ) y productos cuadrupolares ( $\langle P_Q \rangle$ ) para las diferentes resonancias de  $^{27}\text{Al}$  identificadas

Resonancia	$\langle \delta_{\text{iso}} \rangle$ (ppm)	$\langle P_Q \rangle$ (MHz)	Resonancia	$\langle \delta_{\text{iso}} \rangle$ (ppm)	$\langle P_Q \rangle$ (MHz)
P-CHA hidrog-cal			REF cal		
1	43.0	2.7	1	43.5	1.9
2	39.5	6.1	2	36.9	6.8
3	17.8	3.0	3	15.1	2.7
4	8.9	2.2	4	10.1	2.5
5	-11.4	5.3	5	-12.7	5.2

Por otro lado, en el espectro de RMN MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  de la muestras P-CHA cal (**Figura 6.18.**) solo se observan tres señales, que permiten distinguir dos especies diferentes de aluminio (ver *Tabla 6.11.*); Al tetraédrico ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) (señales 1 y 2) y una señal poco intensa de Al octaédrico ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) (señal 3).



**Figura 6.18.** Espectro de RMN MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  de la muestra P-CHA cal.

*Tabla 6.11.* Desplazamientos químicos isotrópicos promedios ( $\delta_{\text{iso}}$ ) y productos cuadrupolares ( $P_Q$ ) para las diferentes resonancias de  $^{27}\text{Al}$

Resonancia P-CHA cal	$\langle \delta_{\text{iso}} \rangle$ (ppm)	$\langle P_Q \rangle$ (MHz)
1	39.1	2.9
2	34.1	6.7
3	8.4	2.8

## 6.7. Estudios de acidez

La presencia de las distintas especies de Si, sugiere que las muestras tras el tratamiento térmico podrían presentar diferentes propiedades ácidas. Por ello, se realizaron experimentos de adsorción-desorción termoprogramada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>), ya que el amoníaco es capaz de difundir a través de los canales de 8 miembros por lo que esta técnica es especialmente adecuada para estudiar la acidez de zeolitas de poro pequeño como la CHA.

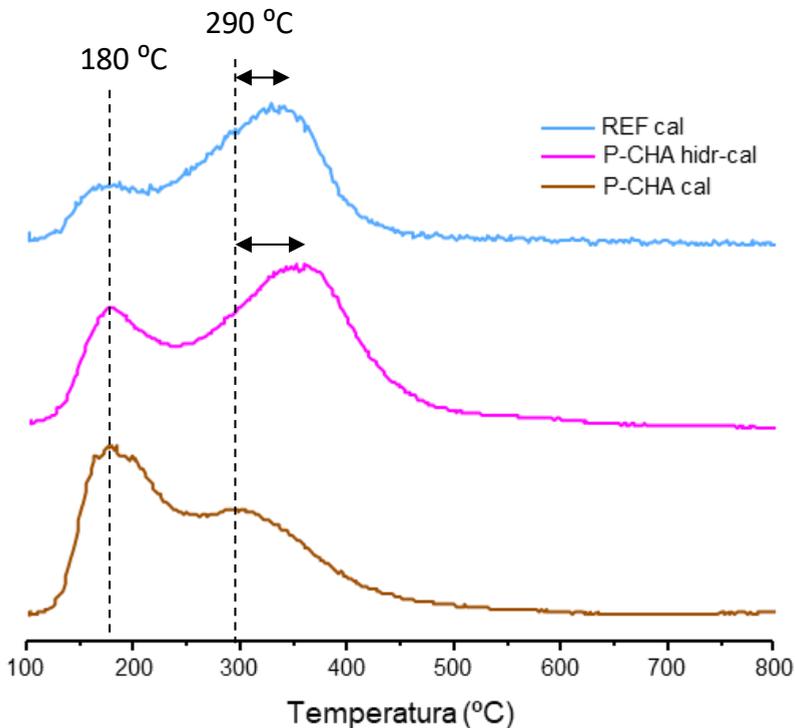
La concentración de centros ácidos totales de cada uno de los sólidos se cuantificó a partir de las moléculas de amoníaco adsorbidas por gramo de material  $V_{\text{NH}_3}$  (cm<sup>3</sup>/g) determinada mediante la adsorción de NH<sub>3</sub> a 100 °C, mediante pulsos de un volumen conocido, hasta la saturación del material (*Tabla 6.12.*).

*Tabla 6.12. Cuantificación de los centros ácidos de los materiales P-CHA y REF calculada a partir de la adsorción de NH<sub>3</sub> a 100 °C*

<b>Muestras</b>	<b>V<sub>NH<sub>3</sub></sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Acidez total (mmol NH<sub>3</sub>/g)</b>
<b>P-CHA cal</b>	7.35	0.30
<b>P-CHA hidrog-cal</b>	10.32	0.42
<b>REF cal</b>	11.11	0.45

A partir de los resultados de la *Tabla 6.12*, se puede concluir que la capacidad de adsorción de  $\text{NH}_3$  aumenta al disminuir el contenido de fósforo del ADEO; sugiriendo que existe una interacción de las especies de fósforo extra-red con el silicio de la red del SAPO.

La fuerza ácida de los materiales se estima a partir del perfil de desorción de amoníaco frente a la temperatura determinado a partir de la señal  $m/z = 15$  del espectro de masas. Los perfiles de TPD de  $\text{NH}_3$  de todos los materiales se muestran en la **Figura 6.19**.



**Figura 6.19.** Perfiles de TPD de amoníaco de los materiales P-CHA y REF sometidos a tratamientos térmicos.

En los perfiles de TPD de los tres materiales se observan dos picos de desorción bien definidos. El primer pico a una temperatura de 180 °C, se corresponde a los centros ácidos débiles, atribuidos principalmente a los grupos hidroxilos o P-OH. El segundo pico de desorción se encuentra centrado en torno a 300 - 350 °C, y se asigna a centros ácidos fuertes, correspondientes a los centros ácidos asociados a las especies de Si de la estructura zeolítica.

Integrando el área bajo la curva en cada uno de los picos de desorción (**Figura 6.20.**), se puede calcular la proporción relativa de centros ácidos débiles y fuertes para cada uno de los materiales (ver *Tabla 6.13.*) y que refiriéndolos a la concentración total de centros ácidos calculados a partir de la adsorción de NH<sub>3</sub> permiten calcular la concentración de centros ácidos fuertes y débiles en los sólidos estudiados.

Así, el material P-CHA sometido a tratamiento térmico en aire (P-CHA cal), que contiene una mayor concentración de P extra-red proveniente de la calcinación del ADEO fosforado, presenta mayor porcentaje de centros ácidos débiles, lo que se asocia a la interacción del fósforo del ADEO con los protones atribuidos a la presencia de Si en la red. Mientras, que los materiales P-CHA hidrog-cal y REF cal presentan mayor número de centros ácidos fuertes asociados a los átomos de silicio de la estructura cristalina. Además, el máximo de desorción se desplaza hacia mayores temperaturas lo que indica una mayor fuerza ácida promedio de los centros ácidos.

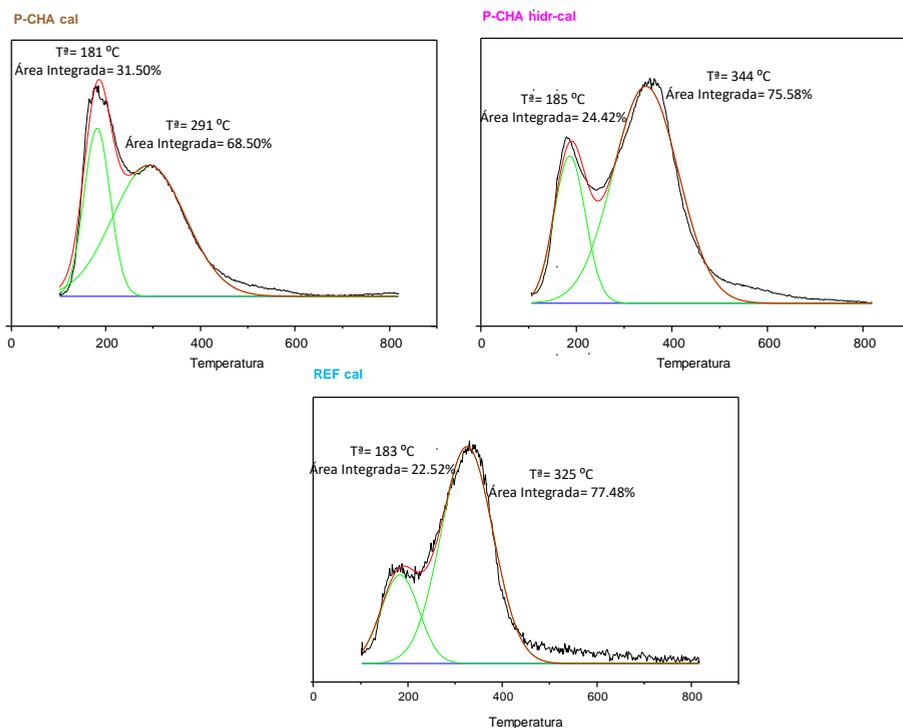


Figura 6.20. Deconvolución de los perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de cada uno de los materiales.

Tabla 6.13. Cálculo de las concentraciones centros ácidos débiles y fuertes calculada a partir de los perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> para cada uno de los materiales estudiados

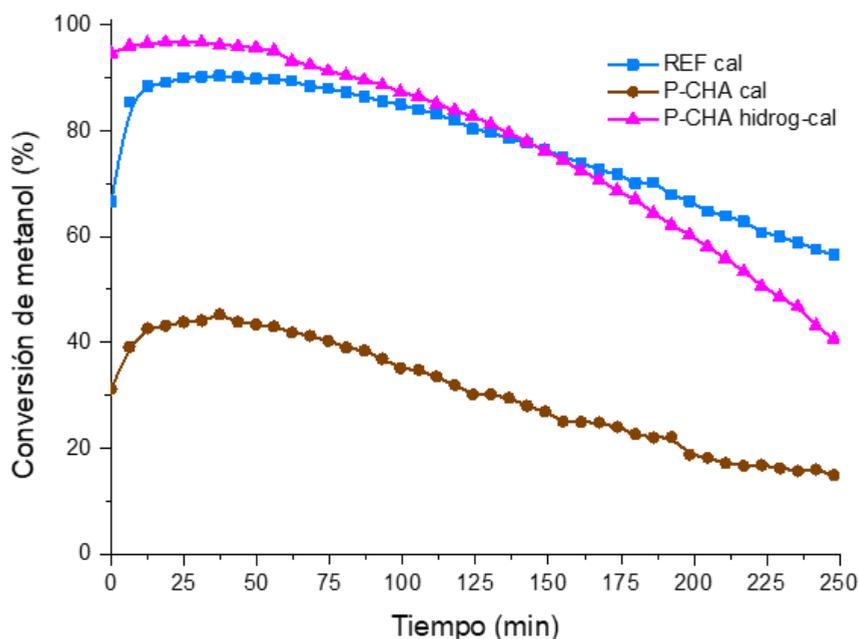
Muestras	Acidez total (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Centros ácidos débiles (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Centros ácidos fuertes (mmol NH <sub>3</sub> /g)	T <sup>a</sup> Desorción (°C)
P-CHA cal	0.30	0.09	0.21	291
P-CHA hidrog-cal	0.42	0.10	0.32	344
REF cal	0.45	0.10	0.35	325

De los resultados mostrados en la *Tabla 6.13*, se puede concluir que todas las muestras presentan una concentración de centros ácidos débiles muy similar (aproximadamente 0.09 mmol/g). Por otro lado, la concentración de centros ácidos fuertes disminuye con la concentración de fósforo en la muestra, siendo por tanto la muestra P-CHA cal, con mayor contenido en fósforo de ADEO, la que menor proporción relativa de centros ácidos fuertes presenta. No se ha observado una correlación clara entre la fuerza ácida y la concentración de P en posiciones extra-reticulares.

## 6.8. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales en el proceso MTO

La actividad catalítica de los materiales P-CHA hidrog-cal, P-CHA cal y REF cal se evaluó en la reacción de metanol a olefinas (MTO) en las condiciones de reacción descritas en el **Capítulo 3, Apartado 3.4.2**.

En la **Figura 6.21**, se muestra la evolución de la conversión de metanol con el tiempo para cada una de las muestras. El material P-CHA hidrog-cal y REF cal presentan una conversión inicial de metanol cercana al 100%, mientras que el material P-CHA cal muestra conversiones iniciales inferiores, cercanas al 50%. Sin embargo, en los perfiles de desactivación frente al tiempo de reacción se observa que el material P-CHA hidrog-cal desactiva mucho más rápido, perdiendo aproximadamente el 50% de su actividad catalítica tras 4 h de reacción.



**Figura 6.21. Conversión de metanol frente al tiempo para los materiales sometidos a trat. térmico (condiciones de reacción:  $T^a= 350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{WHSV}= 0.8\text{ h}^{-1}$ ,  $\text{m.cat}= 50\text{mg}$ ).**

Hay una cierta correlación entre la conversión máxima y la velocidad de desactivación con la fuerza ácida total de los centros ácidos. Así, la muestra P-CHA hidrog-cal que presenta la mayor fuerza ácida, es la que alcanza una mayor conversión de metanol, pero desactiva más rápido. Lo contrario ocurre para la muestra P-CHA cal, que es la que presenta menor fuerza ácida de las tres muestras estudiadas.

Si se comparan las selectividades a productos para los distintos catalizadores evaluados (*Tabla 6.14.* y **Figura 6.22.**), se observa que el material P-CHA hidrog-cal y REF cal presentan una distribución de productos similares, siendo los principales productos de reacción, etileno y propileno, alcanzando selectividades del 30% y 40% para cada una de las olefinas, respectivamente.

Sin embargo, para el material P-CHA cal se observa un aumento en la selectividad a buteno, que indica que las selectividades a productos estarían controladas por fenómenos difusionales, de tal forma que la actividad en la superficie del catalizador es más importante en las muestras P-CHA hidrog-cal y REF cal.

Tabla 6.14. Propiedades catalíticas de los materiales sometidos a trat. térmicos en la reacción MTO a valores de mitad de conversión total

Muestras	Tiempo de vida del catalizador (min) $X_{\text{Conversión } 40\%}$	Selectividad (%) al $X_{\text{Conversión}/2}$		
		$C_2 =$	$C_3 =$	$C_4 =$
P-CHA hidrog-cal	223	30.5	42.7	17.0
P-CHA cal	186	27.4	34.3	28.5
REF cal	279	34.5	43.2	15.2

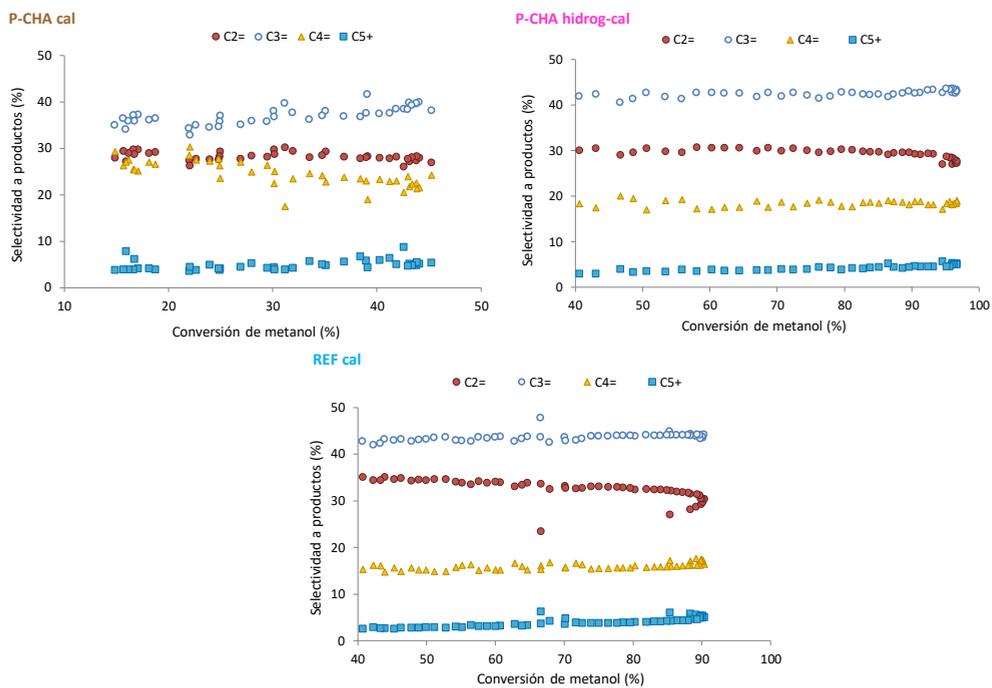
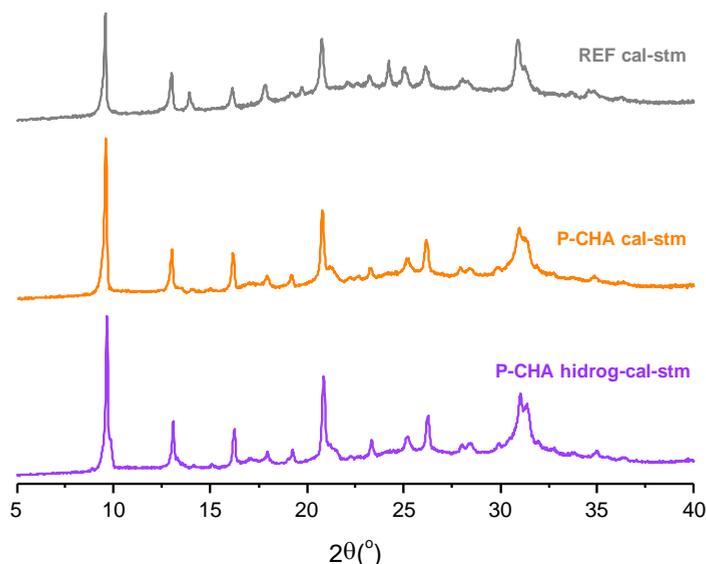


Figura 6.22. Selectividades a productos de los materiales sometidos a trat. térmico (condiciones de reacción:  $T^{\circ}= 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{WHSV}= 0.8\text{ h}^{-1}$ ,  $\text{m.cat}= 50\text{ mg}$ ).

## 6.9. Estudio de la estabilidad hidrotérmica

Se estudió la estabilidad hidrotérmica de los catalizadores sintetizados. Para ello, las muestras P-CHA hidrog-cal, P-CHA cal y REF cal fueron calcinadas en presencia de vapor de agua (100% *steaming*) a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 330 min, de acuerdo al procedimiento descrito en el **Capítulo 3, Apartado 3.2.3.3**. Las muestras son identificadas añadiendo «stm» al final de la nomenclatura.

En la **Figura 6.23.** se muestran los difractogramas de los materiales sometidos a tratamiento en presencia de vapor de agua. Se observa que los tres materiales presentan los principales picos de difracción de las muestras calcinadas (ver **Figura 6.9.**), lo que indica que todas las muestras conservan al menos parcialmente la estructura chabacita.



**Figura 6.23.** Patrones de difracción de los materiales sometidos a tratamiento en presencia de vapor de agua a 600°C tras la calcinación previa a 550 °C.

Cabe destacar, que la muestra REF cal-stm, sintetizada únicamente a partir de un ADEO nitrogenado, presenta menor cristalinidad tras el tratamiento térmico en presencia de vapor de agua que las muestras sintetizadas con ADEO fosforado (P-CHA hidrog-cal-stm y P-CHA cal-stm), lo que sugiere que las especies de fósforo extra-red en el interior de los poros del material aumentan la estabilidad estructural de los materiales frente a los tratamientos a altas temperaturas en presencia de vapor de agua.

El análisis químico de los catalizadores tras la calcinación en presencia de vapor de agua (*Tabla 6.15.*) indica que la composición química de las muestras no varía significativamente tras el tratamiento de *steaming*.

*Tabla 6.15. Análisis químico de las muestras sometidas a tratamiento térmico en presencia de vapor de agua*

Muestras	%Al	%P	%Si	%P <sub>red</sub>	P <sub>ADEO</sub> (mol/g)	Si/(P+Al+Si)
P-CHA cal-stm	23.18	20.89	4.43	17.04	0.124	0.09
P-CHA hidrog- cal-stm	18.28	15.72	3.70	13.43	0.074	0.10
REF cal-stm	20.14	14.85	3.57	14.85	-	0.09

La cristalinidad de las muestras tras el tratamiento de *steaming* se determinó midiendo las propiedades texturales de las muestras mediante isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C. Éstas se representan en la **Figura 6.24.**, mientras que los resultados de área BET y volumen de microporo son recogidos en la *Tabla 6.16.*

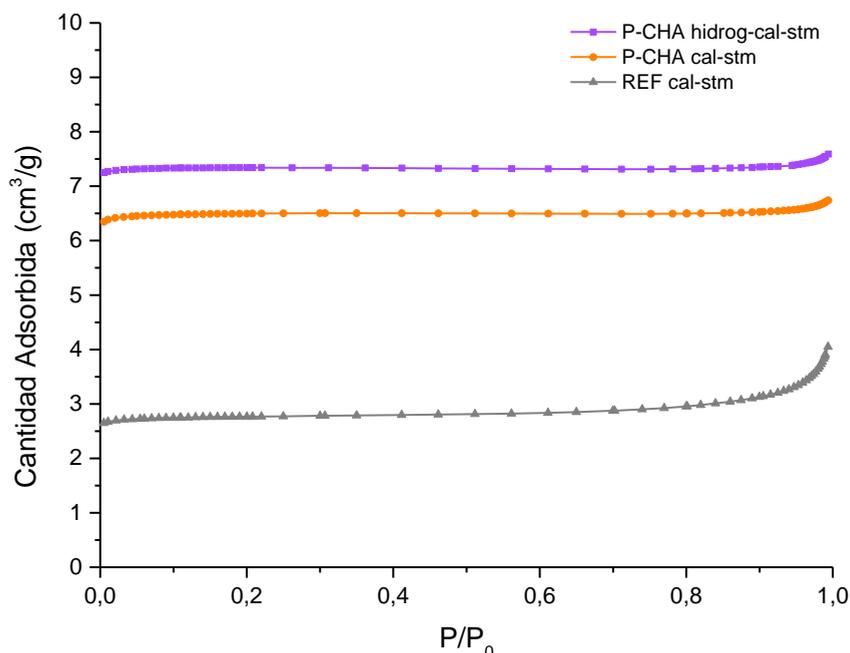


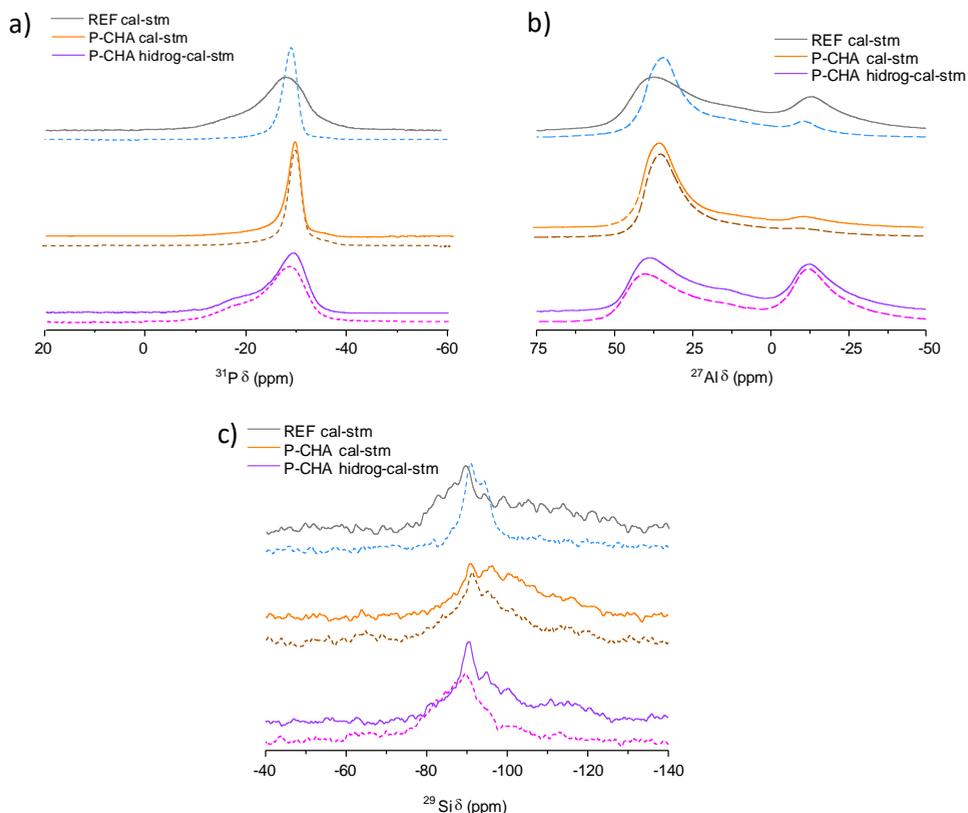
Figura 6.24. Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C de los materiales sometidos a tratamiento hidrotérmico en presencia de vapor.

Tabla 6.16. Propiedades texturales de los materiales sometidos a tratamiento de steaming

Muestras	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Área de microporo (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de microporo (cm <sup>3</sup> /g)
P-CHA cal-stm	616	618	0.23
P-CHA hidrog cal-stm	700	703	0.26
REF cal-stm	259	250	0.09

Los valores de área BET y volumen de microporo obtenidos para las muestras P-CHA hidrog-cal-stm y P-CHA cal-stm son muy similares a los de las muestras antes del tratamiento de *steaming* (ver *Tabla 6.8.*). Mientras que, cabe destacar, que la muestra REF cal-stm presenta un 60% menos de volumen de microporo tras el tratamiento térmico en presencia de vapor de agua. Ésta pérdida de microporosidad se puede atribuir a la falta de estabilidad estructural del material frente al tratamiento de *steaming*, tal y como se observa, por difracción de rayos X (ver **Figura 6.23.**).

Se realizó un estudio comparativo de las muestras por RMN de  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  antes y después de ser tratadas a 600 °C en atmósfera saturada de vapor de agua (**Figura 6.25.**) para evaluar la estabilidad de las especies de P, Al y Si en la estructura de los silicoaluminofosfatos SAPO-34



**Figura 6.25. Espectros de RMN-MAS de (a)  $^{31}\text{P}$ , (b)  $^{27}\text{Al}$ , (c)  $^{29}\text{Si}$  de los materiales antes (línea punteada) y después (línea sólida) de ser sometidos a tratamiento térmico en presencia de vapor de agua.**

En la **Figura 6.25. a. y b.** se observa que los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$  de las muestras P-CHA hidrog-cal-stm y P-CHA cal-stm son muy similares antes y después del tratamiento térmico en presencia de vapor de agua, lo que indica que las muestras que contienen especies de fósforo ocluido provenientes del ADEO son estables tras el tratamiento térmico en presencia de vapor de agua, tal y como indican los resultados de rayos X y las isotermas de  $\text{N}_2$ .

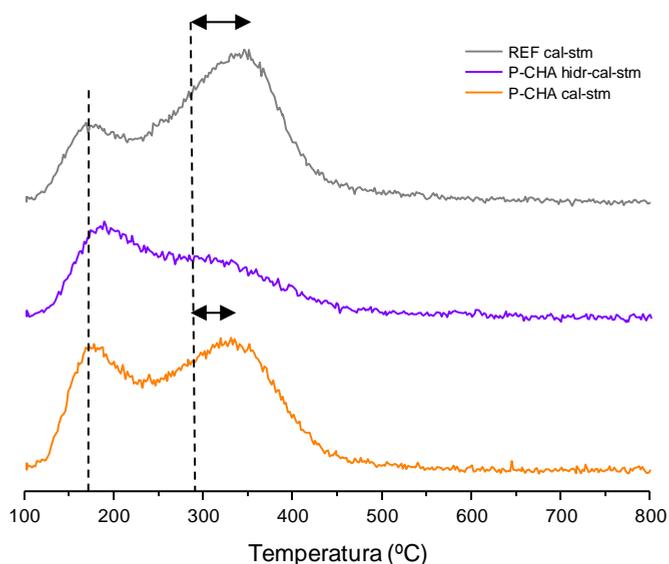
Por otro lado, en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  del material REF cal-stm muestra una resonancia adicional a la señal centrada a -30 ppm, que aparece como un hombro a -15.4 ppm, asignado a especies aluminofosfato amorfo [43]. También, en el espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  se observa una disminución de la intensidad y un desplazamiento hacia mayores valores de  $\delta$  de la resonancia centrada a 36 ppm, asignada a especies de Al en coordinación tetraédricas, a la vez que se produce un aumento de las señales centradas a 10 y -12 ppm asignadas a especies de Al penta y hexacoordinadas ( $\text{Al}^{\text{V}}$  y  $\text{Al}^{\text{VI}}$ , respectivamente). Estos cambios en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$  de la muestra REF cal-stm confirman los resultados de DRX y las propiedades texturales, indicando que la muestra es sólo parcialmente estable durante el tratamiento de *steaming*.

Los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las muestras P-CHA hidrog-cal-stm, P-CHA cal-stm y REF cal-stm (**Figura 6.14. c.**) presentan notables diferencias antes y después del tratamiento en presencia de vapor de agua. En todas las muestras sometidas a *steaming* se distinguen hasta cinco especies diferentes de silicio muy mal resueltas: la señal a -90 ppm que corresponde a especies de silicio aislado [ $\text{Si}(\text{OAl})_4$ ], y las señales a aproximadamente -95, -100, -110 y -115 ppm asignadas a islas de silicio de tipo  $\text{Si}(\text{OAl})_3$ ,  $\text{Si}(\text{OAl})_2$ ,  $\text{Si}(\text{OAl})$  y  $\text{Si}(\text{OSi})_4$  [44]; lo que indica que el Si inicialmente aislado migra durante el tratamiento con vapor de agua a altas temperaturas formando islas de silicio. Además de las señales anteriores, también se observa una banda ancha a -83 ppm atribuida a defectos de silicio ( $\text{SiOH}$ ) debidos a hidrólisis de las especies de Si del borde de las islas de silicio o la presencia de especies de silicio en posiciones extra-reticulares [40,41].

La concentración de centros ácidos (*Tabla 6.17.*) y la distribución de fuerza ácida (**Figura 6.26.**) de los materiales sometidos a tratamientos térmico en presencia de vapor de agua se estudió mediante experimentos de adsorción-desorción termoprogramada de amoníaco.

*Tabla 6.17. Cuantificación de los centros ácidos de los materiales P-CHA y REF calculada a partir de la adsorción de NH<sub>3</sub> a 100 °C*

Muestras	V <sub>NH<sub>3</sub></sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Acidez total (mmol NH <sub>3</sub> /g)
P-CHA cal-stm	8.36	0.34
P-CHA hidrog-cal-stm	6.40	0.26
REF cal-stm	7.83	0.32



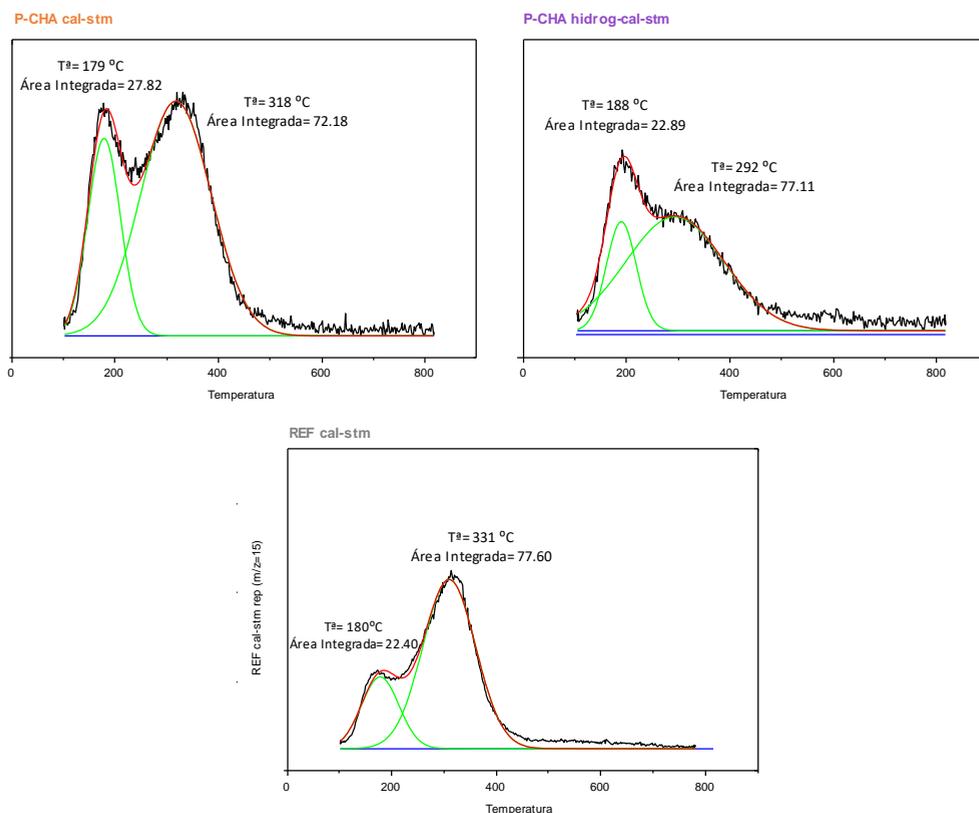
**Figura 6.26. Perfiles de TPD de amoníaco de los materiales P-CHA y REF sometidos a tratamientos hidrotermal en presencia de vapor de agua.**

En los perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de los materiales estudiados, se observa que las muestras P-CHA cal-stm y P-CHA hidrog-cal-stm (**Figura 6.26.**) presentan considerables diferencias respecto a los materiales calcinados (ver **Figura 6.19.**); por el contrario el perfil de TPD-NH<sub>3</sub> del material REF cal-stm es similar al del material calcinado.

Integrando el área bajo la curva en cada uno de los picos de desorción (ver **Figura 6.27.**) se calcula la concentración total de centros ácidos en el experimento de adsorción de NH<sub>3</sub> (ver *Tabla 6.18.*). Siendo, los materiales P-CHA cal-stm y REF cal-stm los que presentan mayor concentración de centros ácidos fuertes asociados a la presencia de Si en el aluminofosfato. Sin embargo, el perfil de TPD-NH<sub>3</sub> del material P-CHA cal-stm presenta la banda asociada a los centros ácidos fuertes con mayor anchura y desplazada hacia temperaturas superiores lo que indica que los centros ácidos tienen mayor fortaleza ácida. Por otro lado, la presencia de centros ácidos fuertes en la muestra REF cal-stm se localizarán en parte, en la fase no cristalina del material, ya que este material presenta una baja cristalinidad.

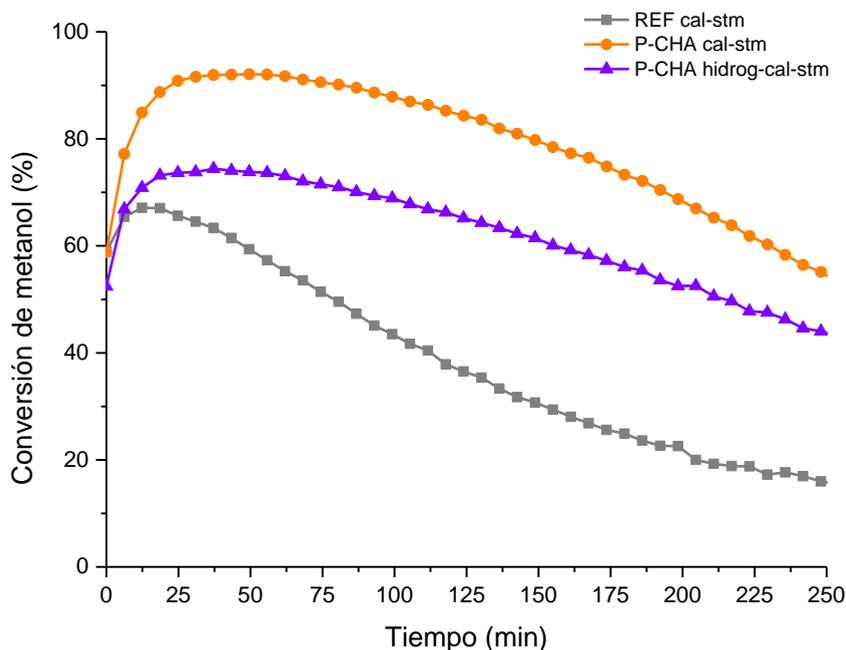
*Tabla 6.18. Cálculo de la concentración de centros ácidos débiles y fuertes calculada a partir de los perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> para los materiales sometidos a steaming*

Muestras	Acidez total (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Centros ácidos débiles (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Centros ácidos fuertes (mmol NH <sub>3</sub> /g)	T <sup>a</sup> Desorción (°C)
P-CHA cal-stm	0.34	0.09	0.25	318
P-CHA hidrog-cal-stm	0.26	0.06	0.20	292
REF cal-stm	0.32	0.07	0.25	331



**Figura 6.27. Deconvolución de los perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de cada uno de los materiales sometidos a *steaming*.**

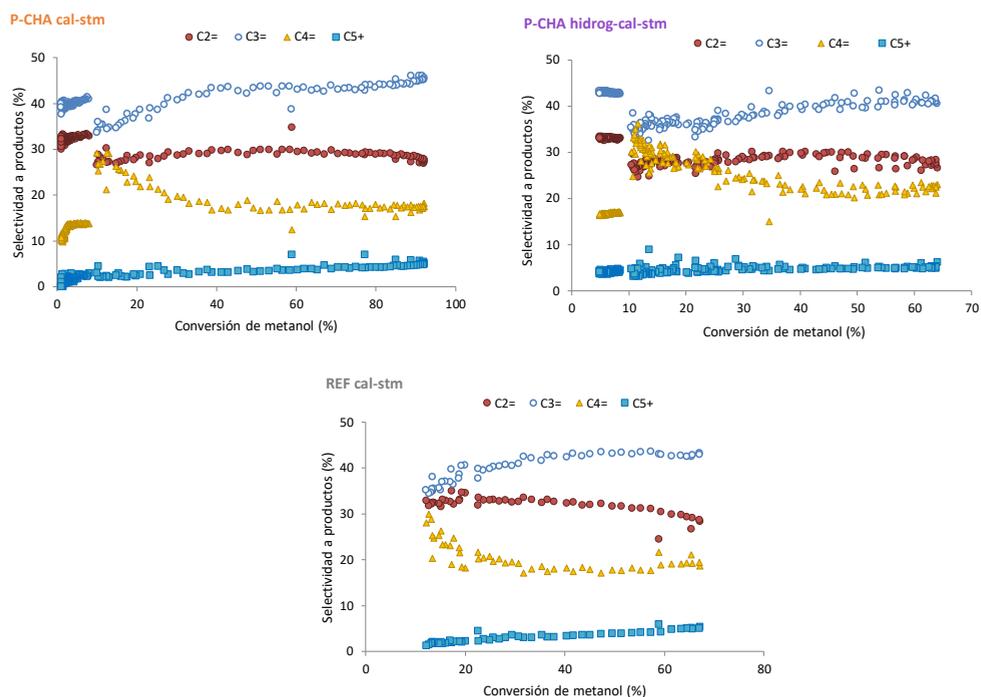
Los materiales sometidos a tratamiento térmico en presencia de vapor de agua fueron empleados en la reacción de metanol a olefinas para evaluar sus propiedades catalíticas. Tal y como se muestra en la **Figura 6.28**, los catalizadores P-CHA cal-stm y P-CHA hidrog-cal-stm, sintetizados a partir de un ADEO fosforado, exhiben conversiones de metanol muy superiores al material de referencia (REF cal-stm) demostrando una mayor estabilidad catalítica frente al tratamiento en presencia de vapor de agua a elevada temperatura.



**Figura 6.28.** Conversión de metanol frente al tiempo para los materiales sometidos a *steaming* (condiciones de reacción:  $T^a= 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{WHSV}= 0.8\text{ h}^{-1}$ ,  $\text{m.cat}= 50\text{ mg}$ ).

Al igual que en los materiales sometidos a tratamiento de calcinación, se observa una buena correlación entre el máximo de conversión, la fuerza ácida total de los centros ácidos y la superficie específica (área BET) de los catalizadores. De manera, que el catalizador P-CHA cal-stm que presenta la mayor fuerza ácida y mayor volumen de microporo, es el que alcanza una mayor conversión de metanol. Caso contrario ocurre con el catalizador REF cal-stm, ya que, aunque presenta altos valores de fuerza ácida, debido a la pérdida de microporosidad es el que presenta menores valores de conversión de metanol y sobre todo muestra una rápida desactivación; lo que sugiere que se forman oligómeros de elevado peso molecular en la superficie del catalizador desactivándolo rápidamente.

Además, si se comparan las selectividades a productos para los materiales P-CHA cal-stm, P-CHA hidrog-cal-stm y REF cal-stm (ver **Figura 6.29.**), se observa que todos los catalizadores presentan una distribución de productos similares, siendo el propileno y etileno los principales productos de reacción.



**Figura 6.29.** Selectividades a productos de los materiales sometidos a *steaming* (condiciones de reacción:  $T^a= 350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{WHSV}= 0.8\text{ h}^{-1}$ ,  $\text{m.cat}= 50\text{mg}$ ).

Por tanto, se puede concluir que la presencia de especies de P extra-red en las cavidades de la estructura chabacita aumentan su estabilidad frente a tratamientos con vapor de agua a elevada temperatura.

## 6.10. Conclusiones

Las principales conclusiones que se han alcanzado en este capítulo de la tesis doctoral a partir de los resultados mostrados son:

- Se ha logrado sintetizar el primer silicoaluminofosfato con estructura chabacita (P-CHA) a partir de una mezcla de agente directores de estructura orgánico de tipo amina y tetraalquilfosfonio incorporando ambos ADEOs en el sólido durante la cristalización de la zeolita.
- El tratamiento térmico del material P-CHA a altas temperaturas y en presencia de una corriente de  $H_2/N_2$  conduce a la descomposición del 40% del ADEO fosforado, formando especies fosfato extra-red que quedan alojadas en el interior de los poros y cavidades.
- Se han estudiado las propiedades texturales de los materiales sintetizados mediante isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  y sus propiedades ácidas mediante estudios adsorción-desorción termoprogramada de amoníaco (TPD- $NH_3$ ), permitiendo concluir que las propiedades texturales y ácidas del material P-CHA aumentan al disminuir la presencia de especies extra-red de fósforo.
- Se ha evaluado la actividad catalítica de los materiales con estructura chabacita en la reacción de metanol a olefinas (MTO) observando que al disminuir el contenido de las especies de fósforo extra-red se ve incrementada la conversión de metanol.
- Tras el tratamiento térmico de *steaming*, los materiales sintetizados con ADEO fosforado exhiben mayor cristalinidad, lo que sugiere que las especies extrarred de fósforo alojadas en el interior de los poros aumentan la estabilidad estructural de los materiales.

- Los estudios de RMN confirman que en los materiales sintetizados con ADEO fosforado las especies extrarred de P estabilizan los átomos de aluminio y fósforo de la red cristalina tras el tratamiento de *steaming*.
- Durante el tratamiento de *steaming* la fortaleza ácida de los materiales estudiados, aumenta al aumentar el contenido de fósforo de ADEO, debido a la interacción de las especies de Pextra-red con las diferentes especies de silicio en la red del SAPO.
- Los catalizadores con P-ADEO mejoran la estabilidad en la reacción de metanol a olefinas (MTO) tras el tratamiento térmico en presencia de vapor de agua.

## 6.11. Referencias

- [1] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjrgen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K.P. Lillerud, Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 5810–5831.
- [2] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu, Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization, *ACS Catal.* 5 (2015) 1922–1938.
- [3] T. Ren, M. Patel, K. Blok, Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes, *Energy.* 31 (2006) 425–451.
- [4] M. Stöcker, Methanol to olefinins (MTO) and methanol to gasoline (MTG), *Zeolites Catal. Wiley.* (2010) 687.
- [5] F. Bleken, M. Bjørgen, L. Palumbo, S. Bordiga, S. Svelle, K.P. Lillerud, U. Olsbye, The effect of acid strength on the conversion of methanol to olefins over acidic microporous catalysts with the CHA topology, *Top. Catal.* 52 (2009) 218–228.
- [6] K. Hemelsoet, J. Van Der Mynsbrugge, K. De Wispelaere, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, Unraveling the reaction mechanisms governing methanol-to-olefins catalysis by theory and experiment, *ChemPhysChem.* 14 (2013) 1526–1545.
- [7] J.F. Haw, D.M. Marcus, Well-defined (supra)molecular structures in zeolite methanol-to-olefin catalysis, *Top. Catal.* 34 (2005) 41–48.
- [8] M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, Synthesis strategies for preparing useful small pore zeolites and zeotypes for gas separations and catalysis, *Chem. Mater.* 26 (2014) 246–258.
- [9] J.C. Quirin, L.T. Yuen, S.I. Zones, Merlinoite synthesis studies with and without organocations, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2489–2494.

- [10] M. Stöcker, Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic materials and their behavior, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 3–48.
- [11] S. Wilson, P. Barger, The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 117–126.
- [12] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Another New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6092–6093.
- [13] T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, Use of different templates on SAPO-34 synthesis: Effect on the acidity and catalytic activity in the MTO reaction, *Catal. Today.* 179 (2012) 27–34.
- [14] G. Sastre, Confinement effects in methanol to olefins catalysed by zeolites: A computational review, *Front. Chem. Sci. Eng.* 10 (2016) 76–89.
- [15] I. Yarulina, S. Bailleul, A. Pustovarenko, J.R. Martinez, K. De Wispelaere, J. Hajek, B.M. Weckhuysen, K. Houben, M. Baldus, V. Van Speybroeck, F. Kapteijn, J. Gascon, Suppression of the Aromatic Cycle in Methanol-to-Olefins Reaction over ZSM-5 by Post-Synthetic Modification Using Calcium, *ChemCatChem.* 8 (2016) 3057–3063.
- [16] D. Chen, K. Moljord, A. Holmen, The effect of the particle size on methanol conversion to light olefins, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 C (2000) 2651–2656.
- [17] J.M. Campelo, F. Lafont, J.M. Marinas, M. Ojeda, Studies of catalyst deactivation in methanol conversion with high, medium and small pore silicoaluminophosphates, *Appl. Catal. A Gen.* 192 (2000) 85–96.
- [18] S. Askari, R. Halladj, M. Sohrabi, Methanol conversion to light olefins over sonochemically prepared SAPO-34 nanocatalyst, *Microporous Mesoporous Mater.* 163 (2012) 334–342.

- [19] H. Liu, E. Kianfar, Investigation the Synthesis of Nano-SAPO-34 Catalyst Prepared by Different Templates for MTO Process, *Catal. Letters*. 151 (2021) 787–802.
- [20] X. Liu, S. Ren, G. Zeng, G. Liu, P. Wu, G. Wang, X. Chen, Z. Liu, Y. Sun, Coke suppression in MTO over hierarchical SAPO-34 zeolites, *RSC Adv.* 6 (2016) 28787–28791.
- [21] G. Guo, Q. Sun, N. Wang, R. Bai, J. Yu, Cost-effective synthesis of hierarchical SAPO-34 zeolites with abundant intracrystalline mesopores and excellent MTO performance, *Chem. Commun.* 54 (2018) 3697–3700.
- [22] S. Rimaz, R. Halladj, S. Askari, Synthesis of hierarchal SAPO-34 nano catalyst with dry gel conversion method in the presence of carbon nanotubes as a hard template, *J. Colloid Interface Sci.* 464 (2016) 137–146.
- [23] M.S. Ahmad, C.K. Cheng, P. Bhuyar, A.E. Atabani, A. Pugazhendhi, N.T.L. Chi, T. Witoon, J.W. Lim, J.C. Juan, Effect of reaction conditions on the lifetime of SAPO-34 catalysts in methanol to olefins process – A review, *Fuel*. 283 (2021)..
- [24] M.J. Van Niekerk, J.C.Q. Fletcher, C.T. O'Connor, Effect of catalyst modification on the conversion of methanol to light olefins over SAPO-34, *Appl. Catal. A Gen.* 138 (1996) 135–145.
- [25] H.E. Van Der Bij, B.M. Weckhuysen, Phosphorus promotion and poisoning in zeolite-based materials: synthesis, characterisation and catalysis, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7406–7428.
- [26] V. Valtchev, G. Majano, S. Mintova, J. Pérez-Ramírez, Tailored crystalline microporous materials by post-synthesis modification, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 263–290.
- [27] A. Jentys, G. Rimplmayr, J.A. Lercher, Hydroxyl groups in phosphorus-modified HZSM-5, *Appl. Catal.* 53 (1989) 299–312.

- [28] A. Corma, J. Mengual, P.J. Miguel, Stabilization of ZSM-5 zeolite catalysts for steam catalytic cracking of naphtha for production of propene and ethene, *Appl. Catal. A Gen.* 421–422 (2012) 121–134.
- [29] F.. Rey, J. Simancas, Beyond Nitrogen Osdas, in: *Insights into Chem. Org. Struct. Agents Synth. Zeolitic Mater.*, Ed. Spring, Gómez-Hortigüela, L., 2018: pp. 103–138.
- [30] L. Zhang, Y. Huang, Crystallization and catalytic properties of molecular sieve SAPO-34 by a vapor-phase transport method, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 4522–4529.
- [31] P.P. Man, M. Briend, M.J. Peltre, A. Lamy, P. Beaunier, D. Barthomeuf, A topological model for the silicon incorporation in SAPO-37 molecular sieves: Correlations with acidity and catalysis, *Zeolites.* 11 (1991) 563–572.
- [32] I. Deroche, G. Maurin, P.L. Llewellyn, M. Castro, P.A. Wright, Silicon distribution in SAPO materials: A computational study of STA-7 Combined to <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy, *Microporous Mesoporous Mater.* 107 (2008) 268–275.
- [33] M. Castro, V.R. Seymour, D. Carnevale, J.M. Griffin, S.E. Ashbrook, P.A. Wright, D.C. Apperley, J.E. Parker, S.P. Thompson, A. Fecant, N. Bats, Molecular modeling, multinuclear NMR, and diffraction studies in the templated synthesis and characterization of the aluminophosphate molecular sieve sta-2, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 12698–12710.
- [34] Z. Han, A. Lorena Picone, A.M.Z. Slawin, V.R. Seymour, S.E. Ashbrook, W. Zhou, S.P. Thompson, J.E. Parker, P.A. Wright, Novel large-pore aluminophosphate molecular sieve STA-15 prepared using the tetrapropylammonium cation as a structure directing agent, *Chem. Mater.* 22 (2010) 338–346.

- [35] A. Lorena Picone, S.J. Warrender, A.M.Z. Slawin, D.M. Dawson, S.E. Ashbrook, P.A. Wright, S.P. Thompson, L. Gaberova, P.L. Llewellyn, B. Moulin, A. Vimont, M. Daturi, M.B. Park, S.K. Sung, I.S. Nam, S.B. Hong, A co-templating route to the synthesis of Cu SAPO STA-7, giving an active catalyst for the selective catalytic reduction of NO, *Microporous Mesoporous Mater.* 146 (2011) 36–47.
- [36] L. Zhang, Y. Huang, New Insights into Formation of Molecular Sieve SAPO-34 for MTO Reactions, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 25945–25957.
- [37] Ø.B. Vistad, D.E. Akporiaye, F. Taulelle, K.P. Lillerud, In situ NMR of SAPO-34 crystallization, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1639–1649.
- [38] L. Yang, C. Wang, L. Zhang, W. Dai, Y. Chu, J. Xu, G. Wu, M. Gao, W. Liu, Z. Xu, P. Wang, N. Guan, M. Dyballa, M. Ye, F. Deng, W. Fan, L. Li, Stabilizing the framework of SAPO-34 zeolite toward long-term methanol-to-olefins conversion, *Nat. Commun.* 12 (2021).
- [39] R. Xu, W. Zhang, J. Xu, Z. Tian, F. Deng, X. Han, X. Bao, Multinuclear solid-state NMR studies on the formation mechanism of aluminophosphate molecular sieves in ionic liquids, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 5848–5854.
- [40] Z. Li, J. Martínez-Triguero, J. Yu, A. Corma, Conversion of methanol to olefins: Stabilization of nanosized SAPO-34 by hydrothermal treatment, *J. Catal.* 329 (2015) 379–388.
- [41] Z. Li, J. Martínez-Triguero, P. Concepción, J. Yu, A. Corma, Methanol to olefins: Activity and stability of nanosized SAPO-34 molecular sieves and control of selectivity by silicon distribution, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 14670–14680.
- [42] A. Buchholz, W. Wang, M. Xu, A. Arnold, M. Hunger, Thermal stability and dehydroxylation of brønsted acid sites in silicoaluminophosphates H-SAPO-11, H-SAPO-18, H-SAPO-31, and H-SAPO-34 investigated by multi-nuclear solid-state NMR spectroscopy, *Microporous Mesoporous Mater.* 56 (2002) 267–278.

- [43] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, AlPO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with low alumina content.: I. Structural and textural characterization fo catalyst obtained with aqueous ammonia, Catal. Letters. 19 (1993) 137–142.
- [44] R.F. Moran, D.M. Dawson, S.E. Ashbrook, Exploiting NMR spectroscopy for the study of disorder in solids, Int. Rev. Phys. Chem. 36 (2017) 39–115.

# Capítulo 7

---

## GENERAL CONCLUSIONS



With the aim of developing new aluminophosphates for their study as catalysts in chemical reactions of industrial interest and/or as adsorbents, throughout this doctoral thesis different zeolitic materials have been developed with an exhaustive control of their crystalline structure, physicochemical and textural properties, as well as a study of the distribution of their acid centres for their use as heterogeneous catalysts in the Beckmann transposition reaction and in the methanol to olefins conversion process (MTO).

Throughout each chapter, the conclusions drawn from the discussion of the results presented in the chapter have been presented in detail. However, the most relevant conclusions of the present work are listed below.

#### **(iv) Aluminophosphate STA-1**

- It has been possible to synthesize the first pure aluminophosphate with SAO structure (STA-1) stable after the elimination of ADEO by calcination.
- It has been possible to incorporate for the first time silicon and germanium in the crystalline structure of the STA-1 material, obtaining the silicoaluminophosphate (SAPO-SAO) and germaniumaluminophosphate (GeAPO-SAO), both being stable upon calcination.
- A three-dimensional large-pore germaniumaluminophosphate has been obtained for the first time.
- AIPO-SAO material is a promising catalyst in the Beckmann transposition reaction.

**(v) Use of organic mixtures in the synthesis of ABC-6 zeolites**

- Different silicoaluminophosphates with erionite (ERI) and chabazite (CHA) structure have been synthesized using the co-template method in the presence of new organic molecules (DMTMAOP, TMBPirro, DMTMHBP, BPH, 2-TMA<sub>da</sub>, MP-2-TMA<sub>da</sub> y EAMP) and TEAOH o TrMA as *co-templates*.

**(vi) Synthesis of SAPO-34 using a phosphorous ADEO**

- It has been obtained from the first time a silicoaluminophosphate with chabazite structure (P-CHA) from a mixture of amine and tetraalkylphosphonium as ADEOs, being both atoms incorporated into the solid after the crystallization process.
- Thermal decomposition under air atmosphere of the occluded phosphorous ADEO leads to the formation of extra-reticular phosphate species, which are occluded inside the cavities of the material. On the contrary, if the heat treatment is carried out under H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere, a partial elimination of the phosphorous species (40%) in the form of volatile phosphines occurs.
- The BET Surface area and micropore volume of SAPOs-CHA increase with the decrease of extra-reticular phosphorous species.
- The concentration of acid centers of CHA silicoaluminophosphates decreases with the content of extra-reticular phosphorous species.
- Methanol conversion in the MTO process increases with the decrease in the content of extra-reticular phosphorous species, in accordance with the acidic properties of the materials.

- The presence of extra-reticular phosphorous increases the structural stability of SAPO-34 zeolites after the steaming treatment.
- The acidic properties of SAPO-CHA solids after the steaming treatment increase concomitantly with the content of phosphorous. This fact is attributed to the interaction of the extra-reticular phosphorus species with the different silicon species of the SAPO framework.
- Catalyst deactivation after steaming treatment in the methanol to olefin reaction (MTO) decreases with phosphorous content.

Con el objetivo de desarrollar nuevos aluminofosfatos para su estudio como catalizadores en reacciones químicas de interés industrial y/o como adsorbentes, a lo largo de esta tesis doctoral se han desarrollado diferentes materiales zeolíticos con un control exhaustivo de su estructura cristalina, propiedades fisicoquímicas y texturales, así como un estudio de la distribución de sus centros ácidos para su uso como catalizadores heterogéneos en la reacción de transposición de Beckmann y en el proceso de conversión de metanol a olefinas (MTO).

A lo largo de cada capítulo se han expuesto de manera detallada las conclusiones obtenidas de la discusión de los resultados presentados en el mismo. Sin embargo, a continuación se enumeran las conclusiones más relevantes del presente trabajo.

#### **(iv) Aluminofosfatos STA-1**

- Se ha logrado sintetizar el primer aluminofosfato puro con estructura tipo SAO (STA-1) estable tras la eliminación del ADEO por calcinación.
- Se ha conseguido incorporar por primera vez silicio y germanio en la estructura cristalina del material STA-1, obteniendo el silicoaluminofosfato (SAPO-SAO) y germanoaluminofosfato (GeAPO-SAO), siendo estables ambos a la calcinación.
- Se ha obtenido por primera vez un germanoaluminofosfato zeolítico tridimensional de poro grande.
- El material AIPO con estructura SAO es un catalizador prometedor en la reacción de transposición de Beckmann.

**(v) Empleo de mezclas orgánicas en la síntesis de zeolitas de la familia ABC-6**

- Se han sintetizado diferentes silicoaluminofosfatos con estructura erionita (ERI) y chabacita (CHA) utilizando el método de *co-template* en presencia de nuevas moléculas orgánicas sintéticas (DMTMAOP, TMBPirro, DMTMHBP, BPH, 2-TMA<sub>da</sub>, MP-2-TMA<sub>da</sub> y EAMP) y TEOH o TrMA como *co-templates*.

**(vi) Síntesis de SAPO-34 mediante el empleo de un ADEO fosforado**

- Se ha obtenido el primer silicoaluminofosfato con estructura chabacita (P-CHA) a partir de una mezcla de ADEOs de tipo amina y tetraalquilfosfonio incorporándose ambos en el sólido tras el proceso de cristalización.
- La descomposición térmica en aire del ADEO fosforado ocluido da lugar a la formación de especies fosfato extra-reticulares, que quedan ocluidas en el interior de las cavidades del material. Por el contrario, si el tratamiento térmico se realiza en atmósfera de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, se produce la eliminación parcial (40%) de las especies de fósforo en forma de fosfinas volátiles.
- El área superficial BET y volumen de microporo de los SAPOs CHA aumentan al disminuir la presencia de especies extra-red de fósforo.
- La concentración de centros ácidos de los silicoaluminofosfatos CHA disminuye con el contenido de fósforo extra-reticular.

- La conversión de metanol en el proceso MTO aumenta al disminuir el contenido de las especies de fósforo extrarred, de acuerdo con las propiedades ácidas de los materiales.
- La presencia de P extra-reticular aumenta la estabilidad estructural de las zeolitas SAPO-CHA tras el tratamiento de *steaming*.
- Las propiedades ácidas de los sólidos SAPO-CHA tras el tratamiento de *steaming*, aumentan al aumentar el contenido en fósforo, atribuyéndose a la interacción de las especies de P-extrarred con las diferentes especies de silicio de la red del SAPO.
- La desactivación del catalizador tras el tratamiento de *steaming* en la reacción de metanol a olefinas (MTO) disminuye con el contenido en fósforo.

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

---



## Capítulo 1. Introducción

Figura 1.1. Unidades de construcción secundarias (SBU) de las zeolitas.....	27
Figura 1.2. Unidades de construcción compuestas (CBUs). .....	28
Figura 1.3. Diámetro de poro de las zeolitas con estructura LTA, MFI, BEA y DON. ....	30
Figura 1.4. Construcción esquemática de un aluminofosfato microporoso a partir de sus unidades tetraédricas básicas.....	32
Figura 1.5. Mecanismo I de incorporación de átomos de silicio. ....	33
Figura 1.6. Mecanismo II de incorporación de silicio en redes aluminofosfato. ....	33
Figura 1.7. Mecanismo III de incorporación de silicio en la red de un aluminofosfato.	34
Figura 1.8. Mecanismo II+III de incorporación de silicio en la red aluminofosfato. ....	34
Figura 1.9. Mecanismo I de incorporación de dopantes en la red aluminofosfato.....	35
Figura 1.10. Mecanismo II de incorporación de dopantes en la red aluminofosfato...	36
Figura 1.11. Sección transversal de los poros de aluminofosfatos.....	37
Figura 1.12. Curva de crecimiento cristalino de un material zeolítico. ....	40
Figura 1.13. Representación esquemática del mecanismo de cristalización zeolítico propuesto por Burkett y Davis de la zeolita ZSM-5. ....	41

## Capítulo 3. Procedimiento Experimental

Figura 3.1. Moléculas orgánicas sintetizadas utilizadas como ADEOs para la síntesis de materiales microporosos. ....	73
Figura 3.2. Moléculas orgánicas comerciales utilizadas como ADEOs para la síntesis de materiales microporosos. ....	74
Figura 3.3. Ruta sintética del agente director de estructura DEBOP.....	77
Figura 3.4. Ruta sintética para la obtención del agente director TMBPirro. ....	79
Figura 3.5. Ruta de síntesis para la obtención de TMBPipe. ....	82
Figura 3.6. Ruta de síntesis para la obtención de DMTMAOP.....	84
Figura 3.7. Ruta sintética para la obtención de DTMHBP.....	87
Figura 3.8. Ruta sintética para la obtención de BPH. ....	89

Figura 3.9. Ruta sintética que conduce al agente director de estructura 2-TMAd.....	91
Figura 3.10. Ruta sintética para la obtención de MP-2-TMAd.....	93
Figura 3.11. Ruta de síntesis para la obtención de EAMP. ....	95
Figura 3.12. Rampa de calcinación de los materiales estudiados. ....	105
Figura 3.13. Rampa de reducción de los materiales estudiados. ....	106
Figura 3.14. Rampa de steaming de los materiales estudiados. ....	107
Figura 3.15. Interferencia a) constructiva y b) destructiva respectivamente.....	108
Figura 3.16. Niveles de energía del spín nuclear. ....	115
Figura 3.17. Representación esquemática del desplazamiento químico de los diferentes entornos de Si en materiales $\text{AlPO}_4$ mediante RMN-MAS. ....	120

#### **Capítulo 4. Aluminofosfatos STA-1**

Figura 4.1. Unidades de construcción secundarias de la estructura cristalina STA-1.	135
Figura 4.2. a) Proyección de la estructura STA-1 en el plano [100]; b) Representación tridimensional de la estructura STA-1. ....	136
Figura 4.3. Patrón de difracción de rayos X simulado del Mg-aluminofosfato STA-1.	137
Figura 4.4. Agente director de estructura orgánico DEBOP. ....	138
Figura 4.5. Difractograma de rayos X del AIPO-SAO.....	139
Figura 4.6. Comparativa de los difractogramas de rayos X del AIPO-SAO sintetizado, del AIPO-SAOcal y del material STA-1 simulado. ....	140
Figura 4.7. Patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados. ....	141
Figura 4.8. Patrones de difracción de rayos X de los materiales calcinados. ....	142
Figura 4.9. Imágenes de FESEM de (a) AIPO-SAO, (b) SAPO-SAO y (c) GeAPO-SAO... ..	143
Figura 4.10. Análisis termogravimétrico (TG) de los materiales tipo SAO; (línea sólida: TG, línea punteada: DSC).....	145
Figura 4.11. Espectro RMN CP-MAS de $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ del AIPO-SAO (superior) comparado con el espectro de RMN $^{13}\text{C}$ de DEBOP disuelto en cloroformo deuterado (inferior). ....	148

Figura 4.12. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de los materiales tipo SAO.....	149
Figura 4.13. Espectro de RMN de (a) <sup>31</sup> P (14.1 T), (b) <sup>27</sup> Al registrado a 9.4 T (negro) y 14.1 T (rojo) y (c) <sup>19</sup> F (14.1T) de la muestra AIPO-SAO.....	150
Figura 4.14. Espectros de RMN MQ-MAS de <sup>27</sup> Al del AIPO-SAO (a)14.1 T (b) 9.4T....	151
Figura 4.15. Espectro de RMN de correlación MQ-INEPT de <sup>31</sup> P- <sup>27</sup> Al.....	153
Figura 4.16. (a) Curvas de acumulación de CP MAS <sup>1</sup> H- <sup>31</sup> P (14.1 T) para las ocho señales <sup>31</sup> P identificadas. (b) Espectro de RMN de CP-HETCOR de <sup>1</sup> H- <sup>31</sup> P (14.1T) registrado a un tiempo de contacto de 0.25 ms.....	154
Figura 4.17. (a) Espectro de RMN MAS de <sup>19</sup> F (14.1T) de AIPO-SAO. (b) Espectro de RMN CP-MAS <sup>19</sup> F- <sup>31</sup> P (14.1T). (c) Espectro de RMN-HMQC <sup>19</sup> F- <sup>27</sup> Al (14.1T). (d) Comparación del espectro RMN-HMQC <sup>19</sup> F- <sup>27</sup> Al con cortes extraídos del espectro de RMN de <sup>27</sup> Al.....	155
Figura 4.18. Construcción esquemática formada por especies puente de Al-F-Al (átomos de Al en naranja ; P en negro y O en rojo).....	156
Figura 4.19. Comparativa del espectro de RMN (a) <sup>31</sup> P (9.4T) (b) <sup>27</sup> Al (14.1T) para el SAPO-SAO (línea negra) y el AIPO-SAO (línea roja). .....	157
Figura 4.20. Espectro de RMN de <sup>29</sup> Si (9.4T,) del SAPO-SAO.....	157
Figura 4.21. Comparativa del espectro de RMN (a) <sup>31</sup> P (9.4T) (b) <sup>27</sup> Al (14.1T,) del GeAPO-SAO SAO (línea negra) y del AIPO-SAO (línea roja).....	158
Figura 4.22. (a) Espectro de RMN <sup>27</sup> Al del AIPO-SAO cal (9.4T), (b) Espectro de RMN MQ-MAS de <sup>27</sup> Al con las diferentes señales extraídas.....	160
Figura 4.23. Espectro de RMN <sup>31</sup> P del AIPO-SAO cal (9.4T). .....	161
Figura 4.24. Espectro de RMN <sup>27</sup> Al- <sup>31</sup> P MQ-INEPT (9.4T) del AIPO-SAO cal. ....	162
Figura 4.25. Localización más estable de la molécula orgánica DEBOP, con un empaquetamiento de 4 moléculas de ADEOs/c.u.....	164
Figura 4.26. Refinamiento de Rietveld del AIPO-SAO sintetizado.....	165
Figura 4.27. Refinamiento de Rietveld del AIPO-SAOcal.....	166

Figura 4.28. Estructura cristalina del AIPO-SAO sintetizado (izquierda) y del AIPO-SAO cal (derecha). .....	167
Figura 4.29. Estructura cristalina del AIPO-SAO sintetizado con la posición más favorable energeticamente de los iones fluoruro obtenida mediante calculos DFT.....	168
Figura 4.30. Estructura cristalina del AIPO-SAO sintetizado con el agente director de estructura orgánico en el interior de los canales. ....	169
Figura 4.31. Espectro de IR tras la activación de la muestra (línea roja). Espectro diferencia tras adsorción de CO para el SAPO-SAO (línea negra).....	171
Figura 4.32. Espectro de IR tras la activación de la muestra (línea roja). Espectro diferencia tras adsorción de CO para la muestra GeAPO-SAO (línea negra).....	172
Figura 4.33. Espectro de IR tras la activación de la muestra (línea roja). Espectro diferencia tras adsorción de CO para la muestra AIPO-SAO (línea negra). ....	173
Figura 4.34. Comparativa de los espectros diferencia tras adsorción de CO en la región OH de los diferentes materiales sintetizados. ....	174
Figura 4.35. Comparativa de espectros diferencia tras adsorción de CO en la región del CO de los diferentes materiales sintetizados. ....	175
Figura 4.36. Esquema de la reacción de transposición de Beckman de la oxima de la ciclohexanona a $\epsilon$ -caprolactama con sus principales productos secundarios...	176
Figura 4.37. Conversión a $\epsilon$ -caprolactama frente al tiempo de los catalizadores estudiados (condiciones de reacción: $T^a = 325 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{WHSV} = 0.79 \text{ h}^{-1}$ ). ....	178
Figura 4.38. Selectividad a $\epsilon$ -caprolactama frente al tiempo de los catalizadores estudiados (condiciones de reacción: $T^a = 325 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{WHSV} = 0.79 \text{ h}^{-1}$ ). ....	179
Figura 4.39. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores tras el primer ciclo de la reacción de Beckmann. ....	180
Figura 4.40. Selectividad a $\epsilon$ -caprolactama para cada uno de los catalizadores frescos y regenerados al final de la reacción. ....	182

## Capítulo 5. Empleo de mezclas orgánicas en la síntesis de zeolitas de la Familia ABC-6

Figura 5.1. (a) Proyección de las estructuras en el plano [001]. (b) Proyección de una secuencia de apilamiento ABC de tres capas. ....	195
Figura 5.2. Principales unidades de construcción de familias ABC-6. ....	196
Figura 5.3. Imágen en perspectiva (izquierda) y proyección paralela de la celda unidad a lo largo del eje [010] de la estructura erionita (ERI) y chabacita (CHA). ....	196
Figura 5.4. Moléculas orgánicas utilizadas como ADEO en la síntesis de materiales con estructura ERI. ....	198
Figura 5.5. Comparativa de los difractogramas de rayos X de los materiales ERI sintetizados con una zeolita ERI simulada. *(Nota: Las flechas sobre los difractogramas indican la presencia de impurezas). ....	200
Figura 5.6. Espectro de RMN CP-MAS $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ de la muestra ERI 1 comparado con los espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ de DMTMAOP y TEAOH en disolución.....	202
Figura 5.7. Espectro de RMN CP-MAS $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ de la muestra ERI 2 comparado con los espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ de DMTMAOP y TrMA en disolución.....	202
Figura 5.8. Espectro de RMN CP-MAS $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ de la muestra ERI 3 comparado con los espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ de TMPirro y TrMA en disolución.....	203
Figura 5.9. Espectro de RMN CP-MAS $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ de la muestra ERI 4 comparado con los espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ de TMPipe y TEAOH en disolución. ....	203
Figura 5.10. Espectro de RMN CP-MAS $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ de la muestra ERI 5 comparado con los espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ de DTMHBP y TEAOH en disolución. ....	204
Figura 5.11. Espectro de RMN CP-MAS $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ de la muestra ERI 6 comparado con los espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ de BPH y TEAOH en disolución.....	204
Figura 5.12. Análisis termogravimétrico de los silicoaluminofosfatos ERI (TGA). ....	206
Figura 5.13. Curva de DTG de los silicoaluminofosfatos ERI.....	207
Figura 5.14. Difractogramas de rayos X de los materiales ERI calcinados.....	209

Figura 5.15. Imágenes de FESEM de los materiales (a) ERI 1, (b) ERI 2, (c) ERI 3, (d) ERI 4, (e) ERI 5 y (f) ERI 6.....	211
Figura 5.16. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de materiales ERI.....	212
Figura 5.17. Espectros de RMN-Mas de (a) <sup>31</sup> P, (b) <sup>27</sup> Al y (c) <sup>29</sup> Si de los silicoaluminofosfatos con estructura ERI. ....	214
Figura 5.18. Esquema de la estructura erionita.....	215
Figura 5.19. Catión orgánico TMAda. ....	217
Figura 5.20. Moléculas orgánicas estructuralmente similares al N,N,N-trimetil-1-adamantamonio. ....	218
Figura 5.21. Difractogramas de rayos X de los materiales estudiados comparados con una zeolita simulada con estructura CHA.....	219
Figura 5.22. Espectro de RMN CP-MAS <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C de la muestra CHA 1 comparado con los espectros de RMN de <sup>13</sup> C de 2-TMAda y TEOH en disolución.....	221
Figura 5.23. Espectro de RMN CP-MAS <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C de la muestra CHA 2 comparado con los espectros de RMN de <sup>13</sup> C de MP-2-TMAda y TEOH en disolución. ....	221
Figura 5.24. Espectro de RMN CP-MAS <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C de la muestra CHA 3 comparado con los espectros de RMN de <sup>13</sup> C de EAMP y TEOH en disolución. ....	222
Figura 5.25. Análisis termogravimétrico de los silicoaluminofosfatos chabacita a) Curva de TG; b) Curva de DSC.....	225
Figura 5.26. Difractogramas de rayos X de los materiales CHA calcinados.....	227
Figura 5.27. Imágenes de FESEM de los materiales (a) CHA 1, (b) CHA 2 y (c) CHA 3.....	228
Figura 5.28. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de los silicoaluminofosfatos CHA. ....	229
Figura 5.29. Espectros de RMN de (a) <sup>31</sup> P, (b) <sup>27</sup> Al, (c) <sup>29</sup> Si de los silicoaluminofosfatos con estructura CHA.....	230

## Capítulo 6. Síntesis y actividad catalítica de catalizadores SAPO-34 (CHA) conteniendo P extra-reticular

Figura 6.1. (a) Dibujo en perspectiva de los anillos D6R y proyección del contenido de la celda unidad a lo largo del eje b. (b) Representación tridimensional de la estructura CHA. (c) Proyección de la estructura en el plano [001].	243
Figura 6.2. Agentes directores de estructura orgánicos cyclam (Et) <sub>4</sub> PBr y TBAOH.	244
Figura 6.3. Agentes directores de estructura orgánico 2-TMAdA y TEOH.	245
Figura 6.4. Difractogramas de rayos X de los materiales P-CHA y REF comparados con una zeolita simulada con estructura CHA.	246
Figura 6.5. Espectros de RMN de <sup>31</sup> P de los materiales REF y P-CHA comparados con el espectro de RMN de <sup>31</sup> P de [P(Et) <sub>4</sub> ]Br en disolución (imagen inferior).	247
Figura 6.6. Espectro de RMN CP-MAS <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C de la muestra P-CHA comparado con los espectros de RMN de <sup>13</sup> C de cyclam y tetraetilfosfonio en disolución.	250
Figura 6.7. Análisis termogravimétrico del material P-CHA (línea sólida: TG; línea punteada: DSC).	253
Figura 6.8. Análisis termogravimétrico del material REF (línea sólida: TG; línea punteada: DSC).	253
Figura 6.9. Patrones de difracción de rayos X de los materiales sometidos a tratamiento térmico.	256
Figura 6.10. Imágenes de FESEM de (a) P-CHA y (b) REF.	258
Figura 6.11. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de los materiales tipo CHA.	259
Figura 6.12. Espectros de RMN de (a) <sup>31</sup> P, (b) <sup>27</sup> Al, (c) <sup>29</sup> Si de los materiales sintetizados con estructura CHA.	260
Figura 6.13. Espectros RMN MQ-MAS de <sup>27</sup> Al de las muestras P-CHA y REF.	262
Figura 6.14. Espectros de RMN de (a) <sup>31</sup> P, (b) <sup>27</sup> Al y (c) <sup>29</sup> Si de los materiales con estructura CHA sometidos a tratamientos térmicos.	264
Figura 6.15. Esquema del proceso de hidrólisis de los enlaces P-O-Al.	266

Figura 6.16 Espectros de RMN MQ-MAS de $^{27}\text{Al}$ de las muestras P-.CHA hidrog-cal.	267
Figura 6.17. Espectro de RMN MQ-MAS de $^{27}\text{Al}$ de las muestras REF cal. ....	268
Figura 6.18. Espectro de RMN MQ-MAS de $^{27}\text{Al}$ de la muestra P-.CHA cal. ....	269
Figura 6.19. Perfiles de TPD de amoniaco de los materiales P-CHA y REF sometidos a tratamientos térmicos. ....	271
Figura 6.20. Deconvolución de los perfiles de TPD-NH <sub>3</sub> de cada uno de los materiales. .....	273
Figura 6.21. Conversión de metanol frente al tiempo para los materiales sometidos a trat. térmico (condiciones de reacción: T <sup>a</sup> = 350 °C, WHSV= 0.8 h <sup>-1</sup> , m.cat= 50mg). .....	275
Figura 6.22. Selectividades a productos de los materiales sometidos a trat. térmico (condiciones de reacción: T <sup>a</sup> = 350 °C, WHSV= 0.8 h <sup>-1</sup> , m.cat= 50mg).....	277
Figura 6.23. Patrones de difracción de los materiales sometidos a tratamiento en presencia de vapor de agua a 600°C tras la calcinación previa a 550 °C. ....	278
Figura 6.24. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de los materiales sometidos a tratamiento hidrotermal en presencia de vapor. ....	280
Figura 6.25. Espectros de RMN-MAS de (a) $^{31}\text{P}$ , (b) $^{27}\text{Al}$ , (c) $^{29}\text{Si}$ de los materiales antes (línea punteada) y después (línea sólida) de ser sometidos a tratamiento térmico en presencia de vapor de agua. ....	282
Figura 6.26. Perfiles de TPD de amoniaco de los materiales P-CHA y REF sometidos a tratamientos hidrotermal en presencia de vapor de agua. ....	284
Figura 6.27. Deconvolución de los perfiles de TPD-NH <sub>3</sub> de cada uno de los materiales sometidos a <i>steaming</i> . ....	286
Figura 6.28. Conversión de metanol frente al tiempo para los materiales sometidos a <i>steaming</i> (condiciones de reacción: T <sup>a</sup> = 350 °C, WHSV= 0.8 h <sup>-1</sup> , m.cat= 50mg). ....	287
Figura 6.29 Selectividades a productos de los materiales sometidos a <i>steaming</i> (condiciones de reacción: T <sup>a</sup> = 350 °C, WHSV= 0.8 h <sup>-1</sup> , m.cat= 50mg). ....	288

# ÍNDICE DE TABLAS

---

---



### Capítulo 3. Procedimiento Experimental.

Tabla 3.1. Condiciones generales de adquisición de los espectros de RMN de sólidos .....	118
--	-----

### Capítulo 4. Aluminofosfatos STA-1.

Tabla 4.1. Multiplicidad y coordenadas atómicas del aluminofosfato STA-1.	137
Tabla 4.2. Condiciones de síntesis de los diferentes aluminofosfatos STA-1	138
Tabla 4.3. Análisis químicos de los aluminofosfatos tipo SAO.....	143
Tabla 4.4. Número de átomos por celda unidad SAO .....	144
Tabla 4.5. Contenido de materia orgánica calculado mediante resultados experimentales de TG: <sup>a</sup> Pérdida de peso a $T^a < 200$ °C (%), <sup>b</sup> Pérdida de peso a $T^a > 200$ °C (%) y número de moléculas de ADEO por celda unidad .....	146
Tabla 4.6. Resultados de análisis elemental de los materiales SAO obtenidos; relación C/N calculada, <sup>a</sup> valor teórico indicado entre paréntesis .....	147
Tabla 4.7. Propiedades texturales de las muestras SAO.....	149
Tabla 4.8. Desplazamientos químicos isotrópicos promedios ( $\square_{iso}$ ) y productos cuadrupolares ( $P_Q$ ) para las diferentes resonancias de <sup>27</sup> Al identificadas. los números entre paréntesis indican el grado de discrepancia entre los resultados.....	151
Tabla 4.9. Parámetros experimentales de RMN <sup>27</sup> Al para las señales observadas en el espectro MQ-MAS de la Figura 4.22.b para el AIPO-SAO cal.....	160
Tabla 4.10. Parámetros experimentales (exp) y calculados (calc) de RMN del AIPO-SAOcal. Errores de los valores experimentales entre paréntesis .	163
Tabla 4.11. Parámetros reticulares y volumen de la celda unidad de los materiales SAO .....	166

<i>Tabla 4.12. Cálculo de las entalpías totales asociadas a la variación de las posiciones de los iones F- en la estructura cristalina SAO mediante cálculos DFT .....</i>	<i>168</i>
<i>Tabla 4.13. Análisis elemental y termogravimétrico de los materiales tras la reacción.....</i>	<i>181</i>

## **Capítulo 5. Empleo de mezclas orgánicas en la síntesis de zeolitas de la Familia ABC-6.**

<i>Tabla 5.1. Condiciones de síntesis de los silicoaluminofosfatos SAPO-17 sintetizados .....</i>	<i>199</i>
<i>Tabla 5.2. Análisis químico de los materiales SAPO-17 sintetizados.....</i>	<i>201</i>
<i>Tabla 5.3. Resultados de análisis elemental de los materiales SAPO-17 sintetizados; relación C/N calculada <sup>a</sup>valor teórico del ADEO dicatiónico indicado entre paréntesis.....</i>	<i>205</i>
<i>Tabla 5.4 . Contenido de materia orgánica calculado mediante resultados experimentales de TG: <sup>a</sup> Pérdida de peso a T<sup>a</sup> &lt; 200 °C (%), <sup>b</sup> Pérdida de peso a T<sup>a</sup> &gt; 200 °C (%).....</i>	<i>208</i>
<i>Tabla 5.5. Número de átomos y moléculas orgánicas por celda unidad erionita. * ADEO/c.u. calculado a partir de los datos de análisis termogravimétrico .....</i>	<i>210</i>
<i>Tabla 5.6. Propiedades texturales de los silicoaluminofosfatos ERI.....</i>	<i>213</i>
<i>Tabla 5.7. Condiciones de síntesis de los silicoaluminofosfatos SAPO-34 preparados.....</i>	<i>218</i>
<i>Tabla 5.8. Análisis químico de los materiales CHA sintetizados.....</i>	<i>220</i>
<i>Tabla 5.9. Resultados de análisis elemental de los materiales SAPO-34; relación C/N calculada <sup>a</sup> valor teórico indicado entre paréntesis como la suma de ambos ADEOs .....</i>	<i>223</i>
<i>Tabla 5.10. Número de átomos y moléculas orgánicas por celda unidad chabacita.....</i>	<i>224</i>

Tabla 5.11 . Contenido de materia orgánica calculado mediante resultados experimentales de TG: <sup>a</sup> Pérdida de peso a $T^a < 200$ °C (%), <sup>b</sup> Pérdida de peso a $T^a > 200$ °C (%) .....	226
Tabla 5.12. Propiedades texturales de los silicoaluminofosfatos CHA .....	229

## **Capítulo 6. Síntesis y actividad catalítica de catalizadores SAPO-34 (CHA) conteniendo P extra-reticular.**

Tabla 6.1. Condiciones de síntesis de los materiales SAPO-34 sintetizados	245
Tabla 6.2. Análisis químico de los materiales SAPO-34 sintetizados .....	248
Tabla 6.3. Resultados de análisis elemental de los materiales SAPO-34; relación C/N calculada <sup>a</sup> valor teórico indicado entre paréntesis referido a la incorporación de ambos cationes orgánicos incluidos en el gel de síntesis .....	249
Tabla 6.4. Resultados obtenidos para las relaciones de los ADEOs de P y N .....	251
Tabla 6.5. Número de átomos y moléculas orgánicas por celda unidad CHA .....	251
Tabla 6.6. Contenido de materia orgánica calculado mediante resultados experimentales de TG: <sup>a</sup> Pérdida de peso a $T^a < 200$ °C (%), <sup>b</sup> Pérdida de peso a $T^a > 200$ °C (%) .....	254
Tabla 6.7. Análisis químicos de los materiales sometidos a tratamiento térmico .....	257
Tabla 6.8. Propiedades texturales de los materiales con estructura CHA .....	258
Tabla 6.9. Desplazamientos químicos isotrópicos promedios ( $\delta_{iso}$ ) y productos cuadrupolares ( $P_Q$ ) para las diferentes resonancias de <sup>27</sup> Al identificadas en las muestras .....	263
Tabla 6.10. Desplazamientos químicos isotrópicos promedios ( $\delta_{iso}$ ) y productos cuadrupolares ( $P_Q$ ) para las diferentes resonancias de <sup>27</sup> Al identificadas .....	268

<i>Tabla 6.11. Desplazamientos químicos isotrópicos promedios (<math>\delta_{iso}</math>) y productos cuadrupolares (<math>P_Q</math>) para las diferentes resonancias de <math>^{27}Al</math>.....</i>	<i>269</i>
<i>Tabla 6.12. Cuantificación de los centros ácidos de los materiales P-CHA y REF calculada a partir de la adsorción de <math>NH_3</math> a 100 °C.....</i>	<i>270</i>
<i>Tabla 6.13. Cálculo de las concentraciones centros ácidos débiles y fuertes calculada a partir de los perfiles de TPD-<math>NH_3</math> para cada uno de los materiales estudiados.....</i>	<i>273</i>
<i>Tabla 6.14. Propiedades catalíticas de los materiales sometidos a trat. térmicos en la reacción MTO a valores de mitad de conversión total.....</i>	<i>276</i>
<i>Tabla 6.15. Análisis químico de las muestras sometidas a tratamiento térmico en presencia de vapor de agua.....</i>	<i>279</i>
<i>Tabla 6.16. Propiedades texturales de los materiales sometidos a tratamiento de steaming.....</i>	<i>280</i>
<i>Tabla 6.17. Cuantificación de los centros ácidos de los materiales P-CHA y REF calculada a partir de la adsorción de <math>NH_3</math> a 100 °C.....</i>	<i>284</i>
<i>Tabla 6.18. Cálculo de la concentración de centros ácidos débiles y fuertes calculada a partir de los perfiles de TPD-<math>NH_3</math> para los materiales sometidos a steaming.....</i>	<i>285</i>

