



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



EXCELENCIA  
SEVERO  
OCHOA



CSIC  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

**Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química**

**(UPV-CSIC)**

**Diseño racional de materiales zeolíticos:  
efectos de confinamiento y control de  
centros metálicos en posiciones de red y  
extra-red en aplicaciones de interés**

**TESIS DOCTORAL**

Presentada por:

**Aída Rodríguez Fernández**

Dirigida por:

**Dr. Manuel Moliner Marín**

**Dra. María Cristina Martínez Sánchez**

Valencia, noviembre de 2023





# Resumen

Las zeolitas son catalizadores ampliamente utilizados en una gran variedad de procesos químicos, por lo que la optimización de sus propiedades físico-químicas es fundamental para mejorar su aplicación en procesos de interés industrial y medioambiental. En la presente tesis doctoral se proponen diversas metodologías de síntesis directa y post-sintéticas con el fin de controlar aspectos importantes de estos materiales desde la escala microscópica hasta la molecular y atómica, así como su implicación directa en su aplicación como catalizadores y/o materiales conductores.

En un primer objetivo, se estudia la influencia del tamaño de cristal y la estructura zeolítica en la transformación selectiva de  $\text{CO}_2$  hacia productos de interés como olefinas y aromáticos cuando se combina con un catalizador de hierro dopado con potasio. Por un lado, la estructura zeolítica tipo MFI (poro medio) permite maximizar la formación de productos aromáticos, mientras que las zeolitas tipo CHA (poro pequeño) y beta (poro grande) favorecen la formación de olefinas ligeras en distinta proporción. La utilización de las zeolitas ácidas nanocristalinas permite incrementar la formación de olefinas ligeras y aumentar el tiempo de vida de los catalizadores bifuncionales. Asimismo, se estudia el efecto del confinamiento a nivel molecular de diferentes estructuras zeolíticas de poro pequeño con distinto tipo de cavidad para la reacción de metanol a olefinas (MTO), pudiéndose correlacionar la selectividad hacia distintas olefinas ligeras con un parámetro teórico que depende de las dimensiones y la forma de las cavidades de los materiales microporosos.

En segundo lugar, se estudia la estabilización de distintas especies metálicas en posiciones extra-red de los materiales zeolíticos, controlando su formación desde átomos individuales a clústeres y/o nanopartículas. La estructura de la zeolita CHA permite encapsular nanopartículas de Pt en el

interior de sus cavidades, que son activas y estables para la reacción de oxidación de CO incluso tras tratamientos de envejecimiento a elevadas temperaturas. Por otro lado, se racionaliza la formación de nanopartículas de germanio dispersas en distintas matrices zeolíticas híbridas aprovechando la labilidad del germanio en la red cristalina de las mismas para su aplicación como materiales conductores. Se realiza una optimización de dichos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en nanopartículas de Ge mediante diversos tratamientos post-sintéticos, maximizando la dispersión de las nanopartículas y la formación de especies carbonosas para, finalmente, evaluar sus propiedades como materiales conductores.

En último lugar, se utiliza esa labilidad del Ge en posiciones cristalinas de las zeolitas como estrategia para controlar a escala atómica la incorporación selectiva de distintos heteroátomos (Si y Sn). La síntesis de la estructura ITT con poros extra-grandes está limitada a bajas relaciones de Si/Ge, presentando por tanto una limitada estabilidad hidrotérmica. Por ello, se lleva a cabo una sustitución isomórfica de átomos de Ge por átomos de Si, mejorando la estabilidad hidrotérmica de dicho material para su aplicación en la reacción de craqueo catalítico de un gasoil de vacío, posibilitando su regeneración, y obteniendo similar selectividad a diésel y más propileno que con la muestra de origen. Por otro lado, se incorpora selectivamente Sn en la estructura BEC (polimorfo C de la zeolita beta) mediante tratamientos post-sintéticos en los defectos estructurales generados tras la eliminación de átomos de Ge, favoreciéndose la formación de sitios “abiertos” de Sn, que han demostrado ser más activos para reacciones de moléculas oxigenadas en comparación a los sitios “cerrados” de Sn. Las ventajas catalíticas del material Sn-BEC sintetizado se demuestran en la reacción Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO), obteniéndose mayores velocidades de reacción por sitio de Sn “abierto” que con la zeolita Sn-beta(F) convencional. Esta nueva metodología para situar selectivamente los sitios activos catalíticos a través de heteroátomos de sacrificio, como el Ge, puede generalizarse para el diseño de muchas otras zeolitas con metales coordinados tetraédricamente.

# Resum

Les zeolites són catalitzadors àmpliament utilitzats en una gran varietat de processos químics, per la qual cosa l'optimització de les seues propietats fisicoquímiques és fonamental per a millorar la seua aplicació en processos d'interès industrial i mediambiental. En la present tesi doctoral es proposen diverses metodologies de síntesi directa i post-sintètiques amb la finalitat de controlar aspectes importants d'aquests materials des de l'escala microscòpica fins a la molecular i atòmica, així com la seua implicació directa en la seua aplicació com a catalitzadors i/o materials conductors.

Com a primer objectiu, s'estudia la influència de la grandària de cristall i l'estructura zeolítica en la transformació selectiva de  $\text{CO}_2$  cap a productes d'interès com a olefines i aromàtics quan es combina amb un catalitzador de ferro dopat amb potassi. D'una banda, l'estructura zeolítica tipus MFI (porus mitjà) permet maximitzar la formació de productes aromàtics, mentre que les zeolites tipus CHA (porus xicotet) i beta (porus gran) afavoreixen la formació d'olefines lleugeres en diferent proporció. La utilització de les zeolites àcides nanocristal·lines permet incrementar la formació d'olefines lleugeres i augmentar el temps de vida dels catalitzadors bifuncionals. Així mateix, s'estudia l'efecte del confinament a nivell molecular de diferents estructures zeolítiques de porus xicotet amb diferent tipus de cavitat per a la reacció de metanol a olefines (MTO), podent-se correlacionar la selectivitat cap a diferents olefines lleugeres amb un paràmetre teòric que depèn de les dimensions i la forma de les cavitats dels materials microporosos.

En segon lloc, s'estudia l'estabilització de diferents espècies metàl·liques en posicions extra-xarxa dels materials zeolítics, controlant la seua formació des d'àtoms individuals a clústers i/o nanopartícules. L'estructura de la zeolita CHA permet encapsular nanopartícules de Pt a l'interior de les seues cavitats, actives i estables per a la reacció d'oxidació de

CO fins i tot després de tractaments d'envelliment a elevades temperatures. D'altra banda, es racionalitza la formació de nanopartícules de germani disperses en diferents matrius zeolítiques híbrides aprofitant la labilitat del germani en la xarxa cristal·lina de les mateixes per a la seua aplicació com a materials conductors. Es realitza una optimització d'aquests materials híbrids orgànics-inorgànics basats en nanopartícules de Ge mitjançant diversos tractaments post-sintètics, maximitzant la dispersió de les nanopartícules i la formació d'espècies carbonoses per a, finalment, avaluar les seues propietats com a materials conductors.

En últim lloc, s'utilitza eixa labilitat del Ge en posicions cristal·lines de les zeolites com a estratègia per a controlar a escala atòmica la incorporació selectiva de diferents heteroàtoms (Si i Sn). La síntesi de l'estructura ITT amb porus extra-grans està limitada a baixes relacions de Si/Ge, presentant per tant una limitada estabilitat hidrotermal. Per això, es du a terme una substitució isomòrfica d'àtoms de Ge per àtoms de Si, millorant l'estabilitat hidrotermal d'aquest material per a la seua aplicació en la reacció de craqueig catalític d'un gasoil de buit, possibilitant la seua regeneració i obtenint una selectivitat similar a dièsel i més propilè que amb la mostra d'origen. D'altra banda, s'incorpora selectivament Sn en l'estructura BEC (polimorf C de la zeolita beta) mitjançant tractaments post-sintètics als defectes estructurals generats després de l'eliminació d'àtoms de Ge, afavorint-se la formació de llocs "oberts" de Sn, que han demostrat ser més actius per a reaccions de molècules oxigenades en comparació als llocs "tancats" de Sn. Els avantatges catalítics del material Sn-BEC sintetitzat es demostren a la reacció Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO), obtenint-se majors velocitats de reacció per lloc de Sn "obert" que amb la zeolita Sn-beta(F) convencional. Aquesta nova metodologia per a situar selectivament els llocs actius catalítics a través de heteroàtoms de sacrifici, com el Ge, pot generalitzar-se per al disseny de moltes altres zeolites amb metalls coordinats tetraèdicament.

# Abstract

Zeolites are catalysts used in many chemical processes of industrial and environmental interest. The optimization of the physicochemical properties of these materials is essential to improve their efficiency and attractiveness to current and future technologies. This doctoral thesis aimed to control relevant aspects of the zeolites at the microscopic, molecular, and atomic scale that have a direct effect on their application as catalysts and conductive materials. With this in mind, several methodologies for the direct synthesis of zeolites and several post-synthetic treatments were proposed.

Firstly, the influence of crystal size and zeolitic structure on the selective transformation of CO<sub>2</sub> towards products of interest such as olefins and aromatics is studied when combined with an iron catalyst doped with potassium. On the one hand, the MFI-type zeolitic structure (medium pore) allows the formation of aromatic products to be maximized. Meanwhile, the CHA (small pore) and BEA (large pore) zeolites favour the production of light olefins in different proportions. The use of nanocrystalline acid zeolites allows to increase the production of light olefins and increases the lifetime of the bifunctional catalysts. Likewise, the effect of confinement at the molecular level of different small-pore zeolitic structures with different types of cavities for the reaction of methanol to olefins (MTO) is studied. Using a theoretical parameter, it was finally possible to correlate the selectivity towards different light olefins with the type of cavities in the microporous materials.

Secondly, the stabilization of different metallic species in extra-framework positions of the zeolitic materials is studied by controlling the formation from the individual atoms towards clusters and/or nanoparticles. The structure of the CHA zeolite allows Pt nanoparticles to be encapsulated inside its cavities, which continues being active and stable for the CO oxidation reaction even after aging treatments at high temperatures. On the



other hand, the formation of germanium nanoparticles dispersed in different hybrid zeolitic matrices is rationalized by taking advantage of the lability of germanium in their crystalline framework for their application as conductive materials. The optimization of these hybrid organic-inorganic materials based on Ge nanoparticles is carried out through various post-synthetic treatments by maximizing the dispersion of the nanoparticles and the formation of carbonaceous species to evaluate their properties as conductive materials.

Finally, the mentioned lability of Ge in crystalline positions is used as a strategy to control the selective incorporation of different heteroatoms (Si and Sn) at the atomic scale. The fact that the synthesis of the ITT structure with extra-large pores is limited to low Si/Ge ratios leads to reduced hydrothermal stability. Therefore, an isomorphic substitution of Ge atoms with Si atoms is carried out. It improved the hydrothermal stability of the material to be applied in the catalytic cracking of a vacuum gasoil, enabling its regeneration. Moreover, the modified material presents similar selectivity to diesel and yields more propylene as compared to the original sample. Also, Sn is selectively incorporated into the BEC structure (polymorph C of beta zeolite) through post-synthetic treatments in the structural defects generated after the elimination of Ge atoms, favouring the formation of "open" Sn sites. It has been shown that this kind of site is more active for reactions involving oxygenated molecules compared to the "closed" sites of Sn. The catalytic advantages of the synthesized Sn-BEC material are demonstrated in the Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO) reaction. Higher reaction rates per "open" Sn site than with the conventional Sn-beta(F) zeolite were obtained. This new methodology for selectively locating catalytic active sites across sacrificial heteroatoms, such as Ge, can be generalized for the design of many other zeolites with tetrahedrally coordinated metals.



# Índice

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Introducción a las zeolitas .....	1
1.1.1. Proceso de cristalización.....	3
1.1.2. Clasificación de las zeolitas .....	6
1.1.3. Conectividad de los canales .....	8
1.2. Síntesis y modificación de las propiedades de las zeolitas... 9	
1.2.1. Síntesis directa .....	9
1.2.2. Tratamientos post-sintéticos .....	16
1.3. Aplicaciones de las zeolitas.....	26
1.3.1. Catálisis heterogénea.....	28
1.3.2. Materiales conductores .....	30
1.4. Referencias .....	32
Capítulo 2. Objetivos.....	45
Capítulo 3. Procedimiento experimental.....	49
3.1. Síntesis de agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs).....	49
3.1.1. Síntesis de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda) .....	51
3.1.2. Síntesis de N-butil-N-metilpirrolidinio (BMP) .....	51
3.1.3. Síntesis de N-butil-N,N-dimetilciclohexilamonio (BDMC6).....	52
3.1.4. Síntesis de N-metil quinuclidina (Quin).....	52
3.1.5. Síntesis de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidina (DMDP)53	
3.1.6. Síntesis de 1,2,3,4,5-pentametil-1H-imidazol-3-io (PMI) .....	53
3.1.7. Síntesis de metiltert-butilfosfonio (MTBP) .....	53

3.1.8.	Síntesis de 1,2-dimetil-3-(4-metilbenzil)-1H-imidazol-3-io (DMMBI).....	54
3.1.9.	Síntesis de 2,2,6,6-tetrametil-1,2,3,3a,3b,4,4a,5,6,7,7a,8,8a,8b-tetradecahidro-4,8-etenopirrol [3',4':3,4]ciclobuta [1,2-f]isoindol-2,6-diio (TMTEC)...	54
3.2.	Síntesis de materiales microporosos.....	55
3.2.1.	Reactivos empleados .....	55
3.2.2.	Procedimiento experimental .....	57
3.2.3.	Procedimiento experimental de los tratamientos post-sintéticos.....	73
3.3.	Técnicas de caracterización .....	81
3.3.1.	Difracción de rayos X (DRX) en polvo.....	81
3.3.2.	Análisis elemental .....	82
3.3.3.	Análisis químico por Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) .....	82
3.3.4.	Análisis textural (Adsorción de N <sub>2</sub> y Ar) .....	83
3.3.5.	Microscopía electrónica.....	85
3.3.6.	Desorción a temperatura programada de NH <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> -TPD) .....	87
3.3.7.	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial .....	87
3.3.8.	Espectros de estructura fina de absorción de rayos X extendidos (EXAFS) .....	88
3.3.9.	Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis).....	89
3.3.10.	Espectroscopía Raman .....	89
3.3.11.	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	90

3.3.12. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)	92
3.4. Pruebas catalíticas y medidas de conductividad	97
3.4.1. Reacción de hidrogenación de CO <sub>2</sub>	97
3.4.2. Reacción de metanol a olefinas (MTO)	98
3.4.3. Reacción de oxidación de CO	99
3.4.4. Reacción de craqueo catalítico	99
3.4.5. Reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO)	103
3.4.6. Cálculos computacionales	104
3.4.7. Medidas de conductividad	106
3.5. Referencias	107
Capítulo 4. Efecto de confinamiento en zeolitas: Tamaño de cristal, estructura cristalina y cavidad	111
4.1. Efecto de la estructura zeolítica y el tamaño de cristal: control de la distribución de productos en la reacción de hidrogenación de CO <sub>2</sub>	111
4.1.1. Introducción	111
4.1.2. Síntesis y caracterización de catalizadores para la reacción de hidrogenación de CO <sub>2</sub>	114
4.1.3. Resultados de los ensayos catalíticos para la reacción de hidrogenación de CO <sub>2</sub>	129
4.1.4. Conclusiones	147
4.2. Efecto del confinamiento en cavidades zeolíticas: control de la distribución de productos en la reacción MTO	148
4.2.1. Introducción	148
4.2.2. Síntesis y caracterización de zeolitas empleadas en la reacción MTO	153

4.2.3.	Ensayo catalítico para la reacción MTO y correlación con cálculos teóricos.....	161
4.2.4.	Conclusiones .....	167
4.3.	Referencias .....	169
Capítulo 5.	Control de centros metálicos en posiciones extra-red en zeolitas: centros aislados frente a nanopartículas .....	175
5.1.	Efecto del tamaño de la especie metálica en la reacción de oxidación de CO: centros aislados frente a nanopartículas en CHA .....	175
5.1.1.	Introducción .....	175
5.1.2.	Influencia de la encapsulación de Pt en una reacción modelo (oxidación de CO).....	180
5.1.3.	Conclusiones .....	191
5.2.	Encapsulación de nanopartículas de Ge@C en una matriz de zeolita como material conductor.....	192
5.2.1.	Introducción .....	192
5.2.2.	Síntesis y caracterización de compuestos híbridos basados en Ge a partir de zeolitas ricas en Ge .....	194
5.2.3.	Medidas de conductividad .....	215
5.2.4.	Conclusiones .....	218
5.3.	Referencias .....	220
Capítulo 6.	Control de centros metálicos aislados en la red zeolítica: implicaciones de la sustitución isomórfica de átomos de Ge.....	227
6.1.	Aumento de la estabilidad hidrotérmica de la zeolita ITQ-33 con alto contenido en germanio: sustitución isomórfica de Ge por Si.....	227
6.1.1.	Introducción .....	227
6.1.2.	Características de la zeolita ITQ-33.....	230

6.1.3. Resultados de la estabilización de la zeolita ITQ-33 mediante tratamientos post-sintéticos en fase líquida .....	234
6.1.4. Resultados preliminares de la estabilización de la zeolita ITQ-33 mediante tratamiento post-sintético en fase vapor .....	254
6.1.5. Conclusiones .....	263
6.2. Incorporación de centros con Acidez de Lewis en posiciones cristalográficas definidas utilizando átomos de sacrificio	266
6.2.1. Introducción .....	266
6.2.2. Síntesis y caracterización de la zeolita tipo BEC (ITQ-17) con bajos contenidos de Ge .....	270
6.2.3. Resultados del tratamiento post-sintético .....	275
6.2.4. Caracterización y ensayo catalítico de las zeolitas con centros ácidos Lewis .....	277
6.2.5. Conclusiones .....	286
6.3. Referencias .....	288
Capítulo 7. Conclusiones generales y perspectivas .....	295
Anexo I. Índice de figuras .....	307
Anexo II. Índice de tablas .....	319
Anexo III. Producción científica .....	323
Artículos .....	323
Patente .....	324





# Capítulo 1.

## Introducción

### 1.1. Introducción a las zeolitas

A mitad del siglo XVIII, Alex Fredrick Cronstedt descubrió un mineral natural capaz de desprender agua cuando se calentaba y recuperarla cuando se enfriaba durante varios ciclos, sin aparente alteración. A este material lo denominó zeolita (del griego “piedra que hierve”),<sup>1</sup> pero no fue hasta los años treinta del siglo XX cuando se descubrió su propiedad como tamiz molecular. A mediados del siglo XX, Milton y Barrer lograron preparar, por primera vez, la primera zeolita sintética no existente en la naturaleza,<sup>2</sup> pero no fue hasta principios de los años sesenta cuando surgió un auge en la ciencia y la aplicación de las zeolitas.

Ya sean de origen natural o sintético, las zeolitas son estructuras cristalinas pertenecientes a la familia de los tectosilicatos, formadas por tetraedros tridimensionales tipo  $TO_4$ , conocidos como unidades básicas o unidades primarias de construcción (ver Figura 1.1). El ángulo de formación T-O-T de las agrupaciones de tetraedros  $TO_4$  varía entre  $130^\circ$  y  $170^\circ$  en función de la flexibilidad y longitud de enlace de los átomos T, dando lugar a la formación de las unidades secundarias de construcción (SBU, “*Secondary Building Units*”).<sup>3</sup> La unión de estas SBU forma una red tridimensional de poros, cavidades y canales, dando lugar a las diferentes redes cristalinas aceptadas. Estas SBU aparecen repetidas periódicamente en una o varias estructuras y cada estructura puede presentar varias SBU (ver Figura 1.1).

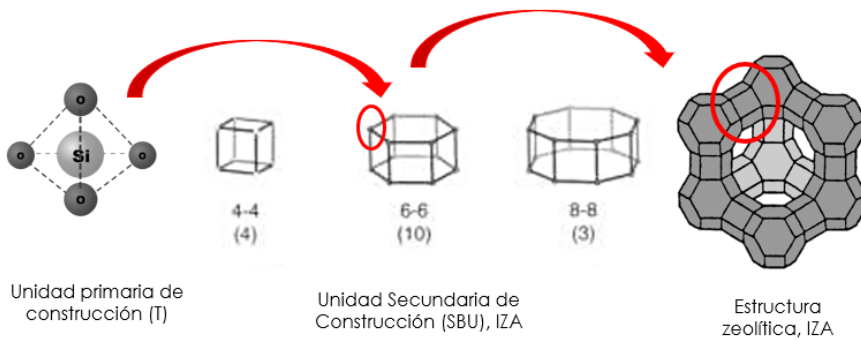
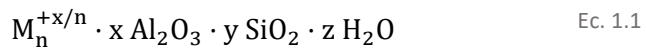


Figura 1.1. Estructuras zeolíticas y subestructuras presentes en la red cristalina

La Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) se encarga de asignar un código de 3 letras a las estructuras cristalinas aceptadas en función de la organización de los tetraedros  $TO_4$  y la estructura tridimensional resultante. Actualmente hay cerca de 250 estructuras reconocidas.<sup>3</sup>

Los átomos T son preferentemente átomos de Si y Al, pero en la red cristalina se pueden incorporar otros heteroátomos como Ge, Sn o Ti.<sup>4-7</sup> La fórmula empírica de una zeolita viene determinada por la Ec. 1.1:



Donde M es un catión orgánico o inorgánico de valencia n que compensa la carga negativa de la red generada al introducir un átomo trivalente, generalmente Al. Normalmente, cuando se trata de cationes inorgánicos, suelen ser de naturaleza alcalina o alcalinotérrica. z representa el contenido de moléculas de agua ocluidas en el interior de la zeolita. Los valores de x, y, n o z dependen de la estructura zeolítica. La regla de Loewenstein establece que la relación mínima de Si/T<sup>III</sup> (donde generalmente T<sup>III</sup> es Al) corresponde a la unidad, impidiendo la unión de enlaces T<sup>III</sup>-O-T<sup>III</sup> o Al-O-Al. El incumplimiento de esta regla produciría repulsiones de carga.<sup>8</sup>

Es precisamente el ordenamiento estructural lo que hace interesante a las zeolitas ya que, en cierta manera, supone un ordenamiento de los sitios activos con implicaciones directas en aplicaciones catalíticas para procesos

de relevancia industrial y medioambiental. Hoy en día, se continúa investigando la síntesis de nuevas estructuras con diferentes propiedades y sus posibles modificaciones, atendiendo a las necesidades que presenta la sociedad y haciendo grandes esfuerzos por comprender la química que presentan.

### **1.1.1. Proceso de cristalización**

#### **1.1.1.1. Etapas**

En el proceso de cristalización de una zeolita se diferencian tres etapas: periodo de inducción/nucleación, periodo de cristalización rápido y el periodo de disminución de la velocidad de cristalización. Son etapas cuya duración depende de la fase cristalina y de las condiciones de síntesis, y cuya cinética sigue una tendencia sigmoideal (ver la Figura 1.2).<sup>9-11</sup>

- **Nucleación.** Se forman agrupaciones iniciales de cristales de manera espontánea. Estas agrupaciones deben superar un tamaño crítico para la formación de una estructura periódica ordenada, que depende tanto de la fase cristalina buscada como de las condiciones de síntesis implicada.
- **Crecimiento cristalino.** Una vez alcanzado un tamaño suficiente para no disolverse en el medio de cristalización empieza la etapa de crecimiento cristalino. El crecimiento cristalino depende de varios factores, tales como la temperatura, la agitación, el envejecimiento del gel o la composición del mismo.
- **Agotamiento.** Por último, existe un agotamiento de las especies que se encuentran en disolución, lo que conlleva a una incorporación más lenta de los reactivos a la formación de la fase cristalina.

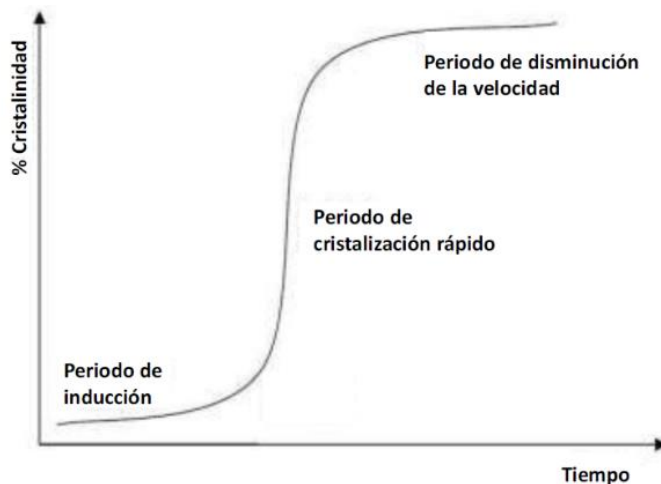


Figura 1.2. Etapas del proceso de cristalización para una zeolita

### 1.1.1.2. Mecanismos

A lo largo de la historia se han propuesto diferentes mecanismos de formación de zeolitas, sin embargo, debido a la complejidad de los mecanismos de síntesis y a la naturaleza metaestable de las zeolitas, todavía no existen procedimientos predictivos para dirigir la síntesis fielmente hacia la cristalización de una determinada zeolita.

Los primeros en proponer un mecanismo de formación de zeolitas fueron Richard Barrer y Robert Milton en los años 50 del siglo pasado, en el que establecieron que la formación de las estructuras se debía al ensamblaje en diversas coordinaciones de las SBU, formadas por anillos tetraédricos y/o poliédricos.<sup>9</sup> Después, Flanigen y Breck propusieron la formación de cristales en fase sólida por medio de un reordenamiento de las SBUs alrededor de los cationes disueltos en el gel.<sup>10</sup> Más tarde, Kerr introdujo la hipótesis del crecimiento cristalino por deposición de especies solubilizadas de un sólido amorfo inicial mediante disolución utilizando hidróxido sódico.<sup>11</sup> El papel de las estructuras orgánicas que actúan como agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs), y en concreto el tetrapropil amonio (TPA<sup>+</sup>) y su relación directa con la síntesis de la zeolita ZSM-5 (estructura MFI), fue estudiada por

Burkett y Davis. Según su hipótesis, la molécula orgánica se estabiliza por moléculas de agua a su alrededor quedando “atrapada” y, seguidamente se produce una sustitución isomórfica de especies inorgánicas termodinámicamente más favorables dando como resultado una arquitectura similar a la estructura final de la ZSM-5. Este mecanismo explica la relación geométrica observada en ciertos casos entre el ADEO y la zeolita, cuyo ensamblaje tiene lugar principalmente a través de interacciones de Van der Waals. El esquema propuesto está representado en la Figura 1.3.<sup>12,13</sup>

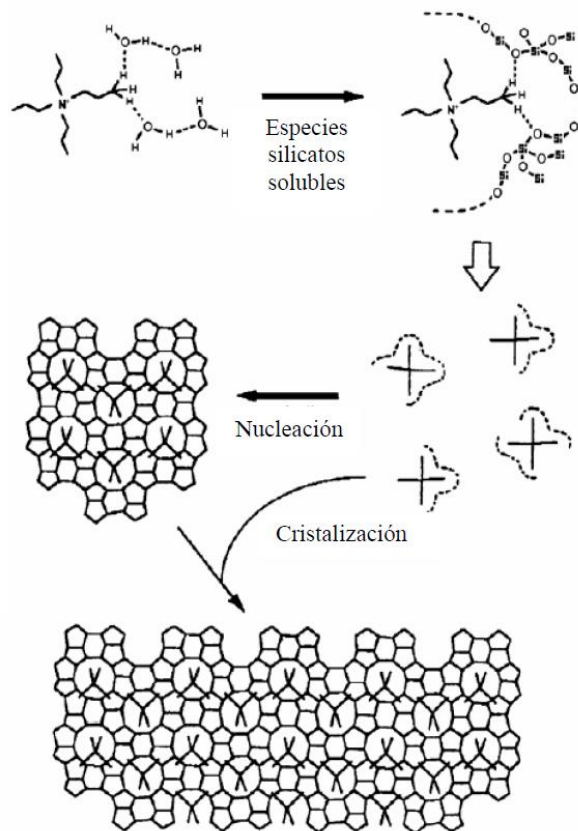


Figura 1.3. Representación esquemática del mecanismo propuesto por Burkett y Davis para la síntesis de la zeolita ZSM-5 (MFI)

### **1.1.1.3. Procedimiento de síntesis experimental**

Desde el punto de vista experimental, el procedimiento clásico para realizar la síntesis de una zeolita es la síntesis hidrotérmal. Las distintas fuentes de los heteroátomos que se desean incorporar se mezclan, generalmente, en presencia de agua y de un agente movilizante (ver apartado Agente mineralizante, pH de síntesis) generando un gel uniforme conocido como gel de síntesis.<sup>14,15</sup> Cuando en este gel de síntesis se alcanza la concentración de agua requerida para la síntesis, se calienta a temperaturas entre 60°C y 200°C generando una presión autógena en el sistema. Tras el tiempo de inducción, comienza a apreciarse la fase del producto cristalino a la vez que se consumen los reactivos amorfos. Cuando la fase se encuentra definida, el material zeolítico se enfría rápidamente, y posteriormente se filtra y se lava, generalmente con abundante agua destilada. Por último, se deja secar obteniéndose un polvo normalmente blanco y fino, que corresponde a la zeolita. Para la eliminación de cualquier resto orgánico que haya quedado en el interior se realiza una calcinación del material. Algunos materiales requieren de tratamientos post-sintéticos que permitan mejorar la estabilidad térmica e hidrotérmica y/o incorporar o eliminar algún heteroátomo para modificar la acidez o incorporar nuevos sitios activos.

### **1.1.2. Clasificación de las zeolitas**

Los canales y cavidades presentes en las zeolitas, de dimensiones y geometrías específicas tienen un tamaño uniforme del orden de 3 a 15 Å, y permiten discriminar moléculas que circulan a través de su sistema de canales, en función de sus dimensiones, con un alto grado de precisión (menor de 1 Å).

#### **1.1.2.1. Clasificación en función del tamaño de poro**

El tamaño y la forma de poro de las zeolitas está relacionado directamente con su propiedad como tamiz molecular. Es posible estimar el

tamaño del poro de las zeolitas atendiendo al número de tetraedros que forman el diámetro libre del canal (MR, “Membered Ring”). Así pues, las zeolitas se pueden clasificar de la siguiente manera (ver la Figura 1.4).

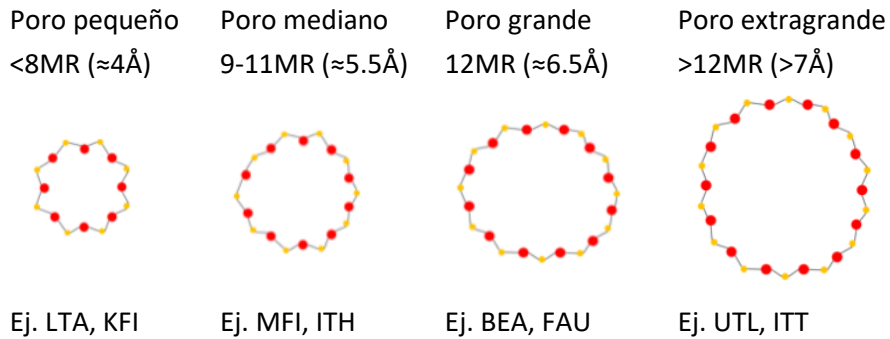


Figura 1.4. Tamaño de poro de las zeolitas, donde los átomos marcados en rojo representan los átomos T y en amarillo los átomos de O

### 1.1.2.2. Clasificación en función de la dimensionalidad y disposición de los canales

Las moléculas pueden circular a través de la estructura microporosa de una zeolita en diferentes direcciones, dependiendo de la dimensionalidad y disposición de los canales. Estos canales se pueden extender en al menos una dirección espacial, y, en la mayoría de las ocasiones, pueden cruzarse entre sí, formando un sistema de canales bidimensional o tridimensional (ver Figura 1.5).<sup>16</sup>

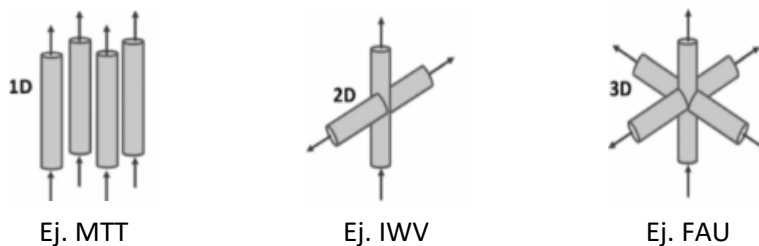


Figura 1.5. Dimensionalidad y disposición de los canales en las zeolitas

### 1.1.3. Conectividad de los canales

Desde el punto de vista de la aplicabilidad de estos materiales cristalinos, el tamaño de sus poros o su dimensionalidad no son las únicas variables físicas a estudiar. Es importante conocer cómo están conectados esos canales, pues pueden ser completamente independientes, como por ejemplo, en el caso de la MWW, o interconectados entre sí.

Los canales, rectilíneos o sinusoidales, pueden cruzarse formando intersecciones sin la formación de cajas o cavidades y, por tanto, sin un aumento significativo de volumen. Es el caso de la estructura BEC, el polimorfo C de la zeolita beta.

Cuando se conectan dos o más canales, también es posible la formación de grandes cavidades en el interior de la zeolita como en la estructura FAU, o las cavidades pueden estar conectadas por ventanas, como es el caso de muchas zeolitas de poro pequeño, por ejemplo las de estructura CHA (ver la Figura 1.6). En estos casos, el diámetro del espacio formado (cavidad) es mayor que el del tamaño de poro,<sup>21,22</sup> y este hecho condiciona en gran medida los productos obtenidos cuando estas zeolitas se emplean como catalizadores en una reacción química. Por ejemplo, zeolitas con el mismo tamaño de poro pequeño pero distintas cavidades en tamaño y/o forma, pueden presentar una distribución de producto totalmente distinta, debido a distintos grados de extensión de las reacciones consecutivas que suceden en el interior de estas cavidades, o a la estabilización de distintos intermedios de reacción.<sup>23,24</sup>



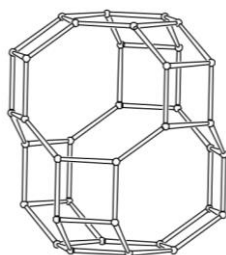


Figura 1.6. Cavidad de la estructura CHA

Por otro lado, también se han descrito zeolitas que presentan canales interconectados de distinto tamaño (zeolitas multiporo), que puede favorecer la difusión preferencial de reactivos y/o productos de distintas dimensiones por cada uno de sus canales, influenciando no solo la actividad y selectividad del proceso, sino también evitando reacciones secundarias no deseadas o de desactivación por la formación de coque.<sup>16,25</sup>

## **1.2. Síntesis y modificación de las propiedades de las zeolitas**

Otras variables que modifican el comportamiento catalítico de las zeolitas son la composición química o el tamaño y/o morfología del cristal. Éstas pueden modificarse directamente en la síntesis del material o mediante tratamientos post-sintéticos. En el próximo apartado se describen las variables más relevantes que influyen en la síntesis de estos materiales.

### **1.2.1. Síntesis directa**

Las variables que se enumeran a continuación no solo son determinantes para dirigir la síntesis hacia una estructura cristalina, sino que también pueden determinar las propiedades físico-químicas del sólido final.

#### **1.2.1.1. Naturaleza de los precursores inorgánicos**

En multitud de ocasiones, la fase zeolítica creada puede estar condicionada por el tipo de fuentes inorgánicas empleadas, pudiendo existir un gran número de posibles fuentes precursoras. Por ejemplo, las fuentes

más comunes de silicio utilizadas en la síntesis de zeolitas son la sílice coloidal (Ludox), amorfa (Aerosil) o alcóxidos de silicio como el tetraetilortosilicato (TEOS). El hecho de que presenten distintos grados de polimerización, puede afectar a la movilidad de las especies de silicio en el medio de síntesis y, por tanto, puede influenciar los mecanismos de nucleación, cristalización y, en definitiva, las propiedades físico-químicas de las zeolitas obtenidas.

En los últimos años, se ha descrito ampliamente el uso de zeolitas precrystalizadas como fuente inorgánica de silicio para la síntesis de zeolitas. Los cristales introducidos pueden actuar como centros de nucleación preferenciales dirigiendo el proceso hacia la formación de la fase deseada, bien por ser la misma estructura, bien porque pueden compartir unidades secundarias de construcción (transformación interzeolítica).<sup>26,27</sup> En ambos casos, el control de la disolución/descomposición de la fase cristalina, así como su reordenamiento posterior pueden ser etapas críticas para conseguir la formación de la fase deseada o el control de sus propiedades físico-químicas.



Figura 1.7. Proceso de transformación interzeolítica

En cuanto al resto de precursores utilizados, dependerá de los heteroátomos que se deseen incorporar al material zeolítico, a parte del silicio. El disolvente empleado generalmente es agua, aunque se pueden incorporar porciones de otros disolventes como alcoholes para modificar la

polaridad del medio, favoreciendo la disolución de determinados precursores.

### 1.2.1.2. Agente mineralizante, pH de síntesis

Los agentes mineralizantes son especies nucleófilas que permiten la movilización de las especies precursoras en el gel de síntesis mediante procesos de hidrólisis y condensaciones. Los agentes movilizantes condicionan el pH de la síntesis, siendo los más utilizados los aniones  $\text{OH}^-$  y  $\text{F}^-$ .<sup>28</sup>

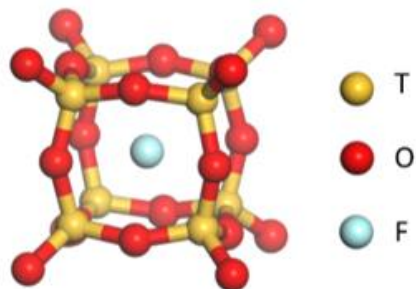


Figura 1.8. Estabilización del  $\text{F}^-$  en la SBU tipo DA4

El agente movilizante más utilizado es el anión  $\text{OH}^-$ , ya que suele favorecer la solubilidad de los átomos T a  $\text{pH} > 10$ . Sin embargo, la elevada basicidad puede implicar una descomposición del ADEO por la reacción de degradación de Hofmann.<sup>29</sup> En cambio, los iones  $\text{F}^-$  otorgan un pH cercano al neutro o ligeramente ácido, que evitan esa degradación de la molécula orgánica.<sup>30</sup> Además, el uso del ion  $\text{F}^-$  tiene un efecto director de estructura hacia las SBU pequeñas, como los dobles anillos de cuatro (DA4), al estabilizarlas situándose en el interior de las mismas (ver Figura 1.8).<sup>31</sup> Más adelante, se comentará la importancia de estabilizar unidades tipo DA4 para favorecer la formación de estructuras zeolíticas de poro grande o incluso extra-grande.

El tipo de anión empleado también afecta a la morfología y a la hidrofobicidad de la zeolita final sintetizada, que está directamente relacionada con la presencia o no de defectos en la estructura zeolítica. Así pues, zeolitas con alto contenido en sílice sintetizadas en medio  $\text{OH}^-$  presentan una gran cantidad de defectos en comparación con sus homólogas sintetizadas en medio  $\text{F}^-$ .<sup>32,33</sup> El motivo es que el anión  $\text{F}^-$  se estabiliza en el interior de estas unidades de las zeolitas, como los DA4 (ver Figura 1.8), y

compensa las cargas positivas de los cationes orgánicos y/o inorgánicos. De esta manera se evita la formación de defectos estructurales en las zeolitas, y se obtienen materiales más hidrófobos.

### **1.2.1.3. Naturaleza del agente director de estructura orgánico (ADEO)**

Los agentes directores de estructura orgánicos permiten determinar el contenido de especies trivalentes que se incorporan en la red de la estructura zeolítica, las dimensiones de los poros, y el volumen y/o forma de las cavidades. Las moléculas orgánicas más utilizadas para la síntesis de materiales zeolíticos suelen ser las aminas y las sales amonio.<sup>34,35</sup> De manera general, cuanto más flexible es la molécula orgánica, más conformaciones puede adoptar y más capacidad tiene de estabilizar diferentes estructuras zeolíticas.<sup>36,37</sup> Por el contrario, cuanto más rigidez y volumen presenta, más específica será la estructura obtenida, generalmente con poros grandes o grandes cavidades.<sup>34,35</sup> La solubilidad de la molécula en medios acuosos viene dada, en general, por su relación C/N. Dependiendo de la función que desempeñan durante el proceso de cristalización, los ADEO se pueden clasificar en:

- Especies que ocupan los espacios vacíos de la estructura. Moléculas orgánicas que permiten la estabilización del sistema por el llenado de poros sin una selectividad específica.<sup>38</sup>
- Agentes directores de estructura orgánicos. Crean enlaces tipo Van der Waals e interacciones Coulómbicas con la red zeolítica. Tienen un efecto director hacia ciertas estructuras zeolíticas, pero esto no implica que sean específicos para una estructura concreta.<sup>39</sup>
- Efecto Planilla o “template”. Estas moléculas orgánicas sí son específicas para una estructura zeolítica y presentan una correlación estructural del tamaño y forma con la cavidad de la zeolita.<sup>40-42</sup> En la Figura 1.9, se muestran distintos ADEOs que han permitido transferir su forma y tamaño a las cavidades de distintas zeolitas de poro pequeño.

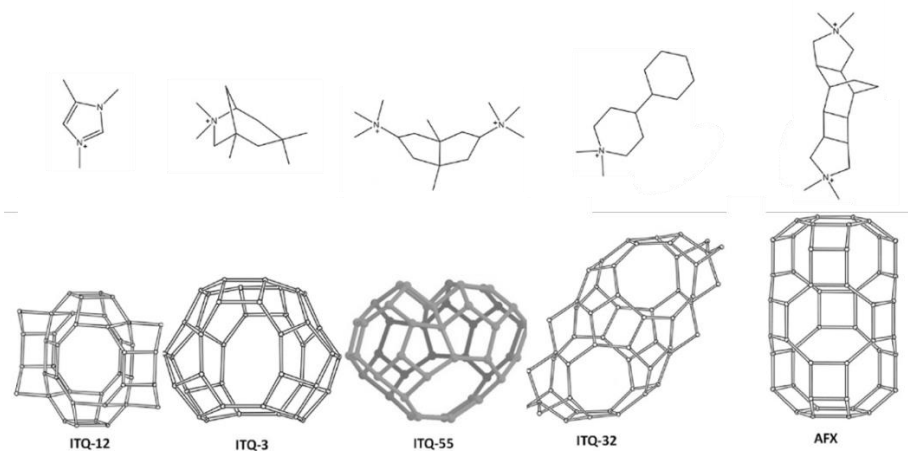


Figura 1.9. Transferencia precisa de la forma y tamaño de algunos ADEOs a las cavidades de distintas zeolitas de poro pequeño

#### 1.2.1.4. Tiempo de cristalización y temperatura

El tiempo de cristalización es aquel al cual se somete el gel de síntesis hasta alcanzar la estructura final del sólido, en unas condiciones determinadas de temperatura. El tiempo influye en la morfología, tamaño y pureza de la fase cristalina. Las zeolitas son fases metaestables que generalmente a tiempos largos favorecen la formación de fases más densas y más estables termodinámicamente, y a tiempos cortos se generan fases cristalinas controladas por factores cinéticos, con propiedades estructurales que pueden ser más interesantes para su aplicabilidad.<sup>43</sup>

La temperatura es una condición de la síntesis de zeolitas que afecta a la velocidad del proceso de cristalización y al tipo de fase formada. Temperaturas elevadas favorecen la formación de fases densas y cristales de mayor tamaño. Por otra parte, puede ser necesaria una temperatura elevada para superar la barrera energética de la etapa de nucleación en cierto tipo de estructuras.<sup>44</sup>

### 1.2.1.5. Introducción de heteroátomos en la red

La introducción de heteroátomos en estructuras zeolíticas permite modificar sus propiedades físico-químicas, aportando también acidez tipo Brønsted o tipo Lewis según el heteroátomo introducido. La sustitución isomórfica por átomos tetravalentes, trivalentes e incluso divalentes se puede llevar a cabo por síntesis directa, o por tratamientos post-sintéticos.<sup>45</sup>

En el caso de hacerlo mediante síntesis directa es vital escoger el precursor y medio de disolución adecuado de los heteroátomos para su incorporación; así pues, se puede emplear agua o añadir alcoholes para modificar la polarización del medio y favorecer su solubilidad.

Considerando que la gran mayoría de zeolitas se sintetiza en su forma silicoaluminato, la incorporación de átomos de aluminio trivalente en zeolitas es un ejemplo clásico. Cuando el Al ocupa las posiciones tetravalentes del Si, genera especies  $\text{AlO}_4^-$  en el cristal (ver Figura 1.10). El ángulo del enlace Si-O-Al es similar al generado por la unión Si-O-Si,<sup>46</sup> por lo que el efecto director de este elemento es menor en comparación con el de otros heteroátomos, y el número de zeolitas que pueden presentar aluminio en su composición es muy variado.

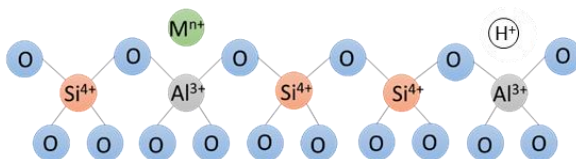


Figura 1.10. Coordinación del aluminio en la red estructural de una zeolita

Cuando los átomos trivalentes, como el aluminio (o el boro), ocupan las posiciones tetravalentes del Si en la red, se genera una carga negativa en la red que generalmente se compensan por cationes inorgánicos que pueden aportar ciertas propiedades catalíticas o de adsorción. Además, dichos cationes pueden intercambiarse por iones amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), los cuales se pueden transformar fácilmente en protones ( $\text{H}^+$ ) mediante un proceso térmico. Este proceso genera zeolitas ácidas con protones extra-red,

obteniendo centros ácidos tipo Brønsted, ideales para su aplicación como catalizadores ácidos en reacciones de gran interés industrial como el craqueo catalítico en lecho fluidizado, la alquilación de aromáticos, la oligomerización o procesos de conversión de metanol a olefinas, entre otros.<sup>16,47-50</sup> La relación Si/Al indica, en cierta medida, la acidez que puede presentar la zeolita. De manera general, cuanto mayor es la relación, los grupos  $\text{AlO}_4^-$  se encuentran más aislados y la densidad de carga negativa está más localizada, lo que podría dar lugar a una mayor fuerza ácida Brønsted.<sup>51</sup>

Uno de los retos de la ciencia en el campo de las zeolitas es el posicionamiento selectivo de los centros ácidos. Este posicionamiento permite modificar la actividad catalítica y la selectividad a los productos obtenidos.<sup>52,53</sup> Se han planteado diversas estrategias para el posicionamiento de metales como el Al o el B en zeolitas mediante síntesis directa, aprovechando la generación de la carga negativa asociada a la sustitución del silicio por el átomo trivalente. La necesidad de compensar esta carga negativa mediante cationes, orgánicos o inorgánicos, permite ubicar las especies de Al o B en los poros, las cavidades y las intersecciones de la zeolita variando tamaño, forma, cargas y/o mezclas de los cationes utilizados durante la síntesis hidrotérmal.<sup>52-61</sup> En la Figura 1.11, se ejemplifica la formación preferente de dos especies de Al cercanas (pares de Al) en la zeolita CHA cuando se combinan de manera adecuada cationes orgánicos voluminosos ( $\text{TMAda}^+$ ) y cationes inorgánicos tipo  $\text{Na}^+$ . Estos pares de Al no solo afectan a la distribución de ácidos, sino también a la estabilización de cationes extra-red con actividad catalítica (por ejemplo,  $\text{Cu}^{2+}$ ).

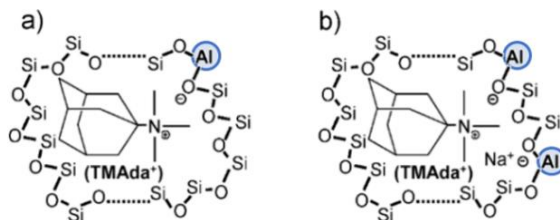


Figura 1.11. Formación de pares de Al en CHA al combinar de manera adecuada  $\text{TMAda}^+$  y  $\text{Na}^+$ <sup>61</sup>

Por el contrario, el centro ácido tipo Lewis, generalmente viene asociado a especies oxihidróxido de aluminio extra-red presente en los poros de la zeolita y su fuerza ácida es menor que la correspondiente a los centros tipo Brønsted. Estos centros ácidos Lewis suelen formarse durante etapas de calcinación, debido a posibles procesos de desaluminización.<sup>62</sup> Por otro lado, los centros ácidos Lewis pueden generarse introduciendo en la red zeolítica heteroátomos con orbitales d vacíos, como Sn, Ti o Zr. También es posible generar centros básicos Lewis a través de oxígenos reticulares en función de la presencia de cationes de compensación inorgánicos.<sup>63</sup>

Asimismo, la adición de algunos heteroátomos distintos al Si en el gel de síntesis tiene un efecto director de estructura, ya que la distancia y el ángulo de enlace T-O-T será diferente dependiendo de la naturaleza del átomo T introducido en la red, y favorecerá la formación de determinadas unidades secundarias de construcción que, de lo contrario, estarían muy tensionadas o directamente no se formarían.

### **1.2.2. Tratamientos post-sintéticos**

Por otro lado, si la incorporación del heteroátomo es a través de una vía post-sintética, existen varios métodos de adición y su elección dependerá del átomo a incorporar y de la manera en la que se desea que se enlace o que interaccione finalmente con la estructura (en red o extra-red).

De hecho, todos los materiales zeolíticos empleados industrialmente requieren de tratamientos post-sintéticos previos. Los tratamientos post-sintéticos son aquellos que permiten modificar y/o mejorar las propiedades del material más allá de lo que se ha logrado mediante la síntesis hidrotermal directa. A menudo las modificaciones consisten en la liberación de los poros y canales ocupados por los ADEOs o la incorporación de sitios ácidos tipo Brønsted o Lewis. Pero en otras ocasiones sirven para modificar las características del material original, como son la estabilidad térmica, la hidrofobicidad o el tamaño del cristal.<sup>65</sup> A modo de resumen general, los tratamientos post-sintéticos se pueden clasificar en los siguientes grupos.<sup>65,66</sup>



- Modificaciones a nivel de microporo. Estas modificaciones pueden ser la deshidratación, eliminación del ADEO, la producción de material híbrido con el uso del ADEO, la modificación de poros y superficies, pasivación de sitios no selectivos o incluso creación de sitios activos por reducción o sinterización.
- Sustituciones en la estructura. Consisten en la introducción, extracción o reemplazo de átomos de red que implican cambios a nivel atómico o a nivel red estructural. Los cambios atómicos, como la sustitución isomórfica, modifican la composición química y pueden afectar a la acidez y a la estabilidad. Por otro lado, los cambios a nivel de red estructural suponen una conversión de estructuras o una formación de materiales compuestos.
- Control de las características del cristal. Consisten en la modificación del tamaño o la morfología de partículas/cristales e introducción de meso o macroporos.
- Depósito de metales en la red estructural. Son especies metálicas de determinados tamaños dispersas en la matriz zeolítica. El depósito de especies metálicas no supone un cambio en la estructura zeolítica, pero tiene implicaciones directas en su aplicabilidad.

Un solo tratamiento puede tener más de un efecto importante en el material, por ejemplo, una calcinación a alta temperatura cuyo objetivo es eliminar la molécula orgánica de los poros puede repercutir en la acidez por medio de una desaluminización, condensar defectos estructurales o causar la pérdida de parte de la cristalinidad de la estructura.<sup>67</sup> Las implicaciones del tratamiento dependen tanto de las condiciones empleadas como de las características del material modificado. Por lo tanto, las condiciones de un tratamiento post-sintético óptimo para un material zeolítico específico, no implican que sean universales para todo tipo de estructuras.

Otro factor a considerar es el orden de los tratamientos post-sintéticos, así pues, si se ha desaluminizado el material en la calcinación de la molécula orgánica, se puede aplicar otro tratamiento para incorporar

aluminio o eliminar el aluminio que ha quedado en posiciones extra-red.<sup>68,69</sup> Si el material no soporta la calcinación por su baja estabilidad es necesario hacerle tratamientos enfocados a aumentar la estabilidad antes de la calcinación.<sup>67</sup>

Por último, es importante destacar que los metales depositados sobre la superficie de las zeolitas, pueden modificar su tamaño y dispersión tras someterse a diferentes atmósferas, hecho que será fundamental en reacciones industriales en las que los catalizadores se someten a condiciones redox severas y altas temperaturas.

Muchas de las modificaciones post-sintéticas expuestas anteriormente tendrán un efecto importante en la racionalización y diseño de muchos de los materiales estudiados en la presente tesis doctoral. A pesar de que en cada capítulo de la tesis se expone una introducción al procedimiento llevado a cabo para la racionalización de los catalizadores zeolíticos para cada proceso químico que se desea estudiar, a continuación, se destacan distintos conceptos, tales como el control de la naturaleza del metal soportado, la labilidad de heteroátomos en red y los procesos de sustitución isomórfica.

#### **1.2.2.1. Control de la naturaleza del metal soportado**

El diseño racional de los materiales sólidos se basa en comprender la naturaleza de los centros activos. Los materiales sólidos sufren transformaciones estructurales superficiales en determinadas condiciones de reacción.<sup>70,71</sup> Se ha descrito la capacidad de las zeolitas de estabilizar especies metálicas de diferentes tamaños dentro de sus poros, aumentando su confinamiento y estabilidad frente a la sinterización metálica y ofreciendo oportunidades únicas como catalizadores redox altamente resistentes.<sup>72-74</sup> Aun así, cuando los materiales sólidos microporosos contienen partículas metálicas en su superficie, puede tener lugar una dinámica de los átomos metálicos, con un reordenamiento de los átomos frente a cambios en la atmósfera que lo rodea. Este dinamismo se ha estudiado ampliamente por la

comunidad científica utilizando técnicas avanzadas de microscopía electrónica y espectroscopía “in-situ” .<sup>74-76</sup>

Según el tamaño y la composición química, las partículas metálicas soportadas en un material sólido, como las zeolitas, se pueden clasificar como átomos aislados (ver Figura 1.12a), clústeres o agrupaciones de pocos átomos (ver Figura 1.12b) y nanopartículas. Estas últimas a su vez pueden ser únicamente de un solo metal (ver Figura 1.12c) o estar formadas por una aleación con átomos metálicos aislados en una matriz metálica (ver Figura 1.12d).<sup>77</sup>

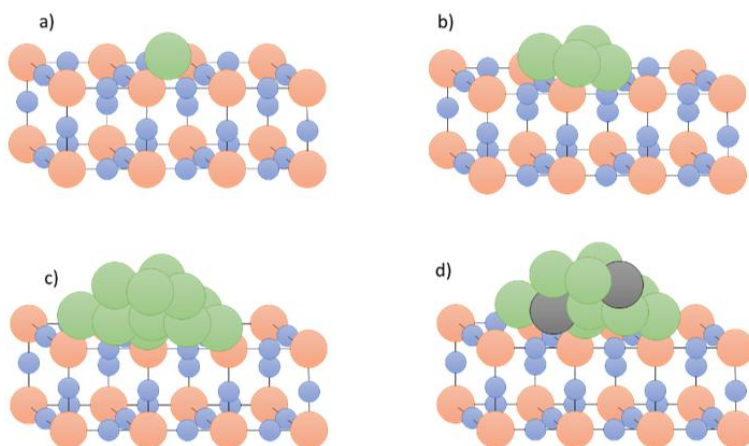


Figura 1.12. Posibles contribuciones de especies metálicas soportadas en un material sólido: Átomo aislado (a) clúster (b) nanopartícula (c) y aleación de nanopartícula metálica con átomos aislados (d)

El movimiento de los átomos metálicos soportados sobre materiales sólidos se ve influenciado por la interacción metal-soporte. Por ejemplo, los átomos de Pt sobre alúmina tienden a una fuerte sinterización en la reacción de oxidación de CO.<sup>78,79</sup> Además, las transformaciones metálicas sobre soportes sólidos, se ven más favorecidas en las partículas subnanométricas frente a las nanométricas. En cambio, si los átomos de Pt están soportados sobre CeO<sub>2</sub>, éstos pueden permanecer dispersos como especies aisladas en igualdad de condiciones.<sup>80,81</sup>

En el caso particular de los metales nobles, las propiedades catalíticas de las especies metálicas no solo están determinadas por la interacción metal-soporte, sino también por sus caras expuestas, incluidas las esquinas y bordes.<sup>82</sup> Asimismo, si se encuentran dispersos atómicamente a lo largo de los cristales de zeolita, estarían presentes como especies catiónicas y, en consecuencia, sus propiedades catalíticas podrían ser sustancialmente diferentes.<sup>83</sup> En los últimos años, se ha estudiado intensamente la influencia de estos sitios aislados en diferentes reacciones catalíticas.<sup>84-87</sup> Para obtener una buena dispersión del metal y estabilidad del metal aislado, el contenido de metal y la relación molar Si/Al del soporte de zeolita son los parámetros más importantes. En general, se ve favorecida en aquellos en los que el contenido metálico es bajo (0.2% en peso) y las relaciones molares Si/Al son intermedias (10-15). De manera interesante, recientemente se ha descrito una transformación metálica reversible de sitios metálicos individuales a pequeñas nanopartículas metálicas de Pt dentro de las cavidades de la zeolita CHA con relaciones Si/Al intermedias-altas y poros pequeños, dependiendo de si la atmósfera de reacción es oxidante o reductora, respectivamente (Figura 1.13).<sup>74</sup> Estos resultados preliminares abren nuevas oportunidades para el diseño racional de catalizadores con centros metálicos aislados o con pequeños clústeres altamente estables, que ofrecen una reactivación eficiente del catalizador.

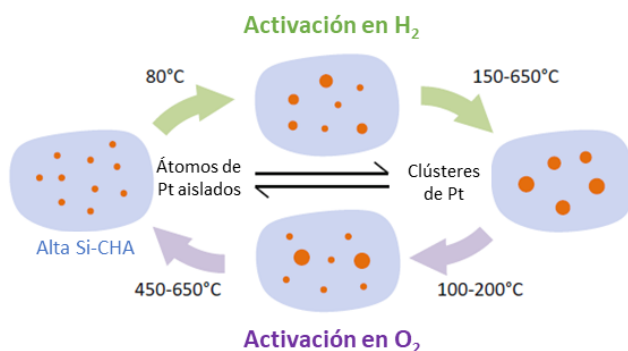


Figura 1.13. Transformación reversible de sitios metálicos aislados a clústeres dentro de las cavidades de la zeolita CHA con relaciones Si/Al intermedias.

Con todo ello, se quiere remarcar que los centros aislados presentes en los catalizadores pueden no ser los más activos en la reacción, sino los grupos de átomos o las nanopartículas metálicas formadas “in situ”.<sup>86,88</sup> En otros casos, la sinterización metálica lleva a la desactivación del catalizador, ya que las grandes partículas metálicas disminuyen la superficie accesible del centro activo, reduciendo la actividad catalítica del material. En cambio, pueden ser adecuadas para otro tipo de aplicaciones más allá de las catalíticas, como por ejemplo para crear materiales conductores eficientes, como se verá en el capítulo 5 de la presente tesis doctoral.

### 1.2.2.2. Labilidad del Ge en red: ideal como precursor de especies metálicas para su sustitución isomórfica por otras especies

#### ➤ Ge como agente director inorgánico en zeolitas

A principios del siglo XXI, antes de la introducción de Germanio en el medio de síntesis para dirigir hacia la formación de determinadas zeolitas, el tamaño de poro de estos materiales estaba comprendido entre 0.3-0.8 nm, y existía una gran diferencia de tamaño de poro entre las zeolitas y los materiales mesoporosos (>2 nm). La introducción del germanio en el medio de síntesis dio lugar al descubrimiento de una serie de zeolitas de poro grande y extra-grande, con un tamaño de poro comprendido entre los de las zeolitas clásicas y los materiales mesoporosos, lo que supuso uno de los desarrollos más importantes en el campo de los materiales microporosos.<sup>89</sup>

La introducción del germanio en el medio de síntesis, al igual que el Si, no provoca ningún cambio en las cargas de la estructura cuando se coordina de manera tetraédrica en posiciones de red. Teóricamente se demostró que, para obtener estructuras con baja densidad de red, y por tanto, poros grandes y/o cavidades, las estructuras zeolíticas debían

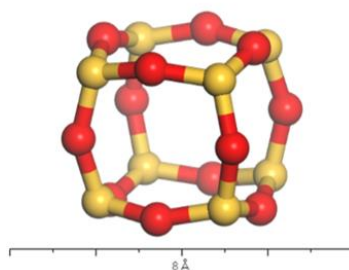


Figura 1.14. Estructura del doble anillo de 4 (DA4)

presentar una alta densidad de anillos de 3 y 4 miembros.<sup>90</sup> Experimentalmente, Corma et al. demostraron que la introducción de Ge en el medio de síntesis favorecía la formación de zeolitas con dobles anillos de 4 miembros (DA4), y posteriormente también de dobles anillos de 3 miembros (DA3), obteniéndose la síntesis de diversas zeolitas nuevas con poros extra-grandes.<sup>36,37,91-93</sup> Este hecho se debe a que el Ge es un átomo de mayor tamaño que el silicio y, como consecuencia, forma ángulos de enlaces de menor tamaño (Germanio-Oxígeno-Germanio, entre 120-130°) en comparación a los formados por el silicio (Silicio-Oxígeno-Silicio entre 140-145°).<sup>89,94</sup> De esta manera, el ángulo de formación de los DA4 se encuentra más “relajado” en presencia del germanio.<sup>94</sup> La formación de estas estructuras con poros y cavidades más grandes permiten la difusión de moléculas voluminosas a través del material microporoso, abriendo nuevas oportunidades para su uso como catalizadores en procesos químicos que incluyen reactivos y/o productos de gran volumen.<sup>36,37</sup>

➤ **Labilidad del átomo de Ge en la red zeolítica: nuevas oportunidades en la síntesis de zeolitas**

A pesar de los beneficios obtenidos, desde el punto de vista de síntesis, al introducir el Ge en la preparación de zeolitas, hay desafíos que deben abordarse para estos germanosilicatos, como la inestabilidad hidrotermal de su estructura.<sup>95</sup> Tras la eliminación del ADEO del interior de la zeolita, los enlaces germanio-oxígeno se hidrolizan fácilmente en presencia de humedad. Esta hidrólisis supone una separación del germanio de la red cristalina, que puede provocar una pérdida de cristalinidad parcial o total en la estructura, incluso en condiciones de humedad ambiental, y el efecto es más acentuado para bajas relaciones de Si/Ge.<sup>37,64</sup>

En los últimos años, diversos autores han descrito diferentes metodologías post-sintéticas con el fin de sustituir selectivamente los átomos de germanio por átomos de silicio y/o aluminio en red.<sup>96-99</sup> Por ejemplo, Valtchev et al. describieron la sustitución parcial de Ge en la estructura de la zeolita BEC (12x12x12-T) en su forma germanosilicato por

átomos de Si y Ti utilizando un tratamiento post-sintético con plasma.<sup>99</sup> Otros tratamientos recurren a disoluciones ácidas o básicas en las que las moléculas orgánicas atrapadas en el interior de los poros y cavidades se eliminan parcialmente durante el tratamiento. Esta eliminación parcial del contenido orgánico viene acompañada también por la eliminación parcial de los heteroátomos lábiles de la estructura zeolítica, como es el caso del germanio. Esta eliminación parcial ayuda a que el germanio que no es eliminado durante el tratamiento pueda permanecer en la red cristalina. Además, se forman defectos estructurales (silanoles) en el lugar que ocupaban los átomos de germanio eliminados, que posteriormente se puedan funcionalizar o en los que se pueden incorporar otros heteroátomos.<sup>17</sup>

En la bibliografía se han descrito diversos tratamientos ácidos severos, conocidos como transformación de “Sigma-Inversa” o el proceso “ADOR” (ver descripción más adelante).<sup>100-103</sup> Muchas de las zeolitas con germanio, debido a su tendencia a estabilizar determinadas SBU, como los DA4, presentan láminas interzeolíticas ricas en Si (ver Figura 1.15). Estos tratamientos que aprovechan la labilidad del germanio, permiten eliminar las capas en las que predomina el germanio, y generar entonces nuevas estructuras cristalinas por condensación de láminas y/o expansión de las mismas por tratamientos posteriores de pilareado (ver Figura 1.16).

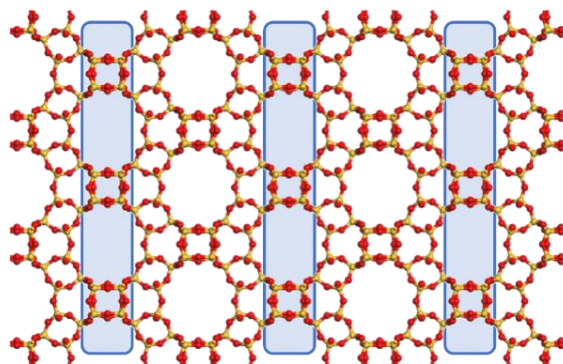


Figura 1.15. Estructura IWR resaltando la capa interzeolítica donde predominan las SBU ricas en Ge (como por ejemplos DA4s)

Por ejemplo, el proceso ADOR se caracteriza por cuatro etapas diferenciadas.<sup>101–103</sup>

1. “Assembly”: síntesis de zeolitas conocidas en presencia de altos contenidos de Ge, con el fin de favorecer la formación de “láminas” ricas en Ge (ver Figura 1.15).
2. “Disassembly”: ruptura química selectiva que proporciona monocapas cristalinas de silicato, normalmente en medio ácido para eliminar el Ge.
3. “Organization”: organización de las capas ya sea espontáneamente o utilizando un ADEO apropiado.
4. “Reassembly”: calcinación del material multicapa que proporciona una nueva estructura tridimensional.

Dependiendo del germanosilicato de partida, como por ejemplo UTL, ITH, ITR o IWR, se ha descrito la síntesis de distintas estructuras nuevas gracias a la metodología ADOR, en las que principalmente se ha conseguido eliminar selectivamente el Ge del espacio interlamilar (ver Figura 1.15 y Figura 1.16).

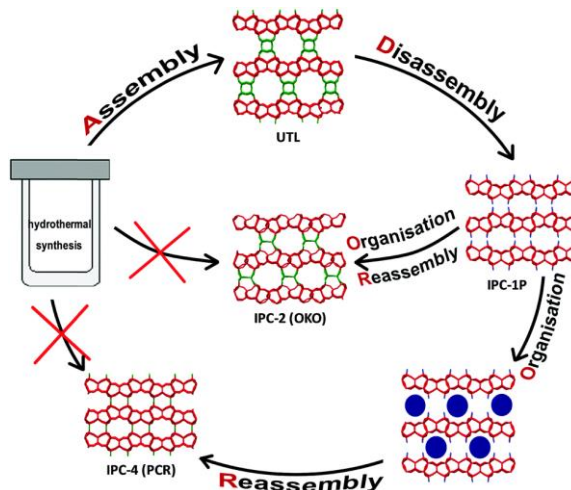


Figura 1.16 Mecanismo ADOR para transformar germanosilicatos en otras estructuras zeolíticas ricas en silicio<sup>102</sup>



En la presente tesis doctoral se abordan diferentes estrategias para aprovechar la baja estabilidad y movilidad del Ge en la red cristalina de las zeolitas, con el fin de diseñar de manera racional materiales óptimos para diferentes aplicaciones.

➤ **Sustitución isomórfica de Ge por otros heteroátomos**

Hay veces que se desean incorporar átomos en la red cristalina, pero no es posible realizarlo por síntesis directa. Un método para forzar esa inclusión es hacer un tratamiento posterior a la síntesis aprovechando las afinidades de los átomos que participan en ese intercambio. El átomo con cierta labilidad se extrae de la red introduciendo simultáneamente otro átomo en la posición del primero, aportando alguna propiedad de la que carecía el material inicial y evitando, al mismo tiempo, que la fase cristalina se modifique durante tratamiento (Figura 1.17). Por lo tanto, suceden dos reacciones simultáneas:

1. Extracción del heteroátomo que se desea reemplazar en la estructura zeolítica.
2. Incorporación del heteroátomo deseado en la posición que ha quedado libre.

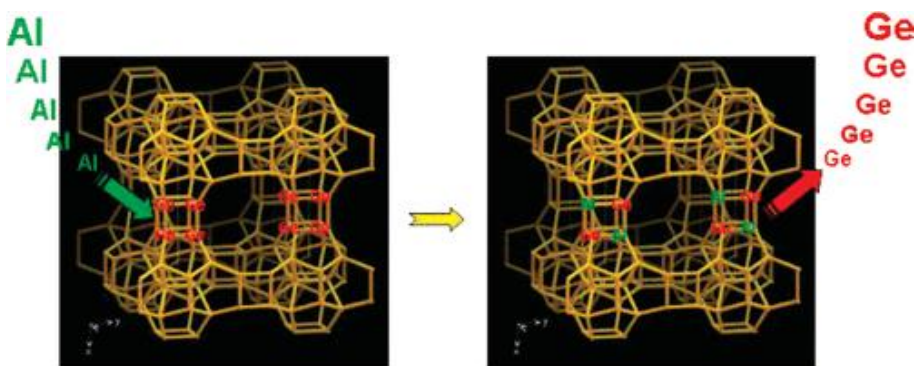


Figura 1.17. Sustitución isomórfica de los átomos de Ge por átomos de Al en la estructura BEC <sup>104</sup>

Cuando ese intercambio es eficaz, diferentes propiedades del material zeolítico pueden verse modificadas, como la acidez, la estabilidad o la hidrofobicidad, entre otras.

Los mejores resultados de intercambio se suelen obtener cuando se realiza la reacción en fase gaseosa pero, como contrapartida, se requiere de unas condiciones más severas de operación (alta presión y/o temperatura). Por el contrario, el tratamiento por vía hidrotermal suele emplear condiciones de reacción menos severas, aunque generalmente se requiere de la repetición consecutiva del tratamiento durante varios ciclos para lograr los mismos resultados.<sup>96</sup> La sustitución por vía hidrotermal se puede realizar en medio básico, neutro o ácido, siendo, en general, éste último el más empleado.

Los heteroátomos que se pueden introducir mediante este tratamiento son de diferente índole, como la incorporación de aluminio para añadir centros ácidos Brønsted<sup>97</sup> u otros metales, tales como el Sn, para crear centros ácidos Lewis.<sup>17</sup> También se ha descrito la incorporación de Si para incrementar, por ejemplo, la relación Si/Ge en silicogermanatos y aumentar su estabilidad hidrotermal.<sup>67,96</sup> En la presente tesis doctoral se estudian dos sistemas zeolíticos distintos, la zeolitas BEC e ITT, y los objetivos son introducir Sn para crear centros ácidos de Lewis aislados y Si para favorecer la estabilidad hidrotermal, respectivamente, aprovechando la facilidad del Ge para hidrolizarse (ver capítulo 6).

### **1.3. Aplicaciones de las zeolitas**

Las zeolitas presentan una serie de aplicaciones tradicionales. Por ejemplo, se utilizan ampliamente como intercambiadores catiónicos. La alta capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas viene dada por la facilidad de intercambio de los cationes compensadores de carga negativa generada por los átomos trivalentes, en particular, en zeolitas con bajas relaciones Si/Al.<sup>105</sup> Estos cationes pueden intercambiarse por otros átomos de distinta naturaleza, lo que permite el uso de las zeolitas en procesos de purificación

de aguas, extrayendo los iones de calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y de magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), y permitiendo que los detergentes actúen de una manera más eficiente.<sup>106,107</sup> Las zeolitas también se emplean para la eliminación de contaminantes tóxicos como el  $\text{NH}_4^+$  presente en aguas residuales procedentes de ciertas industrias, o iones radiactivos de aguas residuales de las plantas nucleares.<sup>108</sup>

La disposición y tamaño de sus poros también les permite actuar como tamices moleculares. La combinación de esta propiedad con su capacidad de adsorción selectiva en función de las posibles combinaciones de composición química, permite el uso de las zeolitas como adsorbentes en procesos industriales de separación de gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ...), en la separación de hidrocarburos lineales y ramificados, o en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) presentes en emisiones de gases industriales y de automoción.<sup>22,108-110</sup>

Pero, sin lugar a dudas, la aplicación más importante en la que se emplean las zeolitas hoy en día es la catálisis.<sup>48,111</sup> Además de las aplicaciones catalíticas clásicas de zeolitas en refino y petroquímica, las zeolitas también se han utilizado ampliamente como catalizadores en procesos de química fina, para la obtención de productos con interés farmacéutico,<sup>112,113</sup> o en la síntesis de moléculas aromáticas para la industria alimentaria y cosmética,<sup>114,115</sup> entre otros. En la actualidad, se están desarrollando procesos con zeolitas para transformar y/o eliminar contaminantes atmosféricos.<sup>48</sup>

Finalmente, también se han descrito nuevas aplicaciones para las zeolitas, como su uso en aplicaciones biomédicas, sensores, aislantes o metales conductores, ente otros.<sup>116</sup>

En la presente tesis doctoral, se proponen diferentes conceptos de síntesis directa y modificaciones post-sintéticas con el fin de racionalizar la preparación de diversos materiales de naturaleza zeolítica, para su posterior aplicación como catalizadores en distintas aplicaciones catalíticas de interés industrial, así como en una nueva aplicación relacionada con el diseño de

materiales conductores. Aunque en los capítulos específicos se introduce cada uno de los procesos químicos, en los siguientes apartados se resumen brevemente los procesos relacionados con la presente tesis doctoral.

### **1.3.1. Catálisis heterogénea**

Aproximadamente el 90% de todos los procesos químicos industriales requieren de la participación de un catalizador. Este dato indica la destacada importancia del diseño y elección de los catalizadores para cada uno de los procesos químicos. Uno de los tipos de catalizador más versátil es el de las zeolitas. La elevada superficie específica, la facilidad de generar centros ácidos en el interior en su estructura, la diversidad de composiciones químicas y la capacidad de selección de reactantes, estados de transición y productos por el efecto tamiz, son algunas de las principales propiedades que presentan las zeolitas para ser catalizadores óptimos y eficientes en numerosos procesos químicos.<sup>111</sup>

Entre los campos clásicos en los que se han empleado las zeolitas como catalizadores ácidos destacan los procesos de refinado del petróleo para la producción de combustibles, lubricantes y productos básicos para la petroquímica a partir del crudo.<sup>117,118</sup>

Es por ello que el capítulo 6 de la presente tesis doctoral se centra en la estabilización de la zeolita ITQ-33, una zeolita de poro extra-grande pero con una limitada estabilidad hidrotérmica. El craqueo catalítico de gasoil permite transformar fracciones compuestas por hidrocarburos pesados en otras fracciones más ligeras, como gasolina, diésel o combustibles de aviación. Dado que los catalizadores zeolíticos más eficientes para esta reacción son aquellos de poros grandes y estructuras abiertas, como la zeolita ITQ-33, se estudia cómo incrementar su estabilidad mediante distintos tratamientos post-sintéticos con el fin de mejorar sus propiedades catalíticas para esta reacción.

No obstante, hoy en día también se está realizando un gran esfuerzo por entender la química y los catalizadores empleados en procesos que utilicen precursores procedentes de otras fuentes, como la biomasa, el gas natural o el gas de síntesis, que disminuyan la huella de carbono y sean más sostenibles y menos contaminantes.<sup>119</sup> Uno de los desafíos actuales más importantes es el empleo de gases de efecto invernadero como materia prima en procesos químicos industriales, por ejemplo, la molécula de CO<sub>2</sub>. El empleo de esta molécula no solo resultaría una fuente prácticamente inagotable de carbono,<sup>120-124</sup> sino que a su vez se estaría reduciendo la cantidad de gases de efecto invernadero, lo que puede considerarse como una ruta interesante hacia una huella de carbono neutra.<sup>125-127</sup> Algunos de los catalizadores empleados para esta reacción, pueden ser los basados en hierro y cobalto, pero su empleo genera un amplio rango de hidrocarburos.<sup>128</sup> Por ello, la presente tesis doctoral estudia diferentes catalizadores tándem, formados por un catalizador clásico de Fischer-Tropsch y una zeolita ácida. Se estudia la influencia de las propiedades estructurales del componente zeolítico, así como su tamaño de cristal en la selectividad a los productos obtenidos (ver capítulo 4).

Tradicionalmente, la obtención de olefinas de cadena corta se ha realizado mediante el craqueo de vapor o el craqueo catalítico fluidizado a partir de hidrocarburos superiores.<sup>129</sup> Sin embargo, la reacción de metanol a olefinas (MTO) supone una vía alternativa a la producción de olefinas de cadena corta como el eteno, el propeno y el buteno a escala industrial a partir de fuentes como el carbón, el gas natural o la biomasa.<sup>22,130,131</sup> Para optimizar esta reacción, es necesario comprender el mecanismo de reacción y desarrollar catalizadores que permitan dirigir su selectividad hacia los productos de interés. En esta reacción en particular, se ha descrito que los catalizadores más interesantes son aquellos que tienen poro pequeño y grandes cavidades que permitan formar grandes intermedios de reacción. En este sentido, en el Capítulo 4 de la presente tesis doctoral también se estudia el efecto del confinamiento de estos intermedios en las cavidades de

distintos materiales microporosos de poro pequeño con grandes cavidades, y se intenta establecer una correlación entre las selectividades obtenidas experimentalmente y parámetros teóricos predictivos.

Para una optimización de cualquier proceso químico catalítico, es importante conocer las características de la especie activa de la reacción catalítica. La mayoría de procesos químicos industriales requieren de condiciones de reacción severas, que afectan a los catalizadores.<sup>132-134</sup> En el capítulo 5 se evalúa los diferentes estados de Pt sobre la zeolita tipo CHA y su estabilidad frente a condiciones de reacción severas en una reacción ampliamente estudiada como es la oxidación de CO, de gran relevancia para reducir/eliminar las emisiones de CO emitidas a la atmósfera, por ejemplo, por automóviles con motores de combustión.

Finalmente, se ha comentado la importancia de utilizar moléculas de la biomasa como precursores de productos químicos. En el capítulo 6 se plantea una estrategia de ubicación selectiva de centros ácidos Lewis en posiciones específicas de la red cristalina de una zeolita tridireccional de poro grande, como es la zeolita con estructura BEC. Gracias a esta metodología post-sintética racionalizada se pueden incorporar centros activos ideales para activar reacciones que involucren moléculas oxigenadas.

### **1.3.2. Materiales conductores**

Las zeolitas también han empezado a utilizarse para otro tipo de aplicaciones emergentes. Entre otras, se utilizan para formar/estabilizar nanopartículas de materiales semiconductores generando excelentes propiedades ópticas, magnéticas o electrónicas.<sup>135</sup> El germanio metálico ha recibido especial atención como material electrónico por sus excelentes propiedades conductoras pero tiene limitaciones prácticas importantes, tales como el alto coste de la materia prima y la baja estabilidad causada por su fácil oxidación.<sup>136-139</sup> Por ello, numerosas estrategias de preparación de materiales se centran en la nanoestructuración de cristales de Ge en forma de nanopartículas<sup>140,141</sup> o nanohilos (nanowires, NW),<sup>136,137,142</sup> su dispersión

en soportes de gran superficie<sup>143,144</sup> y/o su encapsulación dentro de matrices porosas.<sup>145,146</sup> En este sentido, el capítulo 5 de la presente tesis doctoral propone el uso de germanosilicatos cristalinos como precursores de materiales híbridos conductores con alta estabilidad. Por un lado, se utiliza la naturaleza lábil del germanio en la red de la zeolita para la formación de partículas dispersas de germanio metálico en una matriz silíceo, y, por otro lado, la molécula orgánica procedente del ADEO para generar especies carbonosas que permiten una mejor conductividad de los materiales híbridos obtenidos.

A pesar de la variedad de aplicaciones estudiadas en la presente tesis doctoral, todas ellas se han utilizado para evaluar si la racionalización seguida en la optimización de los materiales zeolíticos permite mejorar sus propiedades catalíticas o conductoras. Cabe destacar que la optimización de los materiales sigue una evolución racional desde la escala micro y nanométrica a escala atómica. Es decir, en el Capítulo 4 se evoluciona desde el estudio del efecto de tamaño de cristal y de la estructura zeolítica (para la reacción de transformación de CO<sub>2</sub>) al confinamiento molecular en cavidades zeolíticas (para la reacción MTO). Seguidamente, en el capítulo 5, se evalúa el efecto del confinamiento de dichas cavidades zeolíticas en la estabilización de distintas especies metálicas, desde átomos individuales a nanopartículas. Ahí se estudia el comportamiento de las distintas especies metálicas para la reacción de oxidación de CO en el caso del platino, o para su aplicación como materiales conductores en el caso del germanio. Cabe destacar que en el caso de la formación de nanopartículas de Ge se ha evaluado la labilidad de dichos heteroátomos en red como precursores de las nanopartículas de Ge. Esta labilidad del Ge, finalmente, se utiliza en el Capítulo 6 para el control atómico de la composición química de red, mejorando así la estabilidad de la zeolita ITQ-33 para su aplicación en la reacción de craqueo catalítico de gasoil de vacío, y para la incorporación selectiva de átomos de Sn en una posición cristalina preferente, y su utilización como catalizador ácido Lewis en la transformación de moléculas oxigenadas derivadas de la biomasa.

## 1.4. Referencias

1. Colella, C. & Gualtieri, A. F. Cronstedt's zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* **105**, 213–221 (2007).
2. Barrer, R. M. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties. *J. Chem. Soc. Resumed* 127–132 (1948).
3. IZA Structure Commission. <http://www.iza-structure.org/>.
4. Tatsumi, T., Yanagisawa, K., Asano, K., Nakamura, M. & Tominaga, H. Titanium Silicalites as Shape-Selective Oxidation Catalysts. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (eds. Hattori, T. & Yashima, T.) vol. 83 417–424 (Elsevier, 1994).
5. Bieseki, L. *et al.* Synthesis and structure determination via ultra-fast electron diffraction of the new microporous zeolitic germanosilicate ITQ-62. *Chem. Commun.* **54**, 2122–2125 (2018).
6. Nemeth, L. *et al.* Synthesis and characterization of Sn-Beta as a selective oxidation catalyst. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (eds. van Steen, E., Claeys, M. & Callanan, L. H.) vol. 154 2626–2631 (Elsevier, 2004).
7. Gabelica, Z., Nagy, J. B. & Debras, G. Incorporation of Boron in Tetrahedral Sites of ZSM-5 Framework During Crystallization: A High Resolution Solid State MAS 11B-NMR Study. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (eds. Kaliaguine, S. & Mahay, A.) vol. 19 113–121 (Elsevier, 1984).
8. Loewenstein, W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* **39**, 92–96 (1954).
9. Barrer, R. M., Baynham, J. W., Bultitude, F. W. & Meier, W. M. 36. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues. *J. Chem. Soc. Resumed* 195–208 (1959).
10. Breck, D. W. Crystalline molecular sieves. *J. Chem. Educ.* **41**, 678 (1964).
11. Kerr, G. T. Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. I. Factors Affecting the Formation of Zeolite A. *J. Phys. Chem.* **70**, 1047–1050 (1966).
12. Burkett, S. L. & Davis, M. E. Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Si-ZSM-5: An Investigation by Intermolecular <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si CP MAS NMR. *J. Phys. Chem.* **98**, 4647–4653 (1994).



13. Burkett, S. L. & Davis, M. E. Mechanisms of Structure Direction in the Synthesis of Pure-Silica Zeolites. 1. Synthesis of TPA/Si-ZSM-5. *Chem. Mater.* **7**, 920–928 (1995).
14. Cundy, C. S. & Cox, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chem. Rev.* **103**, 663–702 (2003).
15. Hamilton, K. E., Coker, E. N., Sacco, A., Dixon, A. G. & Thompson, R. W. The effects of the silica source on the crystallization of zeolite NaX. *Zeolites* **13**, 645–653 (1993).
16. Moliner, M., Martínez, C. & Corma, A. Multipore Zeolites: Synthesis and Catalytic Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 3560–3579 (2015).
17. Rodríguez-Fernández, A. *et al.* Selective active site placement in Lewis acid zeolites and implications for catalysis of oxygenated compounds. *Chem. Sci.* **11**, 10225–10235 (2020).
18. Treacy, M. M. J. & Newsam, J. M. Two new three-dimensional twelve-ring zeolite frameworks of which zeolite beta is a disordered intergrowth. *Nature* **332**, 249–251 (1988).
19. Wright, P. A., Zhou, W., Pérez-Pariente, J. & Arranz, M. Direct Observation of Growth Defects in Zeolite Beta. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 494–495 (2005).
20. Corma, A., Navarro, M. T., Rey, F., Rius, J. & Valencia, S. Pure Polymorph C of Zeolite Beta Synthesized by Using Framework Isomorphous Substitution as a Structure-Directing Mechanism. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2277–2280 (2001).
21. Dusselier, M. & Davis, M. E. Small-Pore Zeolites: Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **118**, 5265–5329 (2018).
22. Moliner, M., Martínez, C. & Corma, A. Synthesis Strategies for Preparing Useful Small Pore Zeolites and Zeotypes for Gas Separations and Catalysis. *Chem. Mater.* **26**, 246–258 (2014).
23. Li, C. *et al.* Synthesis of reaction-adapted zeolites as methanol-to-olefins catalysts with mimics of reaction intermediates as organic structure-directing agents. *Nat. Catal.* **1**, 547–554 (2018).
24. Ferri, P. *et al.* The Limits of the Confinement Effect Associated to Cage Topology on the Control of the MTO Selectivity. *ChemCatChem* **13**, 1578–1586 (2021).

25. Derouane, E. G. & Gabelica, Z. A novel effect of shape selectivity: Molecular traffic control in zeolite ZSM-5. *J. Catal.* **65**, 486–489 (1980).
26. Zones, S. I. & Nakagawa, Y. Use of modified zeolites as reagents influencing nucleation in zeolite synthesis. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (eds. Bonneviot, L. & Kaliaguine, S.) vol. 97 45–52 (Elsevier, 1995).
27. Sano, T., Itakura, M. & Sadakane, M. High Potential of Interzeolite Conversion Method for Zeolite Synthesis. *J. Jpn. Pet. Inst.* **56**, 183–197 (2013).
28. Guth, J.-L. & Kessler, H. Synthesis of Aluminosilicate Zeolites and Related Silica-Based Materials. in *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications* (eds. Weitkamp, J. & Puppe, L.) 1–52 (Springer, 1999).
29. Flanigen, E. M. & Patton, R. L. Silica polymorph and process for preparing same. (1978).
30. Cambor, M. A., Villaescusa, L. A. & Díaz-Cabañas, M. J. Synthesis of all-silica and high-silica molecular sieves in fluoride media. *Top. Catal.* **9**, 59–76 (1999).
31. Moliner, M. *et al.* Synthesis of the Ti–Silicate Form of BEC Polymorph of  $\beta$ -Zeolite Assisted by Molecular Modeling. *J. Phys. Chem. C* **112**, 19547–19554 (2008).
32. Cantín, Á. *et al.* Synthesis and Characterization of the All-Silica Pure Polymorph C and an Enriched Polymorph B Intergrowth of Zeolite Beta. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 8013–8015 (2006).
33. Cambor, M. A., Corma, A., Díaz-Cabañas, M.-J. & Baerlocher, C. 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**, 44–51 (1998).
34. Moliner, M., Rey, F. & Corma, A. Towards the Rational Design of Efficient Organic Structure-Directing Agents for Zeolite Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 13880–13889 (2013).
35. Lobo, R. F., Zones, S. I. & Davis, M. E. Structure-direction in zeolite synthesis. *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **21**, 47–78 (1995).
36. Corma, A., Díaz-Cabañas, M. J., Jordá, J. L., Martínez, C. & Moliner, M. High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18- and 10-member rings. *Nature* **443**, 842–845 (2006).

37. Moliner, M., Díaz-Cabañas, M. J., Fornés, V., Martínez, C. & Corma, A. Synthesis methodology, stability, acidity, and catalytic behavior of the 18×10 member ring pores ITQ-33 zeolite. *J. Catal.* **254**, 101–109 (2008).
38. Dawson, D. M. *et al.* A Multinuclear NMR Study of Six Forms of AlPO-34: Structure and Motional Broadening. *J. Phys. Chem. C* **121**, 1781–1793 (2017).
39. Wakihara, T. & Okubo, T. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Zeolites. *Chem. Lett.* **34**, 276–281 (2005).
40. Schmitt, K. D. & Kennedy, G. J. Toward the rational design of zeolite synthesis: The synthesis of zeolite ZSM-18. *Zeolites* **14**, 635–642 (1994).
41. Davis, M. E. & Lobo, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chem. Mater.* **4**, 756–768 (1992).
42. Moliner, M. & Boronat, M. Towards “enzyme-like” zeolite designs to maximize the efficiency of catalysts by molecular recognition: Fine-tuning confinement and active site location. *Microporous Mesoporous Mater.* **358**, 112354 (2023).
43. Erdem, A. & Sand, L. B. Crystallization and metastable phase transformations of zeolite ZSM-5 in the (TPA)<sub>2</sub>O Na<sub>2</sub>O K<sub>2</sub>O Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O system. *J. Catal.* **60**, 241–256 (1979).
44. Zhdanov, S. P. Some Problems of Zeolite Crystallization. in *Molecular Sieve Zeolites-I* vol. 101 20–43 (American Chemical Society, 1974).
45. Corma, A. & Davis, M. E. Issues in the Synthesis of Crystalline Molecular Sieves: Towards the Crystallization of Low Framework-Density Structures. *ChemPhysChem* **5**, 304–313 (2004).
46. Zones, S. I., Nakagawa, Y., Lee, G. S., Chen, C. Y. & Yuen, L. T. Searching for new high silica zeolites through a synergy of organic templates and novel inorganic conditions. *Microporous Mesoporous Mater.* **21**, 199–211 (1998).
47. Umansky, B., Engelhardt, J. & Hall, W. K. On the strength of solid acids. *J. Catal.* **127**, 128–140 (1991).
48. Martínez, C. & Corma, A. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. *Coord. Chem. Rev.* **255**, 1558–1580 (2011).
49. Yilmaz, B. & Müller, U. Catalytic Applications of Zeolites in Chemical Industry. *Top. Catal.* **52**, 888–895 (2009).

50. Čejka, J., Centi, G., Perez-Pariente, J. & Roth, W. J. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. *Catal. Today* **179**, 2–15 (2012).
51. Beaumont, R. & Barthomeuf, D. X, Y, aluminum-deficient and ultrastable faujasite-type zeolites: I. Acidic and structural properties. *J. Catal.* **26**, 218–225 (1972).
52. Knott, B. C. *et al.* Consideration of the Aluminum Distribution in Zeolites in Theoretical and Experimental Catalysis Research. *ACS Catal.* **8**, 770–784 (2018).
53. Dědeček, J., Tabor, E. & Sklenak, S. Tuning the Aluminum Distribution in Zeolites to Increase their Performance in Acid-Catalyzed Reactions. *ChemSusChem* **12**, 556–576 (2019).
54. Chen, J. *et al.* Regulation of Framework Aluminum Siting and Acid Distribution in H-MCM-22 by Boron Incorporation and Its Effect on the Catalytic Performance in Methanol to Hydrocarbons. *ACS Catal.* **6**, 2299–2313 (2016).
55. Pinar, A. B., Gómez-Hortigüela, L., McCusker, L. B. & Pérez-Pariente, J. Controlling the Aluminum Distribution in the Zeolite Ferrierite via the Organic Structure Directing Agent. *Chem. Mater.* **25**, 3654–3661 (2013).
56. Román-Leshkov, Y., Moliner, M. & Davis, M. E. Impact of Controlling the Site Distribution of Al Atoms on Catalytic Properties in Ferrierite-Type Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **115**, 1096–1102 (2011).
57. Biligetü, T. *et al.* Al distribution and catalytic performance of ZSM-5 zeolites synthesized with various alcohols. *J. Catal.* **353**, 1–10 (2017).
58. Gallego, E. M. *et al.* Making Nanosized CHA Zeolites with Controlled Al Distribution for Optimizing Methanol-to-Olefin Performance. *Chem. – Eur. J.* **24**, 14631–14635 (2018).
59. Li, C. *et al.* Selective Introduction of Acid Sites in Different Confined Positions in ZSM-5 and Its Catalytic Implications. *ACS Catal.* **8**, 7688–7697 (2018).
60. Yokoi, T., Mochizuki, H., Namba, S., Kondo, J. N. & Tatsumi, T. Control of the Al Distribution in the Framework of ZSM-5 Zeolite and Its Evaluation by Solid-State NMR Technique and Catalytic Properties. *J. Phys. Chem. C* **119**, 15303–15315 (2015).

61. Di Iorio, J. R. & Gounder, R. Controlling the Isolation and Pairing of Aluminum in Chabazite Zeolites Using Mixtures of Organic and Inorganic Structure-Directing Agents. *Chem. Mater.* **28**, 2236–2247 (2016).
62. Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.* **95**, 559–614 (1995).
63. Corma, A., Fornés, V., Martín-Aranda, R. M., García, H. & Primo, J. Zeolites as base catalysts: Condensation of aldehydes with derivatives of malonic esters. *Appl. Catal.* **59**, 237–248 (1990).
64. Jiang, J., Yu, J. & Corma, A. Extra-Large-Pore Zeolites: Bridging the Gap between Micro and Mesoporous Structures. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 3120–3145 (2010).
65. Valtchev, V., Majano, G., Mintova, S. & Pérez-Ramírez, J. Tailored crystalline microporous materials by post-synthesis modification. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 263–290 (2012).
66. van Laak, A. N. C. Post-synthesis modifications on zeolites for improved accessibility and catalytic performance. <https://dspace.library.uu.nl/handle/1874/203484> (2011).
67. Rodríguez-Fernández, A., Llopis, F. J., Martínez, C., Moliner, M. & Corma, A. Increasing the stability of the Ge-containing extra-large pore ITQ-33 zeolite by post-synthetic acid treatments. *Microporous Mesoporous Mater.* **267**, 35–42 (2018).
68. Koller, H. *et al.* Post-Synthesis Conversion of Borosilicate Zeolite Beta to an Aluminosilicate with Isolated Acid Sites: A Quantitative Distance Analysis by Solid-State NMR. *J. Phys. Chem. C* **120**, 9811–9820 (2016).
69. Beyer, H. K. Dealumination Techniques for Zeolites. in *Post-Synthesis Modification I* 203–255 (Springer, 2002).
70. Ertl, G. Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 3524–3535 (2008).
71. Somorjai, G. A. Surface Reconstruction and Catalysis. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 721–751 (1994).
72. Liu, L. *et al.* Generation of subnanometric platinum with high stability during transformation of a 2D zeolite into 3D. *Nat. Mater.* **16**, 132–138 (2017).

73. Choi, M., Wu, Z. & Iglesia, E. Mercaptosilane-Assisted Synthesis of Metal Clusters within Zeolites and Catalytic Consequences of Encapsulation. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9129–9137 (2010).
74. Moliner, M. *et al.* Reversible Transformation of Pt Nanoparticles into Single Atoms inside High-Silica Chabazite Zeolite. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 15743–15750 (2016).
75. Bell, A. T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science* **299**, 1688–1691 (2003).
76. Ye, R., Hurlburt, T. J., Sabyrov, K., Alayoglu, S. & Somorjai, G. A. Molecular catalysis science: Perspective on unifying the fields of catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113**, 5159–5166 (2016).
77. Liu, L. & Corma, A. Evolution of Isolated Atoms and Clusters in Catalysis. *Trends Chem.* **2**, 383–400 (2020).
78. Dessal, C. *et al.* Dynamics of Single Pt Atoms on Alumina during CO Oxidation Monitored by Operando X-ray and Infrared Spectroscopies. *ACS Catal.* **9**, 5752–5759 (2019).
79. Liu, L. *et al.* Determination of the Evolution of Heterogeneous Single Metal Atoms and Nanoclusters under Reaction Conditions: Which Are the Working Catalytic Sites? *ACS Catal.* **9**, 10626–10639 (2019).
80. Nie, L. *et al.* Activation of surface lattice oxygen in single-atom Pt/CeO<sub>2</sub> for low-temperature CO oxidation. *Science* **358**, 1419–1423 (2017).
81. Daelman, N., Capdevila-Cortada, M. & López, N. Dynamic charge and oxidation state of Pt/CeO<sub>2</sub> single-atom catalysts. *Nat. Mater.* **18**, 1215–1221 (2019).
82. Gates, B. C. Atomically Dispersed Supported Metal Catalysts: Seeing Is Believing. *Trends Chem.* **1**, 99–110 (2019).
83. Liu, J. Catalysis by Supported Single Metal Atoms. *ACS Catal.* **7**, 34–59 (2017).
84. Yang, M. *et al.* A Common Single-Site Pt(II)–O(OH)<sub>x</sub>– Species Stabilized by Sodium on “Active” and “Inert” Supports Catalyzes the Water-Gas Shift Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 3470–3473 (2015).
85. Kistler, J. D. *et al.* A Single-Site Platinum CO Oxidation Catalyst in Zeolite KLTL: Microscopic and Spectroscopic Determination of the Locations of the Platinum Atoms. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 8904–8907 (2014).

86. Serna, P. *et al.* Single-Site vs. Cluster Catalysis in High Temperature Oxidations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 15954–15962 (2021).
87. Liu, L. *et al.* Regioselective Generation of Single-Site Iridium Atoms and Their Evolution into Stabilized Subnanometric Iridium Clusters in MWW Zeolite. *Angew. Chem.* **132**, 15825–15832 (2020).
88. Liu, L. *et al.* Regioselective generation and reactivity control of subnanometric platinum clusters in zeolites for high-temperature catalysis. *Nat. Mater.* **18**, 866–873 (2019).
89. Jiang, J., Jorda, J. L., Diaz-Cabanas, M. J., Yu, J. & Corma, A. The Synthesis of an Extra-Large-Pore Zeolite with Double Three-Ring Building Units and a Low Framework Density. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 4986–4988 (2010).
90. Brunner, G. O. & Meier, W. M. Framework density distribution of zeolite-type tetrahedral nets. *Nature* **337**, 146–147 (1989).
91. Corma, A., Díaz-Cabañas, M. J., Rey, F., Nicolopoulos, S. & Bolehya, K. ITQ-15: The first ultralarge pore zeolite with a bi-directional pore system formed by intersecting 14- and 12-ring channels, and its catalytic implications. *Chem. Commun.* 1356–1357 (2004).
92. Corma, A. *et al.* Extra-large pore zeolite (ITQ-40) with the lowest framework density containing double four- and double three-rings. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107**, 13997–14002 (2010).
93. Sastre, G. *et al.* Preferential Location of Ge Atoms in Polymorph C of Beta Zeolite (ITQ-17) and Their Structure-Directing Effect: A Computational, XRD, and NMR Spectroscopic Study. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 4722–4726 (2002).
94. Pérez Pariente, J. & Martínez Sánchez, M. C. *Zeolites and ordered porous solids: fundamentals and applications*. *RiuNet* (Editorial Universitat Politècnica de València, 2011).
95. Li, Q., Navrotsky, A., Rey, F. & Corma, A. Thermochemistry of (GexSi1-x)O2 zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **64**, 127–133 (2003).
96. Xu, H. *et al.* Post-Synthesis Treatment gives Highly Stable Siliceous Zeolites through the Isomorphous Substitution of Silicon for Germanium in Germanosilicates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 1355–1359 (2014).

97. V. Shamzhy, M. *et al.* Post-synthesis incorporation of Al into germanosilicate ITH zeolites: the influence of treatment conditions on the acidic properties and catalytic behavior in tetrahydropyranylation. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 2973–2984 (2015).
98. Opanasenko, M. *et al.* Synthesis and Post-Synthesis Transformation of Germanosilicate Zeolites. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **59**, 19380–19389 (2020).
99. El-Roz, M. *et al.* Ultra-fast framework stabilization of Ge-rich zeolites by low-temperature plasma treatment. *Chem. Sci.* **5**, 68–80 (2013).
100. Mazur, M., Kubů, M., Wheatley, P. S. & Eliášová, P. Germanosilicate UTL and its rich chemistry of solid-state transformations towards IPC-2 (OKO) zeolite. *Catal. Today* **243**, 23–31 (2015).
101. Shamzhy, M. *et al.* Germanosilicate Precursors of ADORable Zeolites Obtained by Disassembly of ITH, ITR, and IWR Zeolites. *Chem. Mater.* **26**, 5789–5798 (2014).
102. Eliášová, P. *et al.* The ADOR mechanism for the synthesis of new zeolites. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 7177–7206 (2015).
103. Kasneryk, V. *et al.* Expansion of the ADOR Strategy for the Synthesis of Zeolites: The Synthesis of IPC-12 from Zeolite UOV. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 4324–4327 (2017).
104. Gao, F. *et al.* Framework Stabilization of Ge-Rich Zeolites via Postsynthesis Alumination. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16580–16586 (2009).
105. Sand, L. B. & Mumpton, F. A. *Natural zeolites: occurrence, properties, use.* (Pergamon Press, 1978).
106. Thomas, J. T. L. Process for cation separation using zeolitic materials. (1962). US 3033641A
107. Ayele, L., Pérez-Pariente, J., Chebude, Y. & Díaz, I. Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin. *Microporous Mesoporous Mater.* **215**, 29–36 (2015).
108. Flanigen, E. M. *Zeolites: Science and Technology.* NATO ASI Series E., **80**, 3 (1984).
109. Breck, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. *J. Chromatogr. Sci.* **13**, 18A (1975).



110. Palomino, M., Corma, A., Rey, F. & Valencia, S. New Insights on CO<sub>2</sub>-Methane Separation Using LTA Zeolites with Different Si/Al Ratios and a First Comparison with MOFs. *Langmuir* **26**, 1910–1917 (2010).
111. Corma, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chem. Rev.* **97**, 2373–2420 (1997).
112. Corma, A. & Martínez, A. Zeolites and Zeotypes as catalysts. *Adv. Mater.* **7**, 137–144 (1995).
113. Moliner, M. State of the art of Lewis acid-containing zeolites: lessons from fine chemistry to new biomass transformation processes. *Dalton Trans.* **43**, 4197–4208 (2014).
114. Climent, M. J., Corma, A., Velty, A. & Susarte, M. Zeolites for the Production of Fine Chemicals: Synthesis of the Fructose Fragrance. *J. Catal.* **196**, 345–351 (2000).
115. Climent, M. J., Corma, A. & Velty, A. Synthesis of hyacinth, vanilla, and blossom orange fragrances: the benefit of using zeolites and delaminated zeolites as catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **263**, 155–161 (2004).
116. Davis, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature* **417**, 813–821 (2002).
117. Degnan, T. F. Applications of zeolites in petroleum refining. *Top. Catal.* **13**, 349–356 (2000).
118. Corma, A. & Martínez, A. Zeolites in refining and petrochemistry. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (eds. Čejka, J. & van Bekkum, H.) vol. 157 337–366 (Elsevier, 2005).
119. Olsbye, U. *et al.* Conversion of Methanol to Hydrocarbons: How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 5810–5831 (2012).
120. Höök, M. & Tang, X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review. *Energy Policy* **52**, 797–809 (2013).
121. Dincer, I. Renewable energy and sustainable development: a crucial review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **4**, 157–175 (2000).
122. Kannan, N. & Vakeesan, D. Solar energy for future world: - A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **62**, 1092–1105 (2016).
123. Corma, A., Iborra, S. & Velty, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chem. Rev.* **107**, 2411–2502 (2007).

124. Abate, S., Barbera, K., Centi, G., Lanzafame, P. & Perathoner, S. Disruptive catalysis by zeolites. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 2485–2501 (2016).
125. Goeppert, A., Czaun, M., Jones, J.-P., Prakash, G. K. S. & Olah, G. A. Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7995–8048 (2014).
126. Prieto, G. Carbon Dioxide Hydrogenation into Higher Hydrocarbons and Oxygenates: Thermodynamic and Kinetic Bounds and Progress with Heterogeneous and Homogeneous Catalysis. *ChemSusChem* **10**, 1056–1070 (2017).
127. Dorner, R. W., Hardy, D. R., Williams, F. W. & Willauer, H. D. Heterogeneous catalytic CO<sub>2</sub> conversion to value-added hydrocarbons. *Energy Environ. Sci.* **3**, 884–890 (2010).
128. Guerrero-Ruiz, A. & Rodríguez-Ramos, I. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on carbon-supported nickel and cobalt. *React. Kinet. Catal. Lett.* **29**, 93–99 (1985).
129. Ren, T., Patel, M. & Blok, K. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. *Energy* **31**, 425–451 (2006).
130. Olah, G. A. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2636–2639 (2005).
131. Tian, P., Wei, Y., Ye, M. & Liu, Z. Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization. *ACS Catal.* **5**, 1922–1938 (2015).
132. Liu, L. *et al.* Evolution and stabilization of subnanometric metal species in confined space by in situ TEM. *Nat. Commun.* **9**, 574 (2018).
133. Liu, L. & Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **118**, 4981–5079 (2018).
134. Jones, J. *et al.* Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping. *Science* **353**, 150–154 (2016).
135. Liu, C., Li, F., Ma, L.-P. & Cheng, H.-M. Advanced Materials for Energy Storage. *Adv. Mater.* **22**, E28–E62 (2010).
136. Wang, D. *et al.* Surface Chemistry and Electrical Properties of Germanium Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11602–11611 (2004).

137. Kennedy, T. *et al.* High-Performance Germanium Nanowire-Based Lithium-Ion Battery Anodes Extending over 1000 Cycles Through in Situ Formation of a Continuous Porous Network. *Nano Lett.* **14**, 716–723 (2014).
138. Wang, D., Chang, Y.-L., Liu, Z. & Dai, H. Oxidation Resistant Germanium Nanowires: Bulk Synthesis, Long Chain Alkanethiol Functionalization, and Langmuir–Blodgett Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11871–11875 (2005).
139. Tabet, N., Al-Sadah, J. & Salim, M. Growth of oxide layer on germanium (011) substrate under dry and wet atmospheres. *Surf. Rev. Lett.* **06**, 1053–1060 (1999).
140. Cui, G. *et al.* A Germanium–Carbon Nanocomposite Material for Lithium Batteries. *Adv. Mater.* **20**, 3079–3083 (2008).
141. Li, W. *et al.* Germanium nanoparticles encapsulated in flexible carbon nanofibers as self-supported electrodes for high performance lithium-ion batteries. *Nanoscale* **6**, 4532–4537 (2014).
142. Seo, M.-H. *et al.* High performance Ge nanowire anode sheathed with carbon for lithium rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.* **4**, 425–428 (2011).
143. Hwang, I.-S. *et al.* A binder-free Ge-nanoparticle anode assembled on multiwalled carbon nanotube networks for Li-ion batteries. *Chem. Commun.* **48**, 7061–7063 (2012).
144. Xue, D.-J. *et al.* Improving the Electrode Performance of Ge through Ge@C Core–Shell Nanoparticles and Graphene Networks. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 2512–2515 (2012).
145. Yang, C., Jiang, Y., Liu, X., Zhong, X. & Yu, Y. Germanium encapsulated in sulfur and nitrogen co-doped 3D porous carbon as an ultra-long-cycle life anode for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **4**, 18711–18716 (2016).
146. Mo, R., Rooney, D., Sun, K. & Yang, H. Y. 3D nitrogen-doped graphene foam with encapsulated germanium/nitrogen-doped graphene yolk-shell nanoarchitecture for high-performance flexible Li-ion battery. *Nat. Commun.* **8**, 13949 (2017).



## Capítulo 2.

# Objetivos

En la presente tesis doctoral se realiza un planteamiento racional en el diseño y la optimización de diferentes materiales zeolíticos, desde su escala micro y nanométrica a su escala atómica. El estudio y la optimización de sus propiedades por medio de diferentes tratamientos sintéticos o post-sintéticos tienen como objetivo final mejorar sus capacidades catalíticas y conductoras en diversos procesos de interés industrial y/o medioambiental. Así pues, atendiendo a la racionalización de la síntesis desde la escala micrométrica a la escala atómica, la tesis doctoral se puede sub-dividir en los tres objetivos principales descritos a continuación:

1. El primer objetivo (capítulo 4) se centra en el estudio del efecto de variaciones aplicadas desde las escalas micro- y nanométricas (tamaño de cristal y estructura cristalina) a la escala molecular (tamaño/forma de cavidades) a diferentes estructuras zeolíticas en dos tipos de reacciones de gran interés industrial y medioambiental, como la transformación selectiva de  $\text{CO}_2$  a hidrocarburos y la reacción de metanol a olefinas (MTO). Por un lado, la utilización de catalizadores de Fischer-Tropsch para la reacción de conversión de  $\text{CO}_2$  a hidrocarburos suele llevar asociada una distribución de productos muy amplia. Así pues, se estudia la influencia en la distribución de productos obtenidos mediante esta reacción utilizando distintas zeolitas con diversas propiedades físico-químicas, en particular distinto tamaño de cristal y tamaño de poro, cuando se emplean como componentes de un catalizador bifuncional ( $\text{K}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ +zeolita). Por otro lado, se estudia el efecto de

confinamiento molecular en las cavidades de distintas zeolitas de poro pequeño, cuando se emplean como catalizadores en la reacción de metanol a olefinas (MTO). Además de estudiar el efecto de confinamiento de las cavidades de los materiales preparados, también se intenta correlacionar y predecir la selectividad hacia las olefinas ligeras con un parámetro teórico que depende de la arquitectura del material microporoso.

2. El segundo objetivo (capítulo 5) se centra en el estudio de la estabilización de especies metálicas en posiciones extra-red de los materiales zeolíticos, donde se busca estabilizar desde átomos individuales a clústeres de unos pocos átomos o nanopartículas. Mantener dispersos los átomos o clústeres sobre un soporte es realmente complicado en procesos industriales típicos que requieren ciclos de alta temperatura y/o presión alternos como los llevados a cabo en los procesos de reacción-regeneración. Así pues, por un lado, se estudia tanto la encapsulación de distintas especies de Pt en la estructura de la zeolita CHA, como su actividad catalítica y estabilidad en la reacción de oxidación de CO. Por otro lado, se racionaliza la formación de nanopartículas de germanio dispersas en una matriz zeolítica híbrida para su aplicación como materiales conductores. Para ello, se aprovecha la labilidad del germanio en la estructura de la zeolita para facilitar la formación de nanopartículas de germanio dispersas en una matriz orgánica-inorgánica, y se evalúan diversos tratamientos post-sintéticos para maximizar su dispersión y contacto con especies carbonosas que permitan incrementar sus propiedades conductoras.
3. Por último, el tercer objetivo de la presente tesis doctoral (capítulo 6) se basa en controlar a escala atómica la incorporación selectiva de distintos heteroátomos (Si y Sn) en dos germanosilicatos cristalinos (ITT y BEC) previamente sintetizados, aprovechando la labilidad del Ge. La estructura ITT tiene condicionada su síntesis a bajas relaciones Si/Ge que limitan su estabilidad hidrotermal. Por tanto, se pretende

estabilizar mediante la sustitución isomórfica de átomos de Ge por átomos de Si a través de tratamientos post-sintéticos. Los materiales modificados se estudian en la aplicación de craqueo catalítico de gasoil de vacío. A raíz de esta sustitución isomórfica de átomos, se plantea también llevar a cabo la incorporación selectiva de heteroátomos de distinta naturaleza, como el Sn, en posiciones cristalográficas preferentes utilizando el Ge como átomo de sacrificio. El concepto se demuestra con la incorporación de Sn en la zeolita de poro grande BEC por tratamientos post-sintéticos, concretamente su introducción en los defectos estructurales generados tras la eliminación de Ge. Las ventajas catalíticas del material Sn-BEC optimizado se demuestran en la transformación de moléculas oxigenadas derivadas de la biomasa.





## Capítulo 3.

# Procedimiento experimental

### 3.1. Síntesis de agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs)

En este apartado se describe el procedimiento experimental para la obtención de los ADEOs utilizados en la síntesis de las zeolitas y de los zeotipos empleados en la presente tesis doctoral. En la Figura 3.1 se resumen las estructuras de las diferentes moléculas orgánicas sintetizadas, así como la nomenclatura abreviada empleada para cada una de ellas. Para la preparación de dichas moléculas orgánicas, se contó con la ayuda de la Dra. Cecilia Paris.

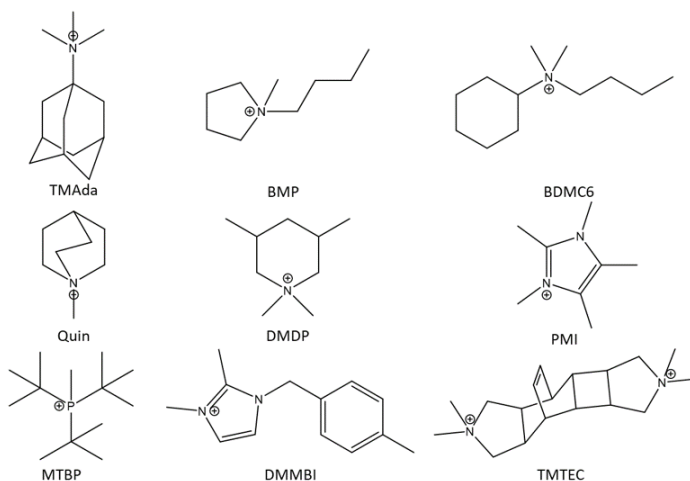


Figura 3.1. Moléculas orgánicas utilizadas como ADEOs para la síntesis de los materiales microporosos presentes en la tesis doctoral

Además de los ADEOs sintetizados, también se han utilizado otras moléculas orgánicas comerciales, como las representadas en la Figura 3.2.

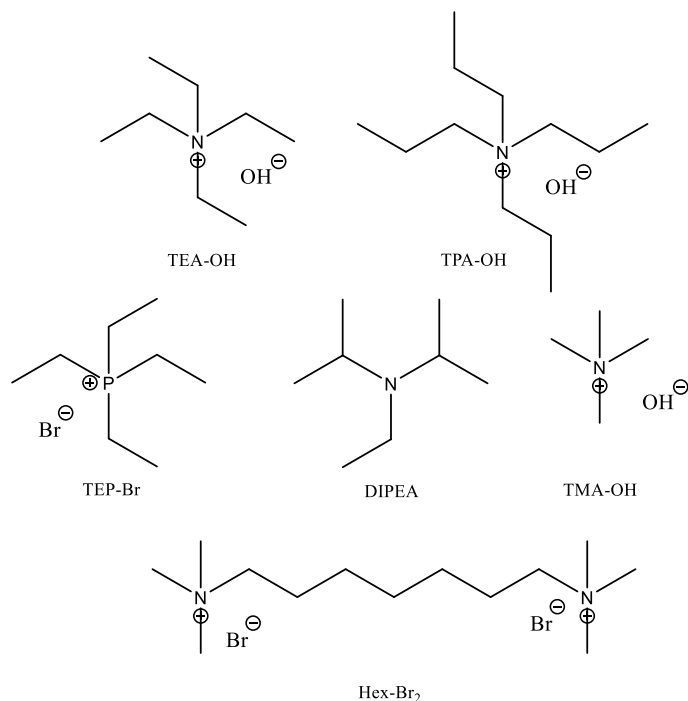


Figura 3.2. Moléculas orgánicas comerciales utilizadas como ADEOs para la síntesis de algunos materiales microporosos presentes en la tesis doctoral

La pureza de todas las moléculas orgánicas se ha comprobado mediante RMN de líquidos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y análisis elemental. La mayoría de estas moléculas orgánicas se utilizan en su forma hidróxido para la síntesis de materiales microporosos, en función de las condiciones de síntesis del material a preparar. Para ello, la sal orgánica en su forma bromuro o yoduro se intercambia con una resina de intercambio aniónico Dower-SBR en forma de hidróxido (capacidad total de intercambio  $1.4 \text{ eq. L}^{-1}$ ) y se mantiene la mezcla en agitación toda la noche. La cantidad a añadir depende del número de cationes a intercambiar de la sal orgánica. De manera general, para una molécula monocatónica se disuelven 50 mmol de la sal en forma yoduro o bromuro en agua (milliQ) y se intercambian con 50 g de resina. En el caso de

ser dicatiónica, se disuelven 25 mmol de la sal en agua (milliQ) y se añaden 50 g de resina de intercambio aniónico. La concentración final de la disolución acuosa del ADEO en forma hidróxido se determina por valoración ácido-base, empleando como valorante una disolución comercial de ácido clorhídrico 0.1 M (Sigma-Aldrich) y fenolftaleína como indicador.

### **3.1.1. Síntesis de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda)**

Para sintetizar el agente director de estructura TMAda (ver Figura 3.1), se mezcla una disolución de 25.2 g de clorhidrato de 1-adamantina (Alfa Aesar) en 250 mL de cloroformo (J.T. Baker) con 250 mL de una disolución acuosa de hidróxido potásico (Sigma-Aldrich) al 10 % en peso. Tras la agitación de la disolución durante 2 h, se realiza una extracción líquido-líquido con cloroformo. La fase orgánica resultante se seca con sulfato de magnesio anhidro (Scharlau). Posteriormente, el sólido secante se elimina por filtración, mientras que el cloroformo empleado como disolvente se extrae mediante evaporación y rotación a vacío, obteniéndose un líquido puro identificado como 1-adamantina. A continuación, 18.2 g de 1-adamantina y 64 g de carbonato potásico anhidro (Sigma-Aldrich) se disuelven en 320 mL de cloroformo. Para la metilación se añaden 10 equivalentes de yoduro de metilo (Sigma-Aldrich) gota a gota sobre la mezcla reactiva, que se mantiene en agitación en un baño de hielo. La mezcla resultante permanece en agitación a temperatura ambiente durante 2 días. El carbonato potásico remanente se elimina por filtración. La disolución se concentra y se añade dietiléter (Sigma-Aldrich), obteniéndose un precipitado blanco que se filtra. La sal orgánica se intercambia con la resina de intercambio aniónico Dower-SBR para obtener su forma hidróxido.

### **3.1.2. Síntesis de N-butil-N-metilpirrolidinio (BMP)**

Para la síntesis de la molécula orgánica BMP (ver Figura 3.1), se mezclan 15 g de 1-butilpirrolidina (*Sigma-Aldrich*) y 200 mL de cloroformo (*J.T. Baker*) en un baño de hielo bajo agitación constante. A continuación, se añade gota a gota 33.5 g de iodometano (*Sigma-Aldrich*) y se deja en

agitación 72 h. Transcurrido este tiempo, se evapora el disolvente y se adiciona una mezcla de etanol-acetato de etilo para recrystalizar el producto. Los cristales formados de ioduro de 1-butil-1-metilpirrolidinio se separan mediante filtración, obteniéndose 27.6 g de producto. La sal orgánica se intercambia con la resina de intercambio aniónico Dower-SBR para obtener su forma hidróxido.

### **3.1.3. Síntesis de N-butil-N,N-dimetilciclohexilamonio (BDMC6)**

Para la síntesis del agente director de estructura BDMC6 (ver Figura 3.1) se mezclan 8.18 g de N,N-dimetilciclohexilamina (*Sigma-Aldrich*) en 100 mL de acetonitrilo (*Fisher*). Posteriormente, se añaden cinco equivalentes de 1-bromobutano (*Sigma-Aldrich*) y se deja reaccionar durante 48 horas a la temperatura de reflujo de acetonitrilo. Transcurrido ese tiempo, la molécula orgánica se purifica mediante evaporación y rotación a vacío. La sal orgánica obtenida se intercambia con la resina de intercambio aniónico Dower-SBR para obtener su forma hidróxido.

### **3.1.4. Síntesis de N-metil quinucidina (Quin)**

Para la obtención de la molécula orgánica Quin (ver Figura 3.1), se disuelven 7.58 g de quinucidina (*Sigma-Aldrich*) en 75 mL de acetato de etilo. La disolución resultante se enfría a 0°C usando un baño de hielo y se añade gota a gota 24.20 g de yoduro de metilo (*Sigma Aldrich*). Cuando la reacción alcanza la temperatura ambiente, se deja reaccionar durante la noche en agitación. A continuación, el precipitado se separa mediante filtración y se purifica con éter dietílico. La sal orgánica en forma yodada se seca bajo evaporación y rotación a vacío. Para su uso en la síntesis de zeolitas, el producto final se intercambia a su forma hidróxido utilizando una resina de intercambio (*Dowex SBR*).

### **3.1.5. Síntesis de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidina (DMDP)**

Para la preparación del agente director de estructura DMDP (ver Figura 3.1) se mezclan 10 g de 3,5-dimetilpiperidina (Acros Organics) con 140 mL de metanol (Scharlab) y 19.5 g de carbonato de potasio (Sigma-Aldrich). Después se añade paulatinamente 55 g de yoduro de metilo (Sigma-Aldrich) y se deja en agitación durante 7 días. Transcurrido ese tiempo, el metanol de la disolución se elimina mediante evaporación a vacío por rotación y se recristaliza en una solución de acetona-dietiléter para obtener una mayor pureza. Para su uso en la síntesis de zeolitas, el producto final se intercambia a su forma hidróxido utilizando la resina de intercambio iónico Dower SBR.

### **3.1.6. Síntesis de 1,2,3,4,5-pentametil-1H-imidazol-3-io (PMI)**

La síntesis del agente director de estructura PMI (ver Figura 3.1) se realiza de la siguiente manera. En primer lugar, se disuelven 11.05 g de 1,2,4,5-tetrametilimidazol en 120 mL de 2-propanol anhidro en una atmósfera de N<sub>2</sub> y en un baño de hielo. Gota a gota se añaden 7.9 g de yoduro de metilo y la mezcla resultante se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 48 horas. A continuación, se elimina el disolvente mediante rotavaporación y se recristaliza en una solución de acetona-dietiléter. Finalmente, el producto se seca al vacío. La forma yoduro de PMI se transforma en su forma hidróxido utilizando la resina de intercambio aniónico Dower SBR.

### **3.1.7. Síntesis de metiltert-butilfosfonio (MTBP)**

Para la preparación de la molécula orgánica MTBP (ver Figura 3.1) se mezclan en un baño de hielo, 20 g de tri-tercbutilfosfina con 200 mL de acetato de etilo en un matraz de 500 mL. A continuación, se añade lentamente otra disolución de 9.1 mL de yoduro de metilo disuelto en 50 mL de acetato de etilo y se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente, el producto se filtra y se lava con abundante acetato de etilo y dietiléter y, finalmente, se seca a vacío mediante rotavaporación. La forma

yoduro de MTBP se transforma en su forma hidróxido mediante intercambio aniónico utilizando la resina de intercambio Dower SBR.

### **3.1.8. Síntesis de 1,2-dimetil-3-(4-metilbenzil)-1H-imidazol-3-io (DMMBI)**

Para la síntesis de la molécula orgánica DMMBI (ver Figura 3.1), se disuelven 28.84 g de 1,2-dimetilimidazol (Sigma-Aldrich) y 46.40 g de cloruro de 4-metilbencilo (Sigma-Aldrich) en 350 mL de tolueno seco en atmósfera de N<sub>2</sub>. Tras 15 h a reflujo, la disolución se enfría a temperatura ambiente y se separa la molécula orgánica formada mediante filtración con acetato de etilo. Finalmente, se elimina el acetato de etilo mediante evaporación con rotación a vacío, obteniendo 65.90 g de la sal orgánica en su forma cloruro. Para su uso en la síntesis de zeolitas, el producto final se intercambia a su forma hidróxido utilizando la resina de intercambio iónico comercial (Dowex SBR).

### **3.1.9. Síntesis de 2,2,6,6-tetrametil-1,2,3,3a,3b,4,4a,5,6,7,7a, 8,8a,8b-tetradecahidro-4,8-etenopirrol [3',4':3,4]ciclobuta [1,2-f]isoindol-2,6-diio (TMTEC)**

Para obtener la molécula orgánica TMTEC (ver Figura 3.1), se disuelven 12 g de N-metilmaleimida (Sigma-Aldrich) en 300 mL de benceno. A continuación, se adicionan 30 mL de acetofenona (Sigma-Aldrich) y 84 mL de acetona. La disolución resultante se reparte en 10 tubos de vidrio Pyrex (50 mL), y se elimina el oxígeno en el sistema mediante el burbujeo de N<sub>2</sub> a través de las soluciones durante 15 minutos antes de irradiarlas con una lámpara de Hg de alta presión ( $200 < \lambda < 90$  nm). Después de 48 h irradiando la mezcla con la lámpara de Hg en agitación, se filtra para obtener la diimida. Posteriormente, se añade lentamente una suspensión de LiAlH<sub>4</sub> (244 mmol) en THF anhidro (300 mL) a la diimida (49 mmol) bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> en un baño de hielo para su reducción. Terminada la adición del hidruro, la mezcla se mantiene en reflujo durante 4 horas. Finalmente, la disolución se deja enfriando y agitando a temperatura ambiente durante la noche. Para

detener la reacción, se introduce la disolución en un baño de hielo y se adiciona secuencialmente H<sub>2</sub>O destilada (10 mL), una solución acuosa de NaOH al 15% (10 mL) y otra vez H<sub>2</sub>O destilada (10 mL). A continuación, la disolución permanece en agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos y, posteriormente, se filtra, se concentra parcialmente por rotavaporación a vacío y se extrae con diclorometano por decantación. La fase orgánica se lava con salmuera, se seca y se concentra hasta sequedad, obteniéndose la diamina (70%). Por último, los amonios de la diamina se cuaternizan mediante la adición de 1.7 mol de CH<sub>3</sub>I a una solución de la diamina en metanol (85 mL). La mezcla resultante se agita durante 2 días a temperatura ambiente. El precipitado resultante se filtra y se lava con éter dietílico y, finalmente, se seca a alto vacío para obtener (4R,4aR,7aS,8S,8aS)-2,2,6,6-tetrametil-1,2,3,3a,3b,4,4a,5,6,7,7a,8,8a,8b-tetradecahidro-4,8-etenopirrol[3',4':3,4]ciclobuta[1,2-f]isoindol-2,6-dio yoduro [75%, TMTEC(I)<sub>2</sub>]. La forma de iodada de la sal orgánica se intercambia a su forma hidróxido utilizando una de resina de intercambio aniónico Dower-SBR.

## **3.2. Síntesis de materiales microporosos.**

### **3.2.1. Reactivos empleados**

- Sílice coloidal (Ludox AS-40, 40%, Sigma-Aldrich)
- Sílice pirogénica (Aerosil, Sigma Aldrich)
- Tetraetil ortosilicato, TEOS (98%, Sigma-Aldrich)
- Faujasita comercial: CBV-720 (Si/Al = 14, Zeolyst)
- Faujasita comercial: CBV-760 (Si/Al = 26, Zeolyst)
- MFI comercial: CBV-2314 (Si/Al = 12, Zeolyst)
- MFI comercial: CBV-8020 (Si/Al = 40, Zeolyst)
- Beta comercial: CP-814E (Si/Al = 12, Zeolyst)
- Alúmina comercial: TH100/150 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sasol-Puralox)

- Grafeno (Strem Chemicals, producto 06-0225)
- Isopropóxido de Aluminio (98%, Sigma-Aldrich)
- Hidróxido de Aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 64.3%, Sigma-Aldrich)
- Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ , 99.9%, Scharlau)
- Hidróxido de potasio ( $\text{KOH}$ , 99.9%, Scharlau)
- Hidróxido de tetrametilamonio (TMA, 25%, Sigma Aldrich)
- Hidróxido de tetraetilamonio (TEA, 35%, Sigma Aldrich)
- Hidróxido de tetrapropilamonio (TPA, 40%, Sigma-Aldrich)
- N,N-diisopropiletilamina (DIPEA, 99%, Sigma-Aldrich)
- Bromuro de tetraetilfosfonio (TEPBr, 98%, TCI Fisher)
- Bromuro de hexametonio ( $\text{Hex}(\text{Br})_2$ , Sigma-Aldrich)
- Ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 99.5%, Sigma-Aldrich)
- Ácido Clorhídrico ( $\text{HCl}$ , 37%, Sigma-Aldrich)
- Ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%, Sigma-Aldrich)
- Ácido fluorhídrico ( $\text{HF}$ , 48 %, Sigma-Aldrich)
- Fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ , 98 %, Sigma-Aldrich)
- Cloruro amónico ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 99.9 %, Sigma-Aldrich)
- Óxido de germanio ( $\text{GeO}_2$ , 99.98%, Sigma-Aldrich)
- Cloruro de hierro III ( $\text{FeCl}_3$ , 97%, Sigma-Aldrich)
- Cloruro de hierro II ( $\text{FeCl}_2$ , 98%, Sigma-Aldrich)
- Cloruro de Estaño ( $\text{SnCl}_2$ ; 98% Sigma-Aldrich)
- Agua milliQ (Millipore)
- ADEOs en forma de haluros, o disoluciones acuosas de los ADEOs en su forma hidróxido obtenidas según los procedimientos descritos en el apartado anterior.



- HCl en etanol (1.25 M HCl en ethanol, Sigma-Aldrich)
- Tricloruro de metilestano ( $\text{SnCl}_3\text{CH}_3$ , 97%, Sigma-Aldrich)
- Nitrato de tetraaminoplatino (II) ( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ , 99%, Sigma-Aldrich)
- Tetracloruro de Silicio ( $\text{SiCl}_4$ , 99%, Sigma-Aldrich)
- Óxido de trimetilfosfina, TMPO ( $\text{C}_3\text{H}_9\text{OP}$ , 98%, TCI Fisher)

### 3.2.2. Procedimiento experimental

Durante la presente tesis doctoral se han preparado materiales microporosos tipo zeolitas y zeotipos por medio de la síntesis hidrotermal. El procedimiento clásico para realizar una síntesis hidrotermal se describe a continuación.

Las distintas fuentes de los heteroátomos que se desean incorporar en presencia generalmente de agua y un agente movilizante se mezclan generando un gel uniforme conocido como gel de síntesis.<sup>1,2</sup> Cuando este gel de síntesis logra la concentración de agua requerida para la síntesis, se lleva a un autoclave cerrado y se calienta a temperaturas entre 60°C y 200°C generando una presión autógena en el sistema. El proceso de cristalización puede realizarse en condiciones de agitación dinámicas o 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.

Para la eliminación de cualquier resto orgánico que haya quedado en el interior del material microporoso generalmente se realiza una etapa de calcinación en aire. Algunos materiales requieren de tratamientos post-sintéticos que permitan mejorar la estabilidad térmica e hidrotérmica y/o incorporar o eliminar algún heteroátomo para modificar la acidez y los sitios activos. Por último, para facilitar el manejo del material en las aplicaciones

catalíticas, el polvo se prensa y se tamiza obteniendo el tamaño de partícula que se desea.

En los siguientes apartados se describen los procedimientos de síntesis de los materiales microporosos más relevantes estudiados en la presente tesis doctoral.

### **3.2.2.1. Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ dopado con K para su combinación en configuración tipo tándem con zeolitas**

Para preparar el óxido de hierro dopado con K se mezclan primero 5.1 mL de una solución acuosa de ácido clorhídrico (37% en peso, Sigma-Aldrich) con 150 mL de agua MilliQ. Posteriormente, se agregan 18.97 g de cloruro de hierro (III) (Sigma-Aldrich) y 8.00 g de cloruro de hierro (II) (Sigma-Aldrich). La disolución se calienta a 60 °C y, gota a gota, se añade una disolución acuosa 1.5 M de hidróxido de potasio con agitación hasta alcanzar  $\text{pH} \sim 10$  durante 1 hora. El producto final se recupera por filtración, se lava con 800 mL de agua destilada y se seca a 60°C durante toda la noche. El análisis ICP revela aproximadamente 1% en peso de K en el sólido final.

### **3.2.2.2. Síntesis de materiales microporosos de poro pequeño: estructura tipo CHA**

El material con estructura CHA se ha preparado con el agente director de estructura orgánico TMAda en su forma hidróxido, pero modificando las fuentes de Si y Al y la incorporación del catión alcalino Na.

#### **➤ Zeolita con estructura tipo CHA microcristalina a partir de fuente de Si amorfa y en presencia de cationes alcalinos**

El material con estructura tipo CHA estándar con tamaño de cristal en la escala micrométrica, empleado en el capítulo 4 (CHA(10)\_s.c.), se prepara de acuerdo con el procedimiento de síntesis original descrito por el Dr. Zones.<sup>3</sup> Se mezclan 1.19 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio (20% en peso) con 9.39 g de una disolución al 13.5% en peso de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda, ver apartado 3.1.1). Sobre dicha

mezcla se añaden 0.16 g de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (63.8 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y 1.8 g de sílice (Aerosil). El gel se agita durante una hora a temperatura ambiente hasta su completa homogenización y, finalmente, se añade la cantidad de agua necesaria bajo agitación para lograr la composición de gel deseada.



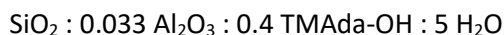
Este gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón y se somete a tratamiento hidrotermal a 160 °C durante seis días en condiciones estáticas. El producto final se recupera por filtración, se lava con agua y se seca a 100 °C. Por último, el material se calcina a 580 °C durante 6 h en aire.

La forma H-CHA se obtiene mediante intercambio iónico del sólido calcinado con una solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2.5 M (80 °C y una proporción de líquido a sólido de 10) durante 2 horas. Finalmente, el material intercambiado con  $\text{NH}_4^+$  se calcina a 500°C durante tres horas con aire.

➤ **Zeolita con estructura tipo CHA a partir de fuente de Si amorfa en ausencia de cationes alcalinos**

La síntesis de la estructura tipo CHA, empleado en el capítulo 4 (CHA\_1), se realiza a partir de una fuente amorfa de Si en ausencia de cationes alcalinos y se realiza de la siguiente manera.

Se disuelve hidróxido de aluminio (Sigma-Aldrich) en la disolución acuosa de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda-OH). Después, se añade lentamente y bajo una agitación suave la fuente de sílice amorfa (Aerosil). Finalmente, se alcanza la relación deseada de  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  mediante control de la evaporación en agitación. La composición final del gel es:



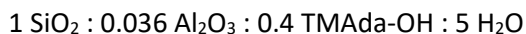
El gel de síntesis se introduce en un autoclave con funda de teflón y se lleva a 175°C durante 14 días. Transcurrido ese tiempo, el producto se

filtra, se lava y se seca a 100°C durante 6 horas. Finalmente, la zeolita se calcina en aire a 580°C para eliminar el ADEO ocluido.

➤ **Zeolita con estructura tipo CHA a partir de fuente de Si cristalina (FAU) en ausencia de cationes alcalinos**

El material nanocristalino con estructura tipo CHA empleado en el capítulo 4 (nCHA(10) y CHA\_2) se obtiene a partir de la zeolita tipo FAU en ausencia de cationes alcalinos y su síntesis se realiza de la siguiente manera.

Se mezclan 11.86 g de una disolución acuosa al 13.5% en peso de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda-OH) con 2.27 g de la zeolita FAU comercial con relación Si/Al = 14 (CBV-720, Zeolyst). Mediante el control de la evaporación en agitación se alcanza la composición del gel de síntesis deseada.

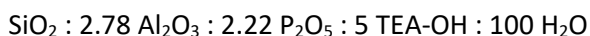


El gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón y se mantiene durante 14 días a 175°C. Finalmente, el producto se filtra, se lava con abundante agua, y se seca a 100°C. Para el empleo del material en el capítulo 4, se calcina en aire a 580°C durante 6 horas para eliminar la molécula orgánica ocluida de las cavidades.

➤ **Zeotipo con estructura tipo CHA (SAPO-34)**

El silicoaluminofosfato con estructura tipo CHA empleado en el capítulo 4 (CHA\_3) se sintetiza de acuerdo al siguiente procedimiento.

Primero, se mezcla una disolución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio (TEA-OH, 35 % en peso, Sigma-Aldrich) con agua destilada y ácido fosfórico (85 % en peso, Aldrich) durante 30 minutos. En segundo lugar, se introduce alúmina (75 % en peso, Condea) y sílice (Ludox AS40 40 % en peso, Aldrich) en la mezcla anterior y el gel resultante se agita hasta su completa homogeneización. La composición química del gel de síntesis es:



La cristalización se realiza a 200°C durante 1 día en condiciones dinámicas. El producto sólido se filtra, se lava con abundante agua y se seca a 100°C. La muestra se calcina a 580°C en aire para eliminar las especies orgánicas ocluidas.

➤ **Zeolita con estructura tipo CHA nanocrystalina a partir de fuente de Si amorfa y en presencia de cationes alcalinos**

Para la síntesis del material con estructura CHA y tamaño de cristal nanométrico empleado en el capítulo 5 (CHA), primero se mezclan 640 mg de hidróxido de sodio (Sigma-Aldrich) y 8.45 g una disolución al 20% de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda, ver 3.1.1). A continuación, se añaden 234 mg de hidróxido de aluminio (66%wt, Sigma-Aldrich), y la mezcla se agita durante 30 minutos a 80°C. Después, se añaden 6 g de sílice coloidal (Ludox AS40, 40%wt, Aldrich) y la mezcla se mantiene en agitación durante 30 minutos a 80°C. Finalmente, la relación de agua deseada se alcanza mediante la evaporación controlada del gel. La composición final es la siguiente:



El gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón y las condiciones de cristalización son 160°C durante 2 días en dinámico. La muestra se filtra, se lava con abundante agua y se seca a 100°C toda la noche. El sólido se calcina en aire a 580°C durante 6 horas para eliminar las moléculas orgánicas ocluidas en el interior de los cristales.

La forma H-CHA se obtiene mediante intercambio iónico del sólido calcinado con una solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2.5 M (80 °C y una proporción de líquido a sólido de 10) durante 2 horas. Finalmente, el material intercambiado con  $\text{NH}_4^+$  se calcina a 500 °C durante tres horas con aire.

**3.2.2.3. Síntesis de zeolitas de poro pequeño: estructura tipo LEV**

Para la preparación del material tipo LEV estudiado en el capítulo 4, primero se disuelve el hidróxido de aluminio (Sigma-Aldrich) en una

disolución acuosa de hidróxido de N-metilquinuclidinio (Quin-OH) e hidróxido de sodio (Sigma-Aldrich). Después, se añade una suspensión coloidal acuosa de sílice (Ludox AS-40, Sigma-Aldrich) y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 30 minutos. La composición final del gel es la siguiente:



El gel se transfiere a un autoclave de acero revestido de teflón y se mantiene a 175°C durante 7 días en condiciones estáticas. El producto se separa por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100°C. El material final se calcina con aire a 580°C para eliminar el ADEO ocluido.

La forma H-LEV se obtuvo mediante intercambio iónico del sólido calcinado con una solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2.5 M (80 °C y una proporción de líquido a sólido de 10) durante 2 horas. Finalmente, el material intercambiado con  $\text{NH}_4^+$  se calcina a 500°C durante tres horas con aire.

#### **3.2.2.4. Síntesis de materiales microporosos de poro pequeño: estructura tipo AEI**

##### **➤ Zeolita con estructura tipo AEI con tamaños de cristal en la escala micrométrica (SSZ-39)**

Para la síntesis hidrotermal de la zeolita AEI estudiada en el capítulo 4 (AEI\_1), primero se mezcla el hidróxido de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (DMDP, ver apartado 3.1.6) con una disolución acuosa al 20 % en peso de hidróxido de sodio. Después, se introducen cristales de zeolita FAU (CBV-720,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=21$ , Zeolyst) como fuente precursora de Si y la mezcla resultante se mantiene en agitación hasta la completa homogeneización del gel. La composición final del gel es la siguiente:



El gel resultante se transfiere a un autoclave de acero inoxidable con un revestimiento de Teflón para proceder al proceso de cristalización a 135°C durante 7 días en condiciones estáticas. El producto sólido se filtra, se lava

con agua y se seca a 100°C. El ADEO se elimina mediante calcinación a temperatura programada en aire a 580°C durante 6 h.

La forma H-AEI se obtuvo mediante intercambio iónico del sólido con una disolución de NH<sub>4</sub>Cl 2.5 M (80 °C y una proporción de líquido a sólido de 10) durante 2 horas. Finalmente, el material intercambiado con NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se calcinó a 500°C durante tres horas al aire.

➤ **Zeolita con estructura tipo AEI con tamaño de cristal en la escala nanométrica (SSZ-39)**

La síntesis hidrotermal de la zeolita AEI nanométrica estudiada en el capítulo 4 (AEI\_2), se llevó a cabo de la siguiente manera. Primero, la disolución acuosa de hidróxido de tetraetilfosfonio (TEP) se mezcla con una disolución acuosa al 20% en peso de hidróxido de sodio. Posteriormente, se introduce la zeolita USY (CBV-720, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=21, Zeolyst) como fuente precursora de Si y Al y la mezcla resultante se mantiene en agitación hasta la completa homogeneización del gel. La composición química del gel de síntesis es la siguiente:

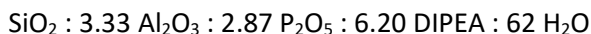


La cristalización de la zeolita se lleva a cabo a 150°C durante 9 días en estático. El producto sólido se filtra, se lava con agua y se seca a 100°C. La muestra se calcina bajo atmósfera de hidrógeno a 800°C durante 4 h para asegurar la descomposición completa de las especies que contienen fósforo, seguido de una nueva calcinación en aire a 580°C durante 2 horas.

La forma ácida del material se obtiene mediante intercambio iónico de la muestra calcinada con una solución de NH<sub>4</sub>Cl 2.5 M (80 °C y una proporción de líquido a sólido de 10) durante 2 horas. Finalmente, la muestra intercambiada con NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se calcina a 500°C durante tres horas en aire.

➤ **Zeotipo con estructura tipo AEI con tamaño de cristal en la escala nanométrica (SAPO-18)**

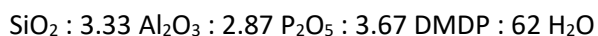
El zeotipo con estructura tipo AEI con un tamaño de partícula nanométrico estudiado en el capítulo 4 (AEI\_3), se prepara de la siguiente manera. Primero, se mezcla el ácido ortofosfórico (85% en peso, Aldrich) con N,N-diisopropiletilamina (DIPEA ver ADEOs comerciales del apartado 3.1). En segundo lugar, se añade la fuente de aluminio (alúmina, 75 % en peso, Condea), manteniendo el gel en agitación durante 5 minutos. Finalmente, la fuente de sílice (Ludox AS40, 40% peso, Aldrich) se introduce en el gel de síntesis, manteniendo la mezcla en agitación durante 20 minutos. La composición química del gel de síntesis final es el siguiente:



El gel se transfiere a un autoclave de acero inoxidable revestido de teflón y se calienta a 190°C en rotación durante 12 horas. Finalizado el procedimiento de cristalización, el producto cristalino se filtra, se lava con abundante agua y se seca a 100°C durante la noche. La muestra se calcina a 550°C en aire durante 4 horas para eliminar adecuadamente las especies orgánicas ocluidas.

➤ **Zeotipo con estructura tipo AEI con tamaño de cristal en la escala micrométrica (SAPO-18)**

El zeotipo con estructura tipo AEI con un tamaño de partícula micrométrico estudiado en el capítulo 4 (AEI\_4) se lleva a cabo de la siguiente manera. Primero, se mezcla el ácido ortofosfórico (85% en peso, Aldrich) con la disolución acuosa de hidróxido de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidina (ver DMDP del apartado 3.1.5). En segundo lugar, se añade la fuente de aluminio (alúmina, 75 % en peso, Condea), manteniendo el gel en agitación durante 5 minutos. Finalmente, la fuente de sílice (Ludox AS40, 40% peso, Aldrich) se introduce en el gel de síntesis, manteniendo la mezcla en agitación durante 20 minutos. La composición química del gel de síntesis es:



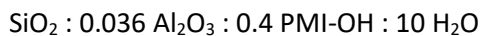


El gel se transfiere a un autoclave de acero inoxidable revestido de teflón y se calienta a 190°C en rotación durante 12 horas. Finalizado el procedimiento de cristalización, el producto cristalino se filtra, se lava con abundante agua y se seca a 100°C durante la noche. La muestra se calcina a 550°C en aire durante 4 horas para eliminar adecuadamente las especies orgánicas ocluidas.

### **3.2.2.5. Síntesis de zeolitas de poro pequeño: estructura tipo RTH**

#### **➤ Zeolita con estructura tipo RTH con tamaño de cristal en la escala nanométrica (RUB-13)**

La síntesis de la zeolita nanométrica con estructura RTH estudiada en el capítulo 4 (RTH\_1) se sintetiza de la siguiente manera. Primero se mezcla la disolución acuosa de hidróxido de 1,2,3,4,5-pentametil-1H-imidazol-3-io (ver PMI del apartado 3.1.6) con la FAU disponible comercialmente (CBV720, Si/Al~14, Zeolyst) como fuente de Si y Al, y la mezcla resultante se mantiene en agitación hasta que se alcanza la proporción deseada de sílice/agua por evaporación. La composición final del gel es la siguiente:



El gel se transfiere a un autoclave de acero revestido de teflón y se mantiene a 175°C durante 10 días en condiciones estáticas. El producto se separa por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100°C. El material se calcina en aire a 580°C durante 6 h para eliminar el ADEO.

#### **➤ Zeolita con estructura tipo RTH con tamaño de cristal en la escala micrométrica (RUB-13)**

Para la síntesis de la zeolita con estructura RTH con tamaños de cristal en la escala micrométrica, estudiada en el capítulo 4 (RTH\_2), se mezcla primero una disolución de 1,2,3,4,5-pentametil-1H-imidazol-3-io (ver PMI del apartado 3.1.6) con las fuentes precursoras de Si (Ludox AS-40, Sigma Aldrich) y Al [Al(OH)<sub>3</sub>], manteniendo la mezcla resultante en agitación a 50°C para controlar la evaporación de agua. Una vez alcanzado el contenido de

agua objetivo, se añade  $\text{NH}_4\text{F}$  a la mezcla y se agita manualmente durante 15 minutos para asegurar una homogenización completa. La composición final del gel es la siguiente:



El gel se transfiere a un autoclave revestido de teflón y se calienta a  $175^\circ\text{C}$  durante 14 días en condiciones dinámicas. El producto se separa por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a  $100^\circ\text{C}$ . El ADEO ocluido se elimina mediante calcinación en aire a  $550^\circ\text{C}$  durante 6 horas.

### **3.2.2.6. Síntesis de zeolitas de poro pequeño: estructura tipo ITE**

La zeolita con estructura ITE empleada en el capítulo 4 se sintetiza de la siguiente manera. Primero se añade tetraetilortosilicato, TEOS, a una disolución de hidróxido de metiltert-butilfosfonio (ver MTBP en el apartado 3.1.7), manteniéndose la mezcla en agitación durante toda la noche para permitir la hidrólisis del TEOS. Una vez que el TEOS se ha hidrolizado, la solución se vuelve transparente y no se observa ninguna separación de fases. En este momento se añade isopropóxido de aluminio y cristales de ITE como siembra (5% de la sílice introducida en la síntesis) mientras se mantiene la mezcla en agitación a temperatura ambiente durante otros 30 minutos para permitir la hidrólisis del isopropóxido de aluminio. Luego se calienta la disolución a  $50^\circ\text{C}$  para controlar la evaporación de agua. Una vez que se alcanza el contenido de agua objetivo, la mezcla se transforma en un gel viscoso, transparente e incoloro. Finalmente, se añade  $\text{NH}_4\text{F}$  al gel y se agita manualmente durante 15 minutos para asegurar una homogenización completa. La composición del gel de síntesis es:

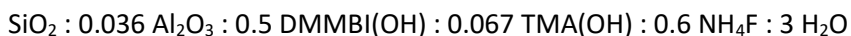


El gel resultante se transfiere a un autoclave revestido de teflón y se calienta a  $135^\circ\text{C}$  durante 7 días en condiciones estáticas para su cristalización. El producto se filtra, se lava con abundante agua destilada y se seca durante la noche a  $60^\circ\text{C}$ . Para eliminar el ADEO, la zeolita sintetizada se

calcina en un flujo de H<sub>2</sub> a 800°C durante 4 horas para eliminar las especies de P. Se debe tener especial cuidado con las fosfinas tóxicas que se pueden generar durante este proceso. Después de enfriar a temperatura ambiente, el sólido se calcina en aire a 550°C durante 2 horas para asegurar una eliminación completa del ADEO.

### **3.2.2.7. Síntesis de zeolitas de poro pequeño: estructura tipo LTA**

Para sintetizar el material LTA se procede de la siguiente manera. Primero se mezcla la zeolita FAU disponible comercialmente (CBV720, Si/Al~14, Zeolyst) con una disolución acuosa de hidróxido de trimetilamonio (ver ADEO comerciales del apartado 3.1) y una disolución acuosa de 1,2-dimetil-3-(4-metilbencil)-1H-imidazol-3-io (ver DMMBI del apartado 3.1.8), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 30 minutos. Posteriormente, se añade una disolución acuosa de fluoruro de amonio (Sigma-Aldrich), manteniendo el gel resultante en agitación hasta conseguir la relación sílice-agua deseada por evaporación. El gel presenta la siguiente composición química:



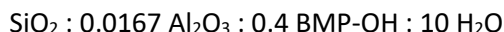
El gel se transfiere a un autoclave de acero revestido de teflón y se mantiene a 175°C durante 7 días en condiciones estáticas. El producto se separa por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100°C. Finalmente, se calcina en aire a 650°C para eliminar el ADEO ocluido.

### **3.2.2.8. Síntesis de zeolitas de poro medio: estructura tipo MFI**

#### **➤ Zeolita con estructura MFI con tamaño de cristal en la escala nanocristalina**

El material nanocristalino con estructura MFI empleado en el capítulo 4 (nMFI(30)) se prepara de la siguiente manera. En primer lugar, se mezclan 23.9 g de una disolución acuosa al 6.7 % en peso del hidróxido de N-butil-N-metilpirrolidinio (ver BMP en la sección 3.1.2) con 0.065 g de Al(OH)<sub>3</sub> (63.8 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) durante 20 minutos. A continuación, se añaden 3.7

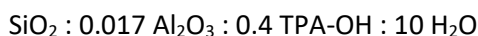
g de una suspensión acuosa de sílice coloidal (40 %, Ludox) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración final de agua deseada. La composición molar final del gel de síntesis es la siguiente:



El gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón para llevarlo a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. El producto final se recupera por filtración, se lava con abundante agua destilada y se seca a 100°C. El sólido final se calcina a 580°C durante 6 horas en aire.

➤ **Zeolita con estructura MFI con tamaño de cristal en la escala microcristalina**

En el capítulo 4 se compara la zeolita tipo MFI con tamaño de cristal en la escala nanocristalina y relación Si/Al 30, n-MFI(30), con una zeolita con tipo MFI y cristales en la escala microcristalina, MFI(30). Para la obtención de este material, se mezclan 13.0 g de una disolución acuosa comercial al 20 % en peso del hidróxido de tetrapropilamonio (TPA-OH) con 0.084 g de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (63.8 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) durante 20 minutos. A continuación, se añaden 4.8 g de una suspensión acuosa de sílice coloidal (40 %, Ludox) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición final del gel es:



El gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón y se calienta a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se lava con abundante agua y se seca a 100°C. El sólido final se calcina a 580°C durante 6 horas en aire.

➤ **Zeolita con estructura MFI sin aluminio (Silicalita-1)**

Para la síntesis de la zeolita silicalita-1 (MFI) empleada en el capítulo 5 (MFI-∞), se mezclan 2 g de tetraetilortosilicato (TEOS) con 2.3 g de una disolución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, 25% en peso,

Across) y 5 mL de agua. La mezcla se agita durante la noche para favorecer la hidrólisis del TEOS y, posteriormente, se controla la evaporación de etanol y agua hasta alcanzar la concentración de gel deseada. La composición del gel final es:



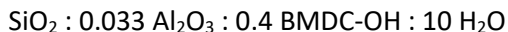
El gel se transfiere en un autoclave de acero inoxidable revestido de teflón y se envejece a 80 °C durante 12 h. Posteriormente, se lleva a cabo la síntesis hidrotermal durante 72 h a 175°C. El producto resultante se filtra, se lava y se seca a 100 °C. En este caso la zeolita no se calcina, ya que se busca crear un material híbrido orgánico-inorgánico para evaluar su capacidad conductora.

### **3.2.2.9. Síntesis de zeolitas de poro grande: estructura tipo BEA**

#### **➤ Zeolita con estructura tipo BEA nanocrystalina**

El material n-BEA(10) utilizado en el capítulo 4, se realiza siguiendo el siguiente método de síntesis.

6.79 g de la disolución acuosa al 7.61% en peso del hidróxido de N-butil-N,N-dimetilciclohexilamonio (ver BDMC6 del apartado 3.1.3) se mezcla con 0.38 g de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (63.8 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) durante 20 minutos. Posteriormente, se añaden 1.06 g de una suspensión acuosa de sílice coloidal (40 %, Ludox) y se mantiene la mezcla en agitación hasta homogeneidad. Finalmente, se evapora la cantidad de agua necesaria para alcanzar la siguiente composición de gel de síntesis:



El gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón para llevarlo a 150°C durante 14 días en condiciones estáticas. El producto final se recupera por filtración, se lava con abundante agua destilada y se seca a 100°C. El sólido final se calcina a 580°C durante 6 horas en aire.

➤ **Zeolita con estructura tipo BEA sintetizada en medio F con Sn (Sn-beta)**

El material con estructura tipo BEA preparada en medio fluoruro empleado en el capítulo 6 (Sn-beta(F)) se realiza de la siguiente manera. Se añaden 11.65 g de una solución acuosa al 40% en peso de hidróxido de tetraetilamonio (TEA-OH; Sigma-Aldrich) y 8.44 g de agua desionizada y se agita en condiciones ambientales durante 5 minutos para homogenizar la mezcla. A continuación, se añaden 12.1 g de tetraetilortosilicato (Sigma-Aldrich) a la solución acuosa de TEA-OH, se cubre la mezcla para hidrolizar el TEOS y se agita en condiciones ambientales durante 2 horas. A continuación, se disuelven 0.044 g de cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2$ ; Sigma-Aldrich) en ~2 g de etanol (Koptec) y esta mezcla se añade gota a gota a la disolución anterior. Se deja evaporar el etanol y el exceso de agua de la mezcla resultante en agitación. Una vez alcanzado el peso final deseado, se añade gota a gota 1.30 g de ácido fluorhídrico al 48% (Sigma-Aldrich) y la mezcla se agita manualmente con una espátula durante 5 minutos para homogeneizar el contenido. La composición molar del gel resultante es:



A continuación, se añaden 0.173 g de cristales de zeolita beta desaluminizada (5 % en peso de base de  $\text{SiO}_2$ ), y la mezcla final se transfiere a un autoclave con funda de teflón, manteniéndose a 160 °C durante 7 días en condiciones dinámicas. Transcurrido ese tiempo, el material se recupera mediante centrifugación, se lava repetidamente con agua destilada y acetona y se seca a 100°C durante 4 horas. Finalmente, el material se calcina en aire a 580 °C durante 6 horas.

**3.2.2.10. Síntesis de zeolitas con poro grande: estructura tipo BEC**

La zeolita Ge-BEC se sintetiza de la siguiente manera. Se mezclan 20.00 g de una disolución acuosa al 7.7% en peso de la TMTEC(OH)<sub>2</sub> con 3.04 g de la fuente de Si (Ludox AS-40, Sigma Aldrich) y 0.015 g de óxido de germanio (Sigma-Aldrich). La mezcla se deja en agitación durante 30 minutos

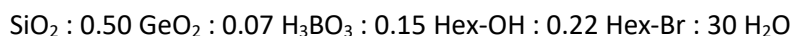
para la correcta homogenización. A continuación, se añaden 3.70 g de una disolución de  $\text{NH}_4\text{F}$  (10% en peso) y la mezcla se mantiene en agitación hasta evaporar el exceso de agua. La composición final del gel es:



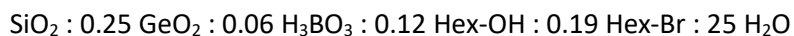
El gel se transfiere a un autoclave de acero con funda de teflón y se mantiene a 175 °C durante 7 días. Transcurrido este tiempo el sólido resultante se filtra, se lava y se seca a 100 °C. El material se calcina a 580 °C en aire durante 6 horas.

### **3.2.2.11. Síntesis de zeolitas de poro grande: estructura tipo IWW**

La síntesis del material zeolítico con estructura IWW, estudiado en el capítulo 5, se realiza de la siguiente manera. Primero, se prepara una disolución de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  al 5% y se calienta a 60 °C para su completa homogenización. Por otro lado, el óxido de germanio se añade a la disolución de hidróxido de hexametonio y, para que se disuelva completamente, se deja en agitación durante 30 minutos, hasta que la mezcla se vuelve transparente. A continuación, se añade el hexametonio en su forma bromuro junto con el ácido bórico y agua, y se deja en agitación durante 30 minutos. Por último, se añade la fuente de silicio y el agua que se requiera para completar la composición del gel. Para el caso de una relación  $\text{Si}/\text{Ge} = 2$ , la composición del gel es:



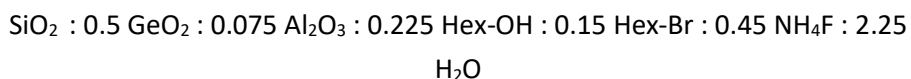
Para una relación  $\text{Si}/\text{Ge}=4$ , la composición del gel es:



Una vez se tienen los geles de síntesis homogéneos, se introducen en autoclaves de acero con fundas de teflón y se mantienen a la temperatura de 175°C durante 7 días. Pasado este tiempo, los sólidos se filtran y se lavan con abundante agua destilada.

### **3.2.2.12. Síntesis de zeolitas con poro extra-grande: estructura tipo ITT**

Para llevar a cabo la preparación del gel de síntesis de la zeolita ITQ-33 (ITT), en primer lugar se introducen los agentes directores de estructura correspondientes, es decir, bromuro de hexametonio y el hidróxido de hexametonio. A continuación, el óxido de germanio y el hidróxido de aluminio, y se deja en agitación durante 20 minutos. Después, se introduce la fuente de silicio (Ludox), y se deja en agitación durante otros 20 minutos. Transcurrido este tiempo, se introduce el fluoruro amónico. Por último, se deja el gel de síntesis en agitación y a una temperatura de 70°C para la evaporación del exceso de agua, con el fin de conseguir un gel homogéneo con el peso deseado. La composición química del gel de síntesis es la siguiente:



Una vez se tiene un gel de síntesis homogéneo, se introduce en un autoclave de acero con funda de teflón y se mantiene a 175°C durante 24 horas en condiciones dinámicas. Finalmente, el sólido se filtra y se lava con abundante agua destilada.

### **3.2.2.13. Preparación de materiales basados en grafeno**

#### **➤ Ge/grafeno**

Para la preparación del material Ge/grafeno se mezclan físicamente 49.2 mg de GeO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich) con 180.8 mg de grafeno (Strem Chemicals), seguido de una reducción con H<sub>2</sub> a 700 °C durante 2 h.

#### **➤ Ge-SiO<sub>2</sub>/grafeno**

Para la preparación del material Ge-SiO<sub>2</sub>/grafeno se mezclan físicamente 74.8 mg de GeO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich) con 229.9 mg de SiO<sub>2</sub> (Aerosil) y 45.3 mg de grafeno (Strem Chemicals), seguido de una reducción con H<sub>2</sub> a 700° C durante 2 h.



### **3.2.3. Procedimiento experimental de los tratamientos post-sintéticos**

Los materiales sintetizados en el apartado anterior, requieren de diferentes tratamientos post-sintéticos para modificar y/o añadir propiedades físico-químicas y mejorar sus posibles aplicaciones en diferentes campos de la industria, tales como catálisis o como materiales conductores. A continuación, se enumeran los tratamientos post-sintéticos llevados a cabo en la presente tesis doctoral.

#### **3.2.3.1. Eliminación del ADEO ocluido en el interior de los canales y cavidades de los materiales microporosos**

Los materiales preparados por síntesis hidrotermal tienen ocluidos en el interior de sus canales, cavidades y poros los ADEOs empleados en su síntesis, que dificultan su aplicación catalítica ya que no permiten la difusión de los reactivos ni el acceso a los centros activos. El método más empleado para proceder a la eliminación de los ADEOs es mediante procesos de calcinación en aire.

##### **➤ Tratamiento de calcinación para la eliminación de los ADEOs ocluidos**

Dado que los ADEOs típicos de las zeolitas son moléculas orgánicas derivadas de aminas, la calcinación del ADEO en aire descompone la molécula orgánica en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_x$ . A  $150^\circ\text{C}$  las moléculas de agua fisisorbidas en la superficie se desorben y a  $350^\circ\text{C}$  el ADEO empieza a descomponerse formando los gases anteriormente mencionados. Finalmente, la temperatura final de calcinación del material está comprendida entre  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ , a partir de las que ya no se observa pérdida de peso de los materiales debido a la eliminación completa del ADEO.

El proceso de calcinación se lleva a cabo en un reactor vertical con una rampa de calcinación de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , un flujo de aire de  $100\text{ mL}/\text{min}$ ,

manteniendo el tiempo y la temperatura final de calcinación establecida en el procedimiento de síntesis de cada material.

Todas las zeolitas sintetizadas han seguido este proceso de calcinación, a excepción de los materiales empleados en el apartado 5.2. “Encapsulación de nanopartículas de Ge@C en una matriz de zeolita como material conductor”, debido a que la materia orgánica atrapada se aprovecha para generar los materiales conductores. También se ha modificado el método de calcinación cuando se han empleado ADEOs fosforados en la síntesis de algunos materiales, ya que en estos casos se requiere de una etapa de reducción previa en hidrógeno para eliminar completamente el ADEO del interior de las cavidades (ver siguiente punto).

➤ **Tratamiento térmico con hidrógeno para la eliminación de ADEOs fosforados**

En el caso de utilizar un ADEO formado por compuestos fosforados (por ejemplo, TEP) para la síntesis de materiales microporosos, es necesario hacer una reducción térmica a alta temperatura con H<sub>2</sub> previa a la calcinación en aire para su eliminación completa de las cavidades. La descomposición térmica del ADEO genera compuestos tóxicos, como fosfinas. Estos compuestos deben ser atrapados correctamente mediante el uso de trampas a la salida del reactor (por ejemplo, de sulfato de cobre) para trabajar con seguridad.

El procedimiento se lleva a cabo en un reactor de cuarzo. El material se reduce con una corriente de 60 % H<sub>2</sub> y 40 % N<sub>2</sub> y un flujo de gas total de 100 mL/min. La rampa utilizada para llevar a cabo la reducción de la molécula orgánica, se representa en la Figura 3.3.

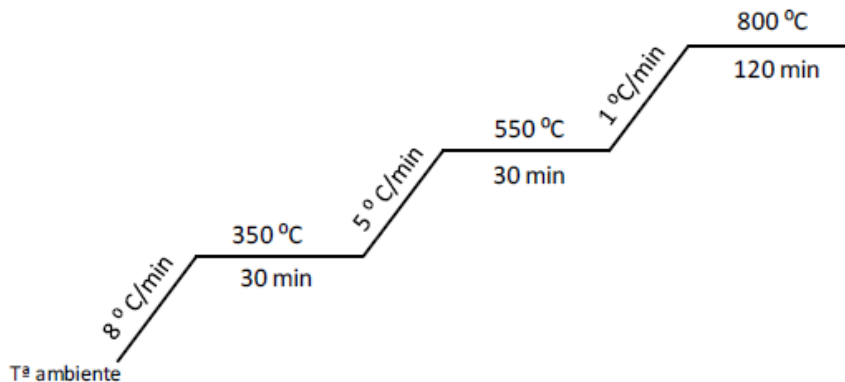


Figura 3.3. Rampa de reducción previa al proceso de calcinación utilizada para la eliminación de ADEOs fosforados

### 3.2.3.2. Tratamientos de adición de metales extra-red depositados sobre la estructura zeolítica

La incorporación del Pt en los distintos materiales empleados en la primera parte del capítulo 5 se realiza de la siguiente manera.

#### ➤ Incorporación de Pt en la estructura CHA

Los materiales tipo CHA que contienen Pt se prepararon introduciendo  $\sim 0.4\%$  en peso de Pt dentro de la zeolita CHA preparada anteriormente mediante intercambio catiónico post-sintético de la siguiente manera: en primer lugar, se mezcla una disolución acuosa de la fuente metálica requerida ( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ) con los cristales de zeolita calcinada (relación másica líquido/sólido de 10). La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante toda la noche. Después de este período, la mezcla se filtra y se lava con abundante agua. Finalmente, se llevan a cabo los tratamientos de oxidación-reducción necesarios para la estabilización del metal.

➤ **Impregnación de Pt sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

El material Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizado en el capítulo 4 (0.4% en peso de Pt) se prepara de la siguiente manera: se impregnan 2 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sasol-Puralox TH100/150) con 2.64 g de una solución acuosa de nitrato de tetraaminoplatino (II) (0.6% en peso de Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Después, la mezcla se seca a 100°C. Finalmente, se realizan los tratamientos de oxidación-reducción requeridos.

**3.2.3.3. Tratamientos de reducción-oxidación para el control del tamaño y estado de oxidación de los metales en las zeolitas**

A lo largo de la presente tesis doctoral (capítulo 5), se realizan diferentes tratamientos que permiten tener el centro activo metálico en estado oxidado o reducido, además de modificar el tamaño del mismo, desde átomo aislado hasta clúster o nanopartícula.

➤ **Oxidación en aire a 650°C**

En el capítulo 5 se estudia la dispersión de las partículas de Pt sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sobre la zeolita con estructura tipo CHA. Para lograr una dispersión completa, es decir la formación de átomos de Pt aislados en la zeolita tipo CHA, se introducen 0.5 g del material en un reactor vertical. Mediante un flujo continuo de 100 mL/min de aire, se calienta la muestra con una rampa de 5°C/min hasta 650°C. Esta temperatura junto con el flujo de aire se mantiene durante 4 horas.

➤ **Reducción en hidrógeno a 400°C**

La formación de partículas metálicas de Pt en los materiales del apartado 5.1 se realiza mediante la reducción de los materiales en un reactor vertical. Primero, se introducen 0.5 g del material y bajo una atmósfera de nitrógeno (flujo de nitrógeno de 100 mL/min) se sube la temperatura del reactor hasta los 400°C con una rampa de 5°C/min. Cuando se alcanzan los 400°C, se cambia el flujo de N<sub>2</sub> por flujo de H<sub>2</sub> con el mismo caudal durante 2

horas. Transcurrido ese tiempo, se vuelve a cambiar al flujo de N<sub>2</sub> para enfriar.

➤ **Envejecimiento en aire a 750°C**

Con el fin de estudiar la estabilidad de las especies metálicas en diferentes catalizadores cuando se exponen a condiciones severas de reacción, se les somete a procesos de envejecimiento acelerados a altas temperaturas en aire, condiciones en las que el sinterizado de las especies metálicas puede ser evidente para determinados catalizadores comerciales, como el catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para llevar a cabo este procedimiento de envejecimiento acelerado, los materiales se introducen en un reactor de cuarzo y se hace circular un flujo de 100 mL/min de aire durante 13 horas a 750°C.

➤ **Reducción en nitrógeno a diferentes temperaturas**

Para la obtención de nanopartículas metálicas en el caso de los silicogermanatos obtenidos en el apartado 5.2, se someten a tratamientos de reducción térmica en N<sub>2</sub> a dos temperaturas diferentes. Para ello, 0.3 g de la zeolita preparada se calienta a 2°C/min hasta la temperatura deseada (580 o 700°C) bajo un flujo de N<sub>2</sub> de 100 mL/min y se mantiene en estas condiciones durante 6 h. La muestra se enfría bajo un flujo de N<sub>2</sub>.

➤ **Reducción en 1-buteno a diferentes temperaturas**

La formación de compuestos híbridos como materiales conductores se lleva a cabo mediante el tratamiento del material con la olefina 1-buteno. Se introducen 0.3 g de la zeolita preparada en un reactor de cuarzo, se calienta primero a 2°C/min hasta 80 °C bajo un flujo de N<sub>2</sub> de ~100 mL/min y se mantiene a esta temperatura durante 6 h. Posteriormente, la temperatura se aumenta a 150 °C en N<sub>2</sub> a 2°C/min y se mantiene durante 2 h. A continuación, se aumenta la temperatura hasta el valor deseado (580 o 700°C) en N<sub>2</sub> a 2°C/min, y una vez alcanzada esta temperatura se mantiene el flujo de N<sub>2</sub> durante 2 h. Finalmente, se añade la olefina a la composición del gas, obteniendo una mezcla de gases formada por 160 mL/min de N<sub>2</sub> y 4

mL/min de buteno a la temperatura deseada (580 o 700°C) durante 4 h. Finalmente, la muestra se enfría bajo un flujo de N<sub>2</sub>.

#### **3.2.3.4. Tratamientos para la incorporación de heteroátomos en red**

En el capítulo 6 se centra en la extracción/incorporación a nivel atómico de diversos heteroátomos en las posiciones cristalográficas del germanio utilizando diferentes técnicas de sustitución.

##### **➤ Sustitución isomórfica del átomo de germanio por átomos de silicio mediante síntesis hidrotermal**

Siguiendo el procedimiento descrito por Wu et al. para la sustitución isomórfica de germanio por Si en diferentes silicogermanatos,<sup>4</sup> en el capítulo 6.1 se estudian distintas condiciones post-sintéticas para modificar la relación Si/Ge en la zeolita ITQ-33. En particular, se mezcla 1.0 g del silicogermanato ITQ-33 en su forma sin calcinar con 30 mL de una disolución de ácido clorhídrico disuelto en etanol. Posteriormente, se añade tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio a la mezcla, y mantiene bajo agitación hasta la homogenización. Finalmente, se lleva la mezcla a un autoclave de acero inoxidable provisto de una funda de teflón, dejándola en agitación durante 24 horas a la temperatura deseada. Posteriormente, se lava con abundante agua destilada, y el sólido restante se deja secar. Para conseguir altas relaciones Si/Ge, el tratamiento descrito se repite 3 veces. Las condiciones empleadas en el capítulo 6 son:

- La concentración de la disolución de HCl en etanol se varía entre 0.1-1 M. (Nota: las soluciones de HCl-etanol se preparan a partir de una solución comercial de cloruro de hidrógeno-etanol 1.25 M, Sigma-Aldrich, que contiene <0.5 % peso de agua)
- Temperatura del tratamiento: 150-175°C.
- 1 mmol de TEOS por gramo de material.

Finalmente, las muestras de ITQ-33 modificadas se calcinan a 540 °C en aire utilizando un reactor de lecho fijo.

➤ **Sustitución isomórfica del átomo de germanio por átomos de silicio en fase vapor**

La sustitución isomórfica de Ge por Si también se ha estudiado en fase gas utilizando  $\text{SiCl}_4$  como fuente de Si.<sup>5</sup> El reactor empleado se esquematiza en la Figura 3.4. El procedimiento seguido se describe a continuación: En primer lugar, se introducen 3 g del silicogermanato ITQ-33 sin calcinar en el reactor vertical, y se conecta a dos matraces, uno con adsorbente y otro con una disolución  $\text{SiCl}_4$  (ver Figura 3.4). En este punto, el silicogermanato ITQ-33 se calcina en aire seco a  $550^\circ\text{C}$  durante 6 horas antes del tratamiento con tetracloruro de silicio. A continuación, se fija la temperatura deseada para llevar a cabo el tratamiento de sustitución (entre  $400$  y  $600^\circ\text{C}$ ) utilizando una corriente de nitrógeno. Posteriormente, se hace pasar el flujo de nitrógeno saturado con  $\text{SiCl}_4$  a temperatura ambiente (presión de vapor de  $\text{SiCl}_4 = 0.32$  bar) en el reactor a la temperatura de estudio con un caudal de  $0.2 \text{ NL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  de zeolita. Después de 5 horas, en las que se alcanza la evaporación total del  $\text{SiCl}_4$ , se deja en el reactor bajo un flujo de nitrógeno de  $1.5 \text{ NL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  a la temperatura del tratamiento durante 1 hora antes de enfriar. Las condiciones empleadas se resumen a continuación:

- Temperatura del tratamiento:  $400$ ,  $550$  y  $600^\circ\text{C}$ .
- Relación molar de  $\text{SiCl}_4$  respecto a la cantidad de Ge del silicogermanato inicial: 3 y 5.

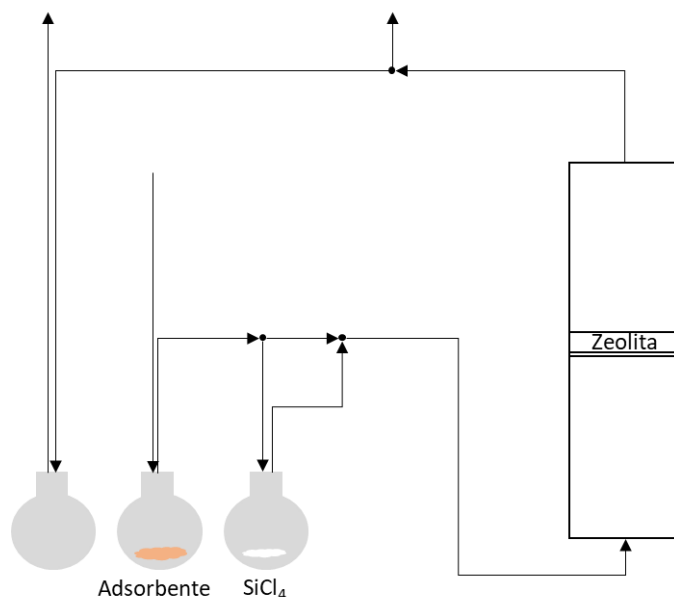


Figura 3.4. Esquema del tratamiento post-sintético seguido para incorporar Si en fase vapor en el germanosilicato ITQ-33

➤ **Sustitución isomórfica de Ge por Sn en la zeolita BEC con altas relaciones Si/Ge**

Este procedimiento para preparar el material Sn-BEC utilizado en el Capítulo 6 de la presente tesis doctoral consta de dos partes diferenciadas. Por un lado, se eliminan los átomos de Ge del sólido Ge-BEC, mezclando para ello 0.5 g de zeolita Ge-BEC calcinada con 45 mL de una disolución acuosa de HCl (0.01 M). La mezcla resultante se mantiene en agitación bajo reflujo a 100°C durante toda la noche. El sólido se filtra, se lava y se seca a 100°C, obteniendo la eliminación casi completa del germanio. El material desgermanizado (DeGe-BEC) se calcina a 580°C en aire durante 6 horas mediante el método de calcinación descrito anteriormente. Por otro lado, la zeolita DeGe-BEC se deshidrata a vacío a 120°C durante 2 horas y, a continuación, se realiza un anclaje post-sintético de Sn utilizando  $\text{SnCl}_3\text{CH}_3$  (Sigma-Aldrich) con una relación molar teórica de Si/Sn de 100 en cloroformo anhidro (40 mL/g de zeolita), manteniendo la mezcla en agitación durante 1



h a temperatura ambiente. A continuación, se añade trietilamina (3 mol de trietilamina/mol de cloroformo) y la mezcla resultante se agita durante dos días a temperatura ambiente. La muestra se lava con cloroformo y agua y se seca a 100°C durante toda la noche. Finalmente, el material se calcina a 580°C en aire durante 6 horas.

### **3.3. Técnicas de caracterización**

En la presente tesis doctoral se han estudiado los materiales microporosos sintetizados mediante diversas técnicas de caracterización, entre las que destacan: difracción de rayos X en polvo, análisis químico mediante ICP, adsorción de nitrógeno, análisis elemental, resonancia magnética nuclear y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo. A continuación, se exponen brevemente las bases de cada técnica de caracterización, así como los equipos empleados en el presente trabajo.

#### **3.3.1. Difracción de rayos X (DRX) en polvo**

La difracción de rayos X en polvo permite conocer la fase cristalina de cada material sintetizado, y evaluar si existen impurezas en la muestra de manera cualitativa o si bien el sólido presenta cantidades significativas de fase amorfa. Esta técnica se basa en la difracción de rayos X siguiendo la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad \text{Ec 3.1}$$

Siendo:

- n un número entero
- $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X
- d la distancia entre los planos de red cristalina
- $\theta$  el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

Las medidas de las muestras en polvo se realizaron en un difractómetro Phillips modelo X'Pert de geometría Bragg-Brentano, equipado con un monocromador de grafito y una rendija de divergencia

automática, utilizando la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu. Es posible preparar múltiples muestras simultáneamente puesto que el equipo dispone de una plataforma con movimiento en tres ejes (XYZ). En el caso de este dispositivo los patrones de difracción de rayos X se miden con una geometría Bragg-Brentano utilizando una rendija de divergencia fija ( $1/16^{\circ}$ ), un goniómetro con una longitud de brazo de 240 mm, radiación  $\text{CuK}_{\alpha} 1.2$  ( $\lambda=1.5406, 1.5441 \text{ \AA}$ ) y un detector Pixcel. El voltaje del tubo y la corriente se han fijado en son 45 kV y 40 mA, respectivamente. El rango de medida ( $2\theta$ ) abarca desde  $4^{\circ}$  hasta  $40^{\circ}$ , con un espaciado de 0.017 ( $2\theta$ ) y un tiempo de 1200 s por paso. Los patrones de difracción se analizaron con el software "X'Pert HighScore Plus".

### **3.3.2. Análisis elemental**

La técnica de análisis elemental se utiliza para determinar el contenido orgánico en la muestra, así como para conocer la estabilidad de las moléculas orgánicas atrapadas en el interior de los materiales microporosos tras los procesos de síntesis hidrotermal.

La técnica de caracterización consiste en la combustión con oxígeno alrededor de  $1000^{\circ}\text{C}$  de las moléculas orgánicas presentes en el material, generalmente, correspondientes al agente director de estructura orgánico. Mediante una columna cromatográfica se separan los gases simples formados ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ , etc.). Posteriormente, se mide la cantidad de cada uno de ellos teniendo en cuenta las diferentes conductividades térmicas. El equipo utilizado corresponde es Fisons EA 1108, y se utiliza sulfanilamida como compuesto de referencia.

### **3.3.3. Análisis químico por Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)**

El análisis químico mediante Acoplamiento de Plasma Inducido (ICP) permite conocer la composición química de las muestras y estudiar las relaciones molares de los materiales sintetizados. Esta técnica permite

analizar simultáneamente varios elementos químicos con elevada precisión (en un rango de ppb).

La determinación de la composición química de las muestras se realiza disgregando 30-40 mg en 50 mL de una disolución formada por 1 mL de 1 HF: 1 HNO<sub>3</sub>: 3 HCl concentrados. Una vez disgregadas las muestras, se determina la composición mediante espectroscopia de emisión atómica ICP con un espectrofotómetro de emisión de plasma acoplado. Los iones formados de cada elemento emiten radiación a distintas longitudes de onda y la concentración de cada elemento es proporcional a la intensidad de la radiación emitida. Los iones analizados en cada muestra son los correspondientes al silicio, aluminio, germanio, sodio, fósforo, platino, hierro y estaño. El modelo del equipo utilizado en el trabajo es el Varian 715-ES.

#### **3.3.4. Análisis textural (Adsorción de N<sub>2</sub> y Ar)**

La técnica de caracterización correspondiente al análisis textural es la adsorción de nitrógeno. Esta técnica permite la determinación de la superficie accesible del material mediante la adsorción de un determinado adsorbato por unidad de masa (m<sup>2</sup>/g), es decir, la superficie específica de un material. También aporta información sobre la microporosidad del material.

La determinación de la superficie específica se realiza utilizando la ecuación propuesta por Brunauer, Emmet y Teller (BET), que se basa en dos hipótesis principales que simplifican las ecuaciones de cálculo:

1. La superficie del adsorbente es uniforme y no porosa.
2. Las moléculas del gas se adsorben sobre capas sucesivas, sin considerar las interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato.

Por lo tanto, esta ecuación sería aplicable sólo a presiones relativas muy bajas. La ecuación que representa la ecuación BET para describir una isoterma de adsorción es:

$$\frac{P}{v \cdot [P_0 - P]} = \left(\frac{c - 1}{v_m \cdot c}\right) \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) + \left(\frac{1}{v_m \cdot c}\right) \quad \text{Ec 3.2}$$

Siendo:

- $v$  es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente a la presión  $P$ .
- $v_m$  es el volumen de gas adsorbido en la monocapa.
- $P$  es la presión de equilibrio.
- $P_0$  es la presión de saturación.
- $c$  es la constante de equilibrio de adsorción.

La representación de la ecuación anterior da lugar a una recta, donde, a partir de la pendiente y la ordenada en el origen, se pueden obtener los valores del volumen de gas adsorbido para completar la monocapa y la constante de equilibrio de adsorción. Una vez determinado el  $v_m$ , y siendo conocido el área que ocupa cada molécula de nitrógeno en las condiciones de medida, es posible determinar la superficie específica BET. El área y volumen de microporo se pueden calcular a partir de los datos de adsorción de nitrógeno, utilizando el procedimiento denominado “método de a curva t” (t-plot).<sup>6</sup>

Antes de adsorber el  $N_2$  sobre unos 200 mg de muestra calcinada, ésta se prensa y se tamiza para obtener un tamaño de partícula comprendido entre 0.2-0.4 mm. Para los análisis texturales, las muestras se tratan a vacío durante 24 horas y se realizan las correspondientes medidas de fisisorción a 400°C. Es importante destacar que la muestra ITQ-33-0T del capítulo 6 no es estable en contacto con la humedad ambiental una vez calcinada. Por este motivo, una vez calcinada, se lleva directamente a analizar, evitando en todo momento el contacto con la humedad del ambiente.

Las propiedades texturales se determinaron mediante isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  y Ar medidas en un ASAP 2020 de Micromeritics a 77 y 87 K, respectivamente. El programa de análisis ASAP 2020 V4.01 se ha utilizado para calcular la distribución del tamaño de los poros a partir de los

datos de la isoterma de adsorción de Ar basados en el método de Horvath-Kawazoe.

### **3.3.5. Microscopía electrónica**

La microscopía electrónica se utiliza para obtener información acerca de la morfología, distribución de tamaño de los cristales y composición. Asimismo, permite la detección de impurezas derivados de otras fases.

#### **3.3.5.1. Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)**

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utiliza para obtener información acerca de la morfología y distribución de tamaño de los cristales. Asimismo, permite la detección de pequeñas impurezas derivadas de otras fases. A diferencia de los equipos de microscopía electrónica convencionales, el dispositivo empleado, Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), tiene una resolución mayor que permite distinguir tamaños de cristal en la escala nanométrica. Además, esta técnica permite trabajar a bajos potenciales (0.02-5 KV), evitando así problemas asociados a la carga y daños en las muestras sensibles. También dispone de un detector de rayos X (microanálisis EDX) que permite analizar la composición química de las muestras en determinadas áreas puntuales de manera analítica, cualitativa y cuantitativa, debido a que la energía de rayos X es característica para cada elemento.

Para las medidas de FESEM, las muestras en polvo se dispersan sobre una cinta adhesiva de doble cara de carbono adherida al portamuestras sin ningún recubrimiento. El microscopio utilizado es el equipo Ultra 55 (Zeiss), con un voltaje de 2.0 KV.

#### **3.3.5.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)**

La formación de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión corresponde a la “sombra” generada sobre una delgada

muestra debido a la irradiación de un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está en el rango comprendido entre 100 y 200 keV, mediante unas lentes electromagnéticas. Los electrones que atraviesan la muestra están influidos por la cantidad y la composición atómica de la muestra. Algunos de esos electrones son transmitidos, otros dispersados y otros dan lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger y rayos X, entre otros. Estas señales permiten obtener información sobre la morfología, la composición, la estructura cristalina o la estructura electrónica.

Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor, ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra, mejor calidad de imágenes se puede obtener. Para la preparación de las muestras se dispersa una pequeña cantidad del material microporoso en 2 mL de isopropanol. Posteriormente, se añaden dos gotas de esa disolución a una rejilla de cobre o de níquel y, finalmente, se deja evaporar el isopropanol.

El equipo de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) utilizado es el JEOL JEM 2100F. Este equipo tiene un potencial de 200 kV de aceleración y está dotado con un cañón de electrones de emisión de campo (FEG). Dispone de una cámara CCD de alta resolución (2048 x 2048 pixels) de la marca GATAN, modelo SC200 para la obtención de imágenes y el software Digital Micrograph para su control de adquisición y procesado. Además, el microscopio está equipado con la unidad STEM y los detectores de imagen de campo claro y de campo oscuro de alto ángulo (HAADF), que facilita la observación de contraste de fases con distinto número atómico. La caracterización química se completa con el detector de EDS X-Max 80 de Oxford Instruments, con una resolución de 127 eV y dotado para la ejecución de análisis elemental de áreas puntuales y distribución espacial de los elementos en la muestra (mapeo).

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

La desorción a temperatura programada se emplea en el capítulo 4 para evaluar la acidez superficial y la fortaleza de los centros activos en la zeolita CHA. Al ser una zeolita de poro pequeño, debido a limitaciones estéricas, su fortaleza no puede medirse mediante la adsorción de piridina, como el resto de muestras.

El análisis se lleva a cabo mediante la adsorción de NH<sub>3</sub> sobre el material y su posterior desorción con un aumento progresivo de la temperatura. Se activó una muestra calcinada (100 mg) calentando a 400°C durante 2 h en un flujo de oxígeno y durante 2 h en un flujo de argón. La adsorción total de amoníaco se midió mediante inyección repetida de cantidades calibradas de amoníaco a 100 °C hasta la saturación. Posteriormente, las muestras se enfriaron a 176°C y se adsorbe el NH<sub>3</sub>. La desorción de NH<sub>3</sub> se controla con un espectrómetro de masas (Balzers, Thermo Star GSD 300T), incrementando la temperatura de la muestra con una rampa de 10 °C/min en un flujo de helio. El espectrómetro de masas se ajusta a m/e = 15 para la detección de amoníaco y evitar la interferencia de la fragmentación del agua. Los experimentos de NH<sub>3</sub>-TPD se llevaron a cabo utilizando un aparato Micromeritics 2900.

### **3.3.7. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial**

El análisis termogravimétrico (TGA) determina los cambios de masa que sufre un material por calentamiento a temperatura programada. Es una manera de cuantificar el contenido orgánico en el interior de la muestra, así como la cantidad de las moléculas de agua ocluidas en el interior de la estructura.

El análisis se realiza calentando 5-10 mg de muestra en atmósfera de aire, con una rampa de 10°C/min en un rango de temperaturas entre 20-800°C, que asegura la completa eliminación de toda la materia orgánica

ocluída en el interior de las cavidades de las zeolitas. El equipo utilizado es el instrumento Mettler Toledo TGA/SDTA851e.

### **3.3.8. Espectros de estructura fina de absorción de rayos X extendidos (EXAFS)**

Los experimentos de EXAFS se realizan en la línea de luz 9-BN en Advanced Photon Source (APS) en el Laboratorio Nacional Argonne por el Dr. Pedro Serna. Los datos se recogen en modo de fluorescencia utilizando una celda XAFS que también actúa como reactor de flujo. Las muestras se escanearon en presencia de gases (30 sccm) a temperaturas variables. Las reducciones “in-situ” se realizan con un 4% de H<sub>2</sub> (en He), mientras que para los tratamientos de oxidación “in-situ” se utiliza una corriente de 20% de O<sub>2</sub> (en He). La energía de los electrones del anillo de almacenamiento y las corrientes del anillo son de 7.0 GeV y 105 mA, respectivamente. Se utiliza un monocromador de Si (111) refrigerado por agua para escanear la energía de rayos X de -250 a 1000 eV en relación con el Pt-L3 Edge (11564 eV). Cada muestra (aproximadamente 20 mg) se presiona como una oblea delgada dentro de una celda EXAFS hermética, utilizando un detector de Ge de iones múltiples para recopilar datos en modo de fluorescencia. Las mediciones de transmisión XAFS se llevan a cabo simultáneamente con los metales Pt puros medidos en modo de referencia para la calibración de la energía de los rayos X y la alineación de datos. El procesamiento y análisis de datos se realiza utilizando el paquete IFEFFIT.

El análisis EXAFS se realiza de forma independiente del modelo y los resultados no están sesgados a favor de ningún modelo supuesto sobre el orden de corto alcance de los elementos en estas muestras. Específicamente, se emplea el análisis de múltiples-Edges (Pt-L3), ajustando los cálculos teóricos de FEFF6 a los datos experimentales de EXAFS en el espacio r. Se obtiene que los valores del factor de reducción de electrones pasivos,  $S_0^2$ , son 0.80 mediante ajustes a sus estándares correspondientes, y se fijan en el análisis de las muestras de Pt-CHA. Los parámetros que describen las



propiedades electrónicas (p. ej., corrección del origen de la energía del fotoelectrón) y el entorno estructural local (números de coordinación  $N$ , longitud del enlace  $R$  y su derivación relativa cuadrática media  $\sigma^2$ ) alrededor de los átomos absorbentes se varían durante el ajuste. Además, se aplican restricciones físicamente razonables entre los parámetros de ajuste para los primeros pares de vecinos más cercanos (1NN).

### **3.3.9. Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis)**

La espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa permite obtener información de las especies metálicas y orgánicas presentes en las muestras, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV, así como, estudiar las contribuciones de los componentes orgánicos e inorgánicos de las muestras, y el entorno de algunos átomos metálicos. Este análisis utiliza la radiación electromagnética de las regiones visible y ultravioleta (longitud de onda entre 200 y 800 nm), que incide sobre la muestra, siendo una parte absorbida por las moléculas, provocando transiciones electrónicas.

Los espectros ultravioleta-visible de reflectancia difusa se midieron utilizando un espectrómetro Agilent Cary 5000 equipado con una cámara ambiental UV-Vis DiffusIR (Pike Technologies). Los materiales se deshidrataron a 250°C (utilizando una rampa de 5°C/min) bajo un flujo de  $N_2$  seco y se mantuvieron durante 2 horas antes de enfriar a 30 °C. Los espectros se midieron con respecto a una zeolita beta puramente silícea.

### **3.3.10. Espectroscopía Raman**

La espectroscopía Raman es una técnica muy adecuada para caracterizar materiales basados en carbono debido a su sensibilidad a enlaces covalentes altamente simétricos con momento dipolar pequeño. Esta técnica es sensible a los cambios de orientación de los enlaces C-C, por lo que es posible identificar y dar gran cantidad de información acerca de las

especies carbonosas formadas en los materiales de la segunda parte del capítulo 5 tras someterlos a los procesos de oligomerización con 1-buteno.

Los espectros Raman se registraron a temperatura ambiente con una excitación de 514 nm en un espectrómetro Renishaw In Via Raman equipado con un detector CCD.

### **3.3.11. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)**

La espectroscopía infrarroja en materiales microporosos es una de las técnicas más empleadas para determinar las características ácido-base y la fortaleza de los centros activos. Los espectros de infrarrojo tomados entre 4000 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  ofrecen diferente información dependiendo de la región que se esté analizando.<sup>7</sup>

Generalmente, la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier se realiza mediante la adsorción de moléculas sonda. En la presente tesis doctoral se han empleado dos moléculas sonda, la piridina y el acetonitrilo deuterado. A continuación, se expone las interacciones y la información aportada con cada uno de ellos y la región analizada.

#### **3.3.11.1. Adsorción de piridina**

La utilización de piridina como molécula sonda está limitada a estructuras con un tamaño de poro suficientemente grande, de manera que la molécula sea capaz de entrar y acceder a todos los centros ácidos. La desorción se estudia a dos temperaturas, 250 y 350°C. La cantidad de centros ácidos Brønsted y Lewis se determina en base a las intensidades de las bandas localizadas en los siguientes rangos, usando los coeficientes de extinción molar de Emeis.<sup>8</sup>

- Entre 1560 y 1520  $\text{cm}^{-1}$ : Cuando se utiliza la piridina como molécula sonda y esta interacciona con un centro Brønsted, se produce una transferencia del protón del grupo hidroxilo puente a la molécula de

piridina dando lugar a la formación del ión piridinio ( $\text{PyH}^+$ ). Esta especie ( $\text{PyH}^+$ ) es activa en el infrarrojo.

- Entre  $1470$  y  $1440 \text{ cm}^{-1}$ : Esta banda corresponde a la interacción de la molécula de piridina con los centros Lewis de la zeolita. En este caso, la molécula de piridina queda coordinada al centro ácido por la donación del par electrónico solitario del nitrógeno al átomo metálico.

Los espectros infrarrojos se miden con un espectrómetro IR Nicolet 710 FT. Los experimentos de adsorción-desorción de piridina se llevan a cabo utilizando obleas autoportantes ( $10 \text{ mg/cm}$ ) de las muestras originales previamente activadas a  $400^\circ\text{C}$  y  $10^{-2} \text{ Pa}$  durante 2 horas. Después de la activación de la oblea, se registra el espectro base y, a continuación, se admite la piridina en fase vapor ( $6.5 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ ) en la celda IR de vacío, adsorbiéndose en la zeolita. La desorción de piridina se realiza a vacío durante dos períodos consecutivos de una hora de calentamiento a  $250$  y  $350^\circ\text{C}$ , cada uno de ellos seguido de una medición IR a temperatura ambiente. Todos los espectros se normalizan al área de los armónicos de Si-O correspondientes ( $1755\text{-}2100 \text{ cm}^{-1}$ ).

### **3.3.11.2. Adsorción con acetonitrilo deuterado**

La utilización de acetonitrilo deuterado aporta información de la coordinación de la especie metálica en la red estructural del material microporoso. Cabe destacar, que la adsorción de esta molécula sonda permite distinguir entre especies de estaño en posiciones cristalinas como sitios abiertos o cerrados, atendiendo a la aparición de distintas bandas a determinadas longitudes de onda:<sup>9-11</sup>

- $\text{CD}_3\text{CN}$  coordinado con el Sn abierto ( $2316 \text{ cm}^{-1}$ )
- $\text{CD}_3\text{CN}$  coordinado con el Sn cerrado ( $2308 \text{ cm}^{-1}$ )
- $\text{CD}_3\text{CN}$  coordinado con los grupos de silanol ( $2275 \text{ cm}^{-1}$ )
- $\text{CD}_3\text{CN}$  fisisorbido o en fase gaseosa ( $2265 \text{ cm}^{-1}$ )

El número total de sitios de Sn ácidos de Lewis y la fracción de Sn que se encuentra en entornos de coordinación cerrados se cuantifican utilizando los coeficientes de extinción molar integrados y los métodos de deconvolución descritos en la literatura.<sup>10</sup>

Antes de la recogida de los espectros IR, cada muestra se calienta a 400°C con una rampa de temperatura de 2 °C/min, utilizando una corriente de 50 cm<sup>3</sup>/min de aire seco durante 2 horas. Posteriormente, se enfría bajo un flujo de aire a 30°C y entonces la muestra se somete a alto vacío hasta que la presión en la celda alcanza <math>8.0 \times 10^{-5}</math> torr (Turbobomba Edwards T-Station 75). En ese momento se introduce el acetonitrilo-d<sub>3</sub> (CD<sub>3</sub>CN; anhidro, 99.8 átomos de D, Sigma-Aldrich) en la celda mediante una serie de adiciones (1.4-7.0 x 10<sup>-7</sup> mol por dosis). Los espectros de IR se miden cuando la presión en la celda se mantiene constante durante más de 30 segundos. El espectro de la zeolita madre deshidratada se resta de todos los espectros subsiguientes después de la dosificación de CD<sub>3</sub>CN.

Los espectros IR se miden utilizando un espectrómetro Bruker Vertex 70 equipado con un detector Hg-Cd-Te (MCT), enfriado a -196 °C con N<sub>2</sub> líquido, promediando 128 escaneos a 4 cm<sup>-1</sup> de resolución entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>. Todos los espectros IR se miden en relación con un espectro de fondo de celda vacía recogido bajo vacío dinámico a 30 °C. Las zeolitas que contienen Sn (~5-10 mg) se prensan en discos de 7 mm de diámetro, se cargan en una celda de transmisión de alta temperatura Harrick (Harrick Scientific Products Inc.) y se sellan con ventanas de KBr (32 x 3 mm; Harrick Scientific Products Inc.). La temperatura de la célula de transmisión se mide mediante un termopar (tipo K, 1/1600, Omega) insertado en la celda justo debajo de la muestra en contacto con la pared de la celda y controlado por un módulo de control Watlow EZ-Zone.

### **3.3.12. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)**

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear permite obtener información del entorno estructural cercano al núcleo analizado. Estudia el

comportamiento de los núcleos magnéticamente activos, que poseen un número cuántico de espín distinto de cero ( $I \neq 0$ ), bajo un campo magnético externo. Se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los átomos ( $\mu_n$ ) con un campo magnético externo ( $B_0$ ).<sup>12</sup> Estos momentos magnéticos de los núcleos, presentan diferentes orientaciones a la del campo magnético externo aplicado, lo que produce un desdoblamiento entre los estados de energía de un núcleo con espín distinto de cero. Cuando el campo magnético se interrumpe, se producen modificaciones en las señales del espectro de RMN en posición y forma asociadas a la diferencia del nivel de energía inicial. 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. Esto permite la identificación del entorno químico en que el átomo se encuentra situado.

En el caso de los espectros de RMN en sólidos, la movilidad entre los átomos es muy restringida obteniendo señales anchas, con una pérdida de resolución debido a interacciones dipolares, las interacciones cuadrupolares y la anisotropía del desplazamiento químico.<sup>13</sup> Se han desarrollado técnicas con el objetivo de mejorar la resolución de los espectros. Un ejemplo es el método de rotación a ángulo mágico, RMN-MAS (Magic Angle Spinning), que permite eliminar las interacciones dipolares entre distintos núcleos y las interacciones cuadrupolares de primer orden y reducir la anisotropía del desplazamiento químico.<sup>14</sup> Este método se basa en girar la muestra a un ángulo de  $54^\circ 44'$  con respecto al eje del campo magnético externo. Otro método es la polarización cruzada, en el que se emplea la transferencia de magnetización de una especie más abundante, normalmente  $^1\text{H}$ , a otra menos abundante.

La resonancia magnética nuclear en líquidos de los núcleos  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ , se ha empleado para estudiar la correcta síntesis de los agentes directores de estructura orgánicos. Para ello, una pequeña cantidad de las moléculas orgánicas sintetizadas (5-25 mg) se disuelven en el disolvente deuterado adecuado ( $\text{CDCl}_3$  o agua deuterada). Los espectros de RMN de líquidos de  $^1\text{H}$

se obtienen a una frecuencia de 300 MHz y los espectros de  $^{13}\text{C}$  a una frecuencia de 75 MHz en un espectrómetro Bruker Avance-300 Ultrashield.

Entre los núcleos analizados en la presente tesis doctoral por resonancia magnética nuclear aplicados a sólidos se encuentran  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$ . A continuación, se explica la información obtenida de dichos núcleos. Los espectros de RMN de sólidos se registraron a temperatura ambiente con un espectrómetro Bruker AV 400 MAS.

### 3.3.12.1. RMN-MAS de sólidos del núcleo $^{29}\text{Si}$

El espectro de RMN-MAS de sólidos del núcleo  $^{29}\text{Si}$ , aporta información sobre la incorporación del silicio en la estructura microporosa. Presenta una correlación entre el desplazamiento de las señales en el espectro RMN y el número de átomos a los que está unido a través de los átomos de oxígeno, generalmente al aluminio. Según la región donde aparezca la señal se puede distinguir diferentes especies de  $\text{Si}(n\text{Al})$  siendo  $n$  el número de átomos de aluminio conectados al silicio a través de un átomo de oxígeno (ver Figura 3.5).

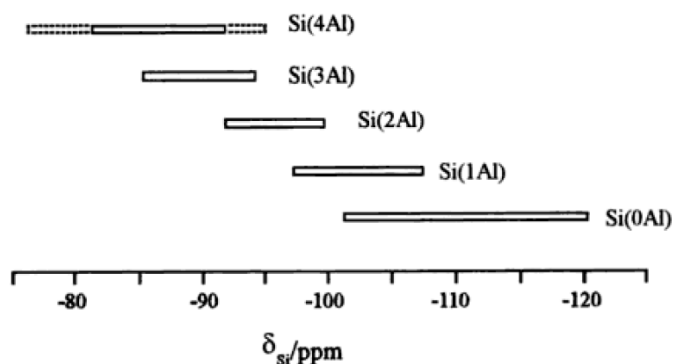


Figura 3.5. Desplazamiento del núcleo  $^{29}\text{Si}$  en el espectro de RMN de sólidos

Esta técnica se emplea en el capítulo 4, para evaluar la presencia de zonas aisladas de silicio en diferentes silicoaluminofosfatos.

Del mismo modo ocurre con las zeolitas con germanio, siendo las señales más cercanas a -100 ppm las que están asociadas a entornos más ricos en germanio (por ejemplo, Si(4Ge)), mientras que las señales más próximas a -120 ppm están relacionadas con entornos ricos en silicio (Si(0Ge4)).

Además, en el caso de tener pocas posiciones cristalográficas en una estructura, también permite cuantificar el silicio de cada posición. Un claro ejemplo, es el RMN-MAS de la estructura Ge-BEC estudiada en el capítulo 6 de la presente tesis doctoral. Con solo 3 posiciones cristalográficas, el espectro obtiene 4 señales diferenciadas, correspondiente a dichas posiciones cristalográficas del silicio (T1:-110 ppm, T2: -112 ppm y T3: -116 ppm), junto a los sitios defectuosos (silanoles: -100 ppm), permitiendo cuantificar el silicio en cada entorno y la formación o condensación de defectos estructurales.

Los espectros de RMN-MAS de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  se registran con una velocidad de giro de 5 kHz a 79.5 MHz, con una longitud de pulso de  $55^\circ$  de  $3.5 \mu\text{s}$  y un tiempo de repetición de 180 s. Los desplazamientos químicos del  $^{29}\text{Si}$  se refirieren al tetrametilsilano como referencia.

### **3.3.12.2. RMN-MAS de sólidos del núcleo $^{27}\text{Al}$**

En este caso, la espectroscopía de RMN-MAS de sólidos del núcleo  $^{27}\text{Al}$  permite identificar y cuantificar especies de aluminio en posiciones de red o extra-red. El aluminio tetracoordinado presenta un pico en el espectro de la resonancia magnética nuclear a los 54 ppm, mientras que, en el caso de encontrarse en coordinación octaédrica (extra-red) se aprecia un pico 0 ppm. El aluminio pentacoordinado aparece en torno a 30 ppm.

Los espectros de RMN-MAS de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  se registran a 104.2 MHz con una velocidad de giro de 10 kHz y una longitud de pulso de  $9^\circ$  de  $0.5 \mu\text{s}$  con un tiempo de repetición de 1 s. Los desplazamientos químicos del  $^{27}\text{Al}$  se refirieren al  $\text{Al}_3^+(\text{H}_2\text{O})_6$  como referencia.

### **3.3.12.3. RMN-MAS de sólidos del núcleo $^{19}\text{F}$**

El espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  permite evaluar si el anión  $\text{F}^-$  se ha incorporado en el interior de alguna cavidad y/o caja de las zeolitas durante los procesos de cristalización. En particular, se ha descrito que el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  presenta una señal en torno a 20 ppm cuando el anión fluoruro se ha incorporado en el interior de unidades DA4 con 1 átomo de germanio en sus vértices, mientras que presenta una señal en torno a 38 ppm cuando se ha incorporado en el interior de unidades DA4 puramente silíceas.

Los espectros de RMN-MAS de sólidos de  $^{19}\text{F}$  se miden a 376.28 MHz y 25 kHz con pulsos de 4.5 ms, correspondientes a un ángulo de inversión de  $\pi/2$  rad y un tiempo de repetición de 100 s para garantizar la recuperación completa de la magnetización. Los desplazamientos químicos para  $^{19}\text{F}$  se refirieren a  $\text{CFCl}_3$  como referencia.

### **3.3.12.4. Adsorción de óxido de trimetilfosfina (TMPO) combinada con espectroscopia de RMN de sólidos de $^{31}\text{P}$**

La espectroscopía de RMN-MAS de sólidos de  $^{31}\text{P}$  se ha utilizado para la identificación de varias señales definidas correspondientes a la adsorción de óxido de trimetilfosfina (TMPO) en diferentes sitios de Sn en zeolitas beta, lo que sugiere diversidad química de dichos sitios activos.<sup>15</sup> Este análisis se emplea también en los materiales preparados con Sn del capítulo 6 de la presente tesis doctoral para comprender los diferentes entornos de los sitios activos del Sn.

El procedimiento es el siguiente: Primero, las muestras de zeolita se deshidratan a 120°C a alto vacío durante 4 horas y luego se someten a una atmósfera inerte para evitar su exposición a la humedad. Las soluciones de TMPO se preparan con diclorometano anhidro en atmósfera inerte, añadiendo el contenido necesario para conseguir una relación  $\sim 0.5$  TMPO/metal. La mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente. El diclorometano se elimina por completo calentando a 120°C a alto vacío



durante 4 h. Las muestras dosificadas con TMPO se encapsulan en atmósfera inerte en rotores de RMN de sólidos de zirconia con tapones herméticos para su análisis.

Los espectros de RMN-MAS de sólidos de  $^{31}\text{P}$  en estado sólido se registran a temperatura ambiente a 161.9 MHz con una velocidad de giro de 10 kHz y una longitud de pulso  $\pi/2$  de 3.7 ms con desacoplamiento de protones y tiempo de repetición de 20 s. El desplazamiento químico  $^{31}\text{P}$  se refiere al ácido fosfórico como referencia.

### **3.4. Pruebas catalíticas y medidas de conductividad**

Una vez preparados y caracterizados los materiales mencionados, se procede a evaluar su actividad catalítica, así como a evaluar sus propiedades como materiales conductores en algunos de ellos. A continuación, se describen las condiciones de operación y de reacción empleadas en las diferentes aplicaciones estudiadas en la presente tesis doctoral.

#### **3.4.1. Reacción de hidrogenación de $\text{CO}_2$**

Las reacciones de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  se llevan a cabo en un reactor Microactivity Effi (PID Eng&Tech) equipado con un reactor de lecho fijo de acero inoxidable (9.1 mm de diámetro interior). Los catalizadores se estructuran con un tamaño de partícula comprendido entre 0.2-0.4 mm y se introducen en el reactor tubular en un lecho tipo tándem, con 0.5 g de  $\text{K/Fe}_3\text{O}_4$  en el lecho superior y 0.5 g de la zeolita correspondiente en el lecho inferior. Tanto el  $\text{K/Fe}_3\text{O}_4$  como la zeolita se diluyen con carburo de silicio hasta  $1\text{ cm}^3$  y  $2.5\text{ cm}^3$ , respectivamente, y los dos lechos se separan con  $0.5\text{ cm}^3$  de carburo de silicio. Después de la activación del catalizador mediante reducción “in-situ” a  $350^\circ\text{C}$  durante 10 horas en un flujo de 50 mL/min de  $\text{H}_2$  a presión atmosférica, la temperatura se reduce a  $320^\circ\text{C}$  en un flujo de 50 mL/min de  $\text{N}_2$  para la reacción.

Posteriormente, se alimenta la mezcla de gases reactivos  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$ , con un caudal total de 242 mL/min y una composición de 34 mL/min  $\text{CO}_2$ , 200 mL/min  $\text{H}_2$  y 8 mL/min  $\text{N}_2$ , siendo la velocidad espacial másica (WHSV, *Weight Hourly Space Velocity*) de  $7 \text{ h}^{-1}$ , referida al  $\text{K}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , y la relación molar de  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de 6. La presión de reacción final se ajusta a 25 bar.

$\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y los hidrocarburos ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ) se analizan en línea utilizando un GC Bruker 450 equipado con tres canales independientes. El hidrógeno y los gases permanentes se separan en una Hayesep Q80 y dos tamices moleculares 5A 80/100 y 13X 80/100, respectivamente, y se detectan con dos TCD. Los hidrocarburos ( $\text{C}_1 - \text{C}_6$ ) se separan en una columna MAPD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  conectada a un FID. Los hidrocarburos más pesados se condensan a la salida del sistema de reacción, y se analizan posteriormente en un GC Shimadzu equipado con una columna HP-5 conectada a un FID y a un MS mediante un sistema de división de flujo. Los balances de carbono para todas las reacciones están por encima del 95%.

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

Los catalizadores se estructuran con un tamaño de partícula entre 0.2-0.4 mm. Se introducen 50 mg de cada catalizador junto con 1.97 g de cuarzo (Fluka) en un reactor tubular isoterma de lecho fijo de 7 mm de diámetro. El metanol se vaporiza mediante burbujeo de  $\text{N}_2$  (flujo de 20 mL/min) en un depósito de metanol a  $-17^\circ\text{C}$ , siendo la velocidad espacial másica de  $0.8 \text{ h}^{-1}$ . Inicialmente, el catalizador se activa con un flujo de nitrógeno de 80 mL/min durante 1 hora a  $540^\circ\text{C}$ . Después, la temperatura del reactor se reduce hasta las condiciones de reacción deseada ( $350^\circ\text{C}$  -  $400^\circ\text{C}$ ). La salida del reactor se controla a  $150^\circ\text{C}$  y los productos se analizan cada 5 min en un cromatógrafo de gases conectado en línea (Bruker 450GC). El cromatógrafo consta de dos columnas capilares (PONA,  $L = 50 \text{ m}$  y diámetro interno =  $0.25 \text{ mm}$ , para separar hidrocarburos  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  con un programa de temperatura de 35 a  $250^\circ\text{C}$ ; y PLOT- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $L = 30 \text{ m}$  y diámetro interno =  $0.53 \text{ mm}$ , para separar hidrocarburos  $\text{C}_2\text{-C}_4$  con un programa de temperaturas de

50 a 180°C) y dos detectores de tipo FID. Tanto la conversión como las selectividades se calculan en base al contenido total en peso de carbono.

### **3.4.3. Reacción de oxidación de CO**

Los catalizadores se estructuran con un tamaño de partícula entre 0.2-0.4 mm. En primer lugar, se mezclan 100 mg de cada catalizador con 0.2 g de carburo de silicio (Fisher Chemical) y se introduce en un reactor tubular convencional de flujo (DI = 9 mm). El reactor se calienta a 100°C haciendo pasar un flujo de N<sub>2</sub> a través del catalizador (90 mL/min). Con el lecho de catalizador a 100°C se introduce la mezcla de reacción a presión atmosférica, con un flujo total de 132 mL/min, que contiene 1.3 % de CO, 8.2 % de O<sub>2</sub> y resto de N<sub>2</sub>, obteniendo una velocidad espacial de 1.15 g CO/h·g<sub>cat</sub> y una relación O<sub>2</sub>/CO de 6.4. La temperatura de reacción varía de 100 a 290°C. Los gases a la salida del reactor se analizan continuamente mediante cromatografía de gases (7890A, Agilent Technologies). El cromatógrafo consta de una PLOT Q y a columna empacada (MOLSIEVE: 5A) para separar los productos y un detector tipo TCD. Las conversiones y la selectividad se calculan a partir de las áreas de GC correspondientes.

### **3.4.4. Reacción de craqueo catalítico**

Previamente a la reacción catalítica, el catalizador se tamiza con el fin de obtener diámetro de partícula comprendido entre 0.42-0.60 mm. Se mezclaron 0.5 g de esta muestra con SiO<sub>2</sub> (2.5 g), que previamente se tamizó hasta obtener un tamaño de partícula en el rango de 0.25 a 0.42 mm.

La reacción de craqueo catalítico de gasoil de vacío se lleva a cabo en un reactor vertical de lecho fijo de cuarzo. El alimento introducido al sistema corresponde a gasoil de vacío cuyas principales propiedades se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Principales propiedades del alimento de gasoil de vacío

<b>Características de gasoil de vacío</b>	
Densidad (15°C)g/cm <sup>3</sup>	0.9258
Punto de anilina	90.8
K(UOP)	11.907
Sulfuro (% en peso)	0.488
Nitrógeno (ppm)	1876
Na (ppm)	0.3
Cu (ppm)	<0.1
Fe (ppm)	<0.1
Ni (ppm)	<0.1
V (ppm)	0.1
Media del peso molecular	474
Carbón aromático (ndM)%	22.32
Carbón nafténico(ndM)%	19.19
Cabon parafínico (ndM)%	58.48
Anillo aromático/Molécula (ndM)	1.33
Anillo nafténico/Molécula (ndM)	1.68
ASTM 1160 (°C)	
5%	402
10%	414
30%	438
50%	464
70%	496
90%	543

La reacción se llevó a cabo en una unidad automatizada de prueba de microactividad (MAT) (ASTM D-3907). El sistema de reacción, totalmente automatizado, puede funcionar de forma continua en ciclos de extracción-reacción-regeneración. Antes de comenzar la serie de experimentos, el catalizador se activa bajo un flujo de aire “in-situ” de 100 cm<sup>3</sup>/min a 540°C

durante 3 h. A continuación, antes de cada reacción, el sistema se purga con un flujo de N<sub>2</sub> de 30 cm<sup>3</sup>/min durante 30 min a la temperatura de reacción (520°C). El tiempo de reacción son 15 s. Con el fin de cambiar tiempo de contacto catalizador-gasoil de vacío, la variable modificada es la cantidad de alimento introducido al sistema, manteniendo constante la cantidad de catalizador. Como consecuencia la relación catalizador/gasoil de vacío varía y, como resultado, a menor cantidad de alimento, mayor es el tiempo de contacto catalizador-gasoil de vacío. Las relaciones catalizador/gasoil de vacío estudiadas se encuentran entre 0.50-0.83 g/g. El esquema para llevar a cabo la reacción de craqueo catalítico se muestra en la Figura 3.6.

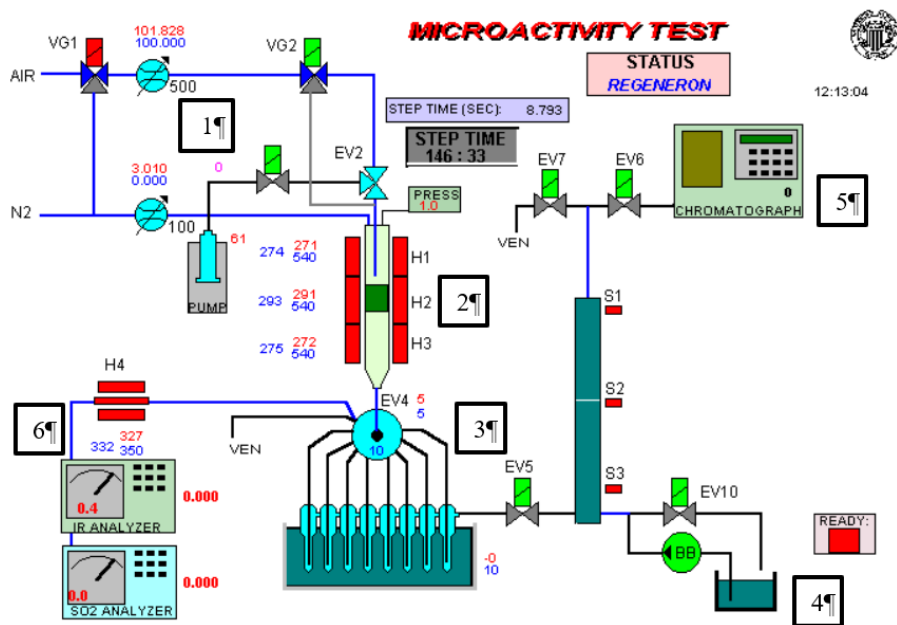


Figura 3.6. Esquema del sistema de reacción para el proceso de craqueo catalítico

El sistema de reacción consta de los siguientes elementos:

1. Mediante dos caudalímetros se modifican la entrada de aire y nitrógeno al sistema. El alimento, gasoil de vacío, se introduce a través de una bomba perfusora cuyo caudal está previamente establecido.

2. El reactor se encuentra dividido en tres secciones H1, H2 y H3, es en la segunda sección donde el alimento se pone en contacto con el catalizador, y donde sucede la formación de productos.
3. Los productos formados pasan al recogemuestras, donde los más pesados se condensan para su análisis y los más volátiles se conducen a una bureta de gases de volumen conocido. Estos gases desplazan el líquido que se encuentran en el interior de la bureta a un recipiente previamente medido.
4. Una vez recogidos los productos, se procede al análisis de los mismos. Los más pesados se analizan mediante una destilación simulada, y los más volátiles mediante cromatografía de gases.

El dispositivo está equipado para llevar varios ciclos consecutivos de forma automática. Las etapas realizadas en este experimento son:

1. Activación. Se somete el material a una temperatura de 540°C con aire durante 6 horas para eliminar el ADEO (rampa 2°C/min). El incremento de temperaturas en el ciclo inicial (activación) se debe realizar gradualmente para la adecuada eliminación del contenido orgánico que se encuentra en el interior de los poros y cavidades, sin dañar la estructura del material. Esta calcinación se realiza en el interior del reactor puesto que como ya se ha insistido, el material no puede estar en contacto con el ambiente tras ser calcinado.
2. Purga. La purga se realiza con nitrógeno para fijar la temperatura de reacción (520°C), y eliminar cualquier vestigio de oxígeno que podría haber quedado ocluido en el interior de los poros y las cavidades.
3. Reacción. En esta etapa se forman los productos. El alimento (gasoil de vacío) entra en contacto con el catalizador.
4. Stripping. Se lleva a cabo la separación de los productos. Mediante una corriente de nitrógeno de 30 cm<sup>3</sup>/min durante 15 minutos se arrastran los hidrocarburos adsorbidos en el catalizador y se recogen los productos líquidos en un recogemuestras ubicados a la salida del reactor, mantenidos a 15 °C mediante un baño controlado por el

ordenador, mientras que los productos gaseosos no condensables se acumulan en una bureta de gases.

5. Regeneración. Se elimina el coque formado mediante una combustión con aire a una temperatura de 540 °C durante 3 h, en una corriente de aire de 100 cm<sup>3</sup>/min. El CO<sub>2</sub> procedente del coque, formado durante esta etapa, se mide mediante una celda de infrarrojos previamente calibrada.

Esta operación cíclica permite el estudio de la estabilidad hidrotermal de los catalizadores durante las diferentes etapas de reacción/regeneración (etapas 2-5).

#### **3.4.5. Reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO)**

Las velocidades de la reacción MPVO entre ciclohexanona y 2-butanol se miden en reactores discontinuos de vidrio (10 cm<sup>3</sup>, VWR) utilizando disoluciones de reactivos que contienen una disolución de ciclohexanona 0.03 M (99% en peso, Sigma-Aldrich) en 2-butanol (99.8% en peso, Sigma-Aldrich). Se introduce una cantidad específica de catalizador (10 mg) y una barra agitadora magnética recubierta de PTFE en el reactor y se sellan con un tapón de PTFE/silicona. Se añaden 2 cm<sup>3</sup> de una disolución de reactivo a un reactor discontinuo separado, se sella con un tapón de PTFE/silicona, y tanto los recipientes del catalizador como los de reactivo se calientan a 100 °C durante >15 minutos. Después de la etapa de precalentamiento, la disolución del reactivo se transfiere al vial de catalizador mediante una jeringa y se deja que la reacción prosiga en agitación (300 RPM) a 100 °C. Se toman alícuotas de la disolución del reactivo después de >5 minutos, se enfrían en un baño de hielo y se filtran a través de un filtro de jeringa de PTFE (VWR) de 0.2 mm para separar el catalizador de los productos. Las disoluciones de reactivos filtradas se diluyen con una disolución estándar de 2-pentanona (5% en peso en 2-butanol; 99.5% en peso, calidad HPLC, Sigma-Aldrich) y se inyectan en un cromatógrafo de gases

(7890A, Agilent Technologies) equipado con un detector de ionización de llama. Las velocidades iniciales de formación de ciclohexanol (normalizadas por sitio de Sn abierto) se determinan extrapolando la producción transitoria de ciclohexanol (moles de ciclohexanol producidos/  $g_{cat}$ ) al tiempo de reacción cero (es decir, conversión cero) utilizando datos medidos a <10% de conversión.

### 3.4.6. Cálculos computacionales

El estudio computacional, realizado por el Dr. Pau Ferri, e incorporado en el presente trabajo en el capítulo 4, tiene como objetivo evaluar la influencia de las cavidades de los materiales zeolíticos de poro pequeño sintetizados con el comportamiento catalítico en la reacción MTO. Para ello se ha hecho uso de la teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory*, DFT). Los cálculos se realizan utilizando la correlación de intercambio funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) dentro del enfoque de gradiente generalizado (GGA),<sup>16,17</sup> tal como se implementa con el código de simulación (VASP).<sup>18</sup>

Las correcciones de dispersión de las energías se evaluaron utilizando el método DFT-D Grimme.<sup>19,20</sup> Los modelos de las estructuras puramente silíceas y aluminofosfato (AlPO) de ERI, LEV, AEI, CHA, DDR, AFX, RTH, ITE, SAV, UFI, RHO, KFI y LTA se generaron optimizando los parámetros de la celda unitaria y las posiciones atómicas de las estructuras experimentales informadas en la base de datos IZA<sup>21</sup> con la configuración computacional descrita anteriormente. Posteriormente, manteniendo fijos los parámetros de la celda unitaria, se coloca un intermedio catiónico en cada celda unitaria y las posiciones de todos los átomos en el sistema se optimizan completamente sin restricciones. Las energías de interacción  $E_{int}$  se calculan como la diferencia de energía entre el sistema global compuesto por el intermedio catiónico dentro del modelo de zeolita o zeotipo y la suma de las energías del catalizador vacío y el catión aislado. Los parámetros de relación de energía de interacción  $E_{int(7/5)}$  y  $E_{int(12/11)}$  se calculan como:



$$E_{\text{int}(7/5)} = E_{\text{int}}(7\text{MB}^+)/E_{\text{int}}(5\text{MB}^+) \quad \text{Ec 3.3}$$

$$E_{\text{int}(12/11)} = E_{\text{int}}(12^+)/E_{\text{int}}(11^+) \quad \text{Ec 3.4}$$

Los cálculos computacionales de los catalizadores de Sn-BEC y Sn-BEA del capítulo 6 se simulan mediante modelos de grupos recortados de las respectivas estructuras cristalinas periódicas que contienen un átomo de Sn por celda unitaria, ya sea unido a cuatro unidades O-Si (es decir, sitio cerrado) o con un enlace Sn-OH hidrolizado (es decir, sitio abierto). Los enlaces colgantes que conectan el grupo con el resto del sólido están saturados con átomos de H, y durante la optimización de la geometría, estos átomos de H terminales se conservan fijos para mantener la estructura de la zeolita, mientras que a todos los demás átomos del modelo se les permite relajarse sin restricciones. Se coloca Sn en las posiciones T1, T2 y T3 en BEC, y en las posiciones T4, T5 y T7 en BEA. Las tres posiciones en BEA son seleccionadas según el tamaño de los anillos a los que pertenecen: 4R y 5R para T1, T2, T5 y T6; 4R, 5R y 6R para T3, T4, T8 y T9; y sólo 5R en el caso del T7. Todos los cálculos de la teoría del funcional de densidad (DFT) se llevan a cabo utilizando el funcional M062X, el conjunto de bases 6-31g(d,p) para los átomos de O, C, P y H,<sup>22,23</sup> y el conjunto de bases LANL2DZ y el pseudopotencial para Sn,<sup>24,25</sup> tal como se implementa en el software Gaussian09. Para la simulación de los parámetros de RMN, las constantes isotrópicas absolutas de blindaje químico se obtienen utilizando el enfoque que incluye orbitales atómicos (GIAO)<sup>26</sup> y el desplazamiento químico <sup>31</sup>P. Los desplazamientos de <sup>31</sup>P se calculan como  $\delta^{31}\text{P} = \sigma_{\text{ref}} - \sigma$ , utilizando ácido fosfórico como referencia. Para mejorar la precisión, todos los valores se corrigieron con una ecuación obtenida ajustando los valores de  $\delta^{31}\text{P}$  al nivel 6-31G(d,p) frente a los valores de  $\delta^{31}\text{P}$  al nivel 6-311++G(d,p)<sup>27</sup> para una serie de ácidos-base de aductos de TMPO.

### 3.4.7. Medidas de conductividad

Todas las mediciones de conductividad se realizaron en un sistema usando un medidor fuente Keithley 2601 conectado a una PC con el software LabTracer que controla la velocidad de escaneo y también proporciona capacidad de almacenamiento de datos. El medidor fuente es previamente calibrado utilizando una lámina de cobre. Para las medidas de conductividad, se colocan 15 mg de cada muestra en polvo en un portamuestras de 13 mm de diámetro entre dos pellets de acero pulido que permiten presurizar durante las mediciones. Las muestras se prensan a 8 Ton/cm<sup>2</sup> con un pistón neumático y se la conductividad eléctrica se mide entre la superficie metálica superior e inferior del soporte de la prensa a 25 °C. El espesor de las muestras prensadas se mide utilizando un instrumento con una precisión de ±0.0001 en 2 μm.

La resistencia (R) se puede calcular mediante la ley de Ohm:

$$\text{Ley de Ohm} \quad V = I \cdot R \quad \text{Ec 3.5}$$

Donde V es Voltaje, I corriente y R resistencia.

La resistencia a su vez depende de la longitud/grosor, la superficie por la cual atraviesa la corriente eléctrica y de la resistividad, que es característica del material, de la siguiente manera:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad \text{Ec 3.6}$$

Donde  $\rho$  es la resistividad, l el grosor de la sección del material y A es la superficie del material. Por último, el cálculo de la conductividad corresponde a la inversa de la resistividad.

### 3.5. Referencias

1. Cundy, C. S. & Cox, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chem. Rev.* **103**, 663–702 (2003).
2. Hamilton, K. E., Coker, E. N., Sacco, A., Dixon, A. G. & Thompson, R. W. The effects of the silica source on the crystallization of zeolite NaX. *Zeolites* **13**, 645–653 (1993).
3. Zones, S. I. Zeolite SSZ-13 and its method of preparation. (1985). US4544538A
4. Xu, H. *et al.* Post-Synthesis Treatment gives Highly Stable Siliceous Zeolites through the Isomorphous Substitution of Silicon for Germanium in Germanosilicates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 1355–1359 (2014).
5. El Hayek, E. *et al.* IZM-7: A new stable aluminosilicogermanate with a promising catalytic activity. *J. Catal.* **405**, 601–605 (2022).
6. Davis, M. E. & Lobo, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chem. Mater.* **4**, 756–768 (1992).
7. Thang, H. V. *et al.* The Brønsted acidity of three- and two-dimensional zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **282**, 121–132 (2019).
8. Emeis, C. A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *J. Catal.* **141**, 347–354 (1993).
9. Boronat, M., Concepción, P., Corma, A., Renz, M. & Valencia, S. Determination of the catalytically active oxidation Lewis acid sites in Sn-beta zeolites, and their optimisation by the combination of theoretical and experimental studies. *J. Catal.* **234**, 111–118 (2005).
10. Harris, J. W. *et al.* Titration and quantification of open and closed Lewis acid sites in Sn-Beta zeolites that catalyze glucose isomerization. *J. Catal.* **335**, 141–154 (2016).
11. Bermejo-Deval, R., Orazov, M., Gounder, R., Hwang, S.-J. & Davis, M. E. Active Sites in Sn-Beta for Glucose Isomerization to Fructose and Epimerization to Mannose. *ACS Catal.* **4**, 2288–2297 (2014).

12. Jacobsen, N. E. *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*. (Wiley-Interscience, 2007).
13. Stöcker, M. Characterization of zeolitic materials by solid-state NMR — State of the art. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (eds. Chon, H., Woo, S. I. & Park, S.-E.) vol. 102 141–189 (Elsevier, 1996).
14. Andrew, E. R., Bradbury, A. & Eades, R. G. Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation. *Nature* **183**, 1802–1803 (1959).
15. Lewis, J. D. *et al.* Distinguishing Active Site Identity in Sn-Beta Zeolites Using <sup>31</sup>P MAS NMR of Adsorbed Trimethylphosphine Oxide. *ACS Catal.* **8**, 3076–3086 (2018).
16. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
17. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396–1396 (1997).
18. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **54**, 11169–11186 (1996).
19. Grimme, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J. Comput. Chem.* **25**, 1463–1473 (2004).
20. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* **27**, 1787–1799 (2006).
21. Database of Zeolite Structures. <http://www.iza-structure.org/databases/>.
22. Ditchfield, R., Hehre, W. J. & Pople, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **54**, 724–728 (1971).
23. Hehre, W. J., Ditchfield, R. & Pople, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets

- for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **56**, 2257–2261 (1972).
24. Hay, P. J. & Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* **82**, 270–283 (1985).
  25. Hay, P. J. & Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.* **82**, 299–310 (1985).
  26. Wolinski, K., Hinton, J. F. & Pulay, P. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8251–8260 (1990).
  27. McLean, A. D. & Chandler, G. S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18. *J. Chem. Phys.* **72**, 5639–5648 (1980).



## Capítulo 4.

# Efecto de confinamiento en zeolitas: Tamaño de cristal, estructura cristalina y cavidad

### **4.1. Efecto de la estructura zeolítica y el tamaño de cristal: control de la distribución de productos en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>**

#### **4.1.1. Introducción**

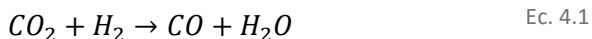
Como ya se ha comentado en la Introducción, las propiedades fisicoquímicas de los materiales zeolíticos son consecuencia directa tanto del tipo de estructura microporosa como de su composición química. Por un lado, la topología de la red de cada zeolita define el sistema de canales por donde los reactivos y productos difundirán y, por tanto, las propiedades catalíticas de los mismos podrán ser completamente diferentes dependiendo del tamaño de los poros involucrados en cada zeolita (desde poro pequeño a poro extra-grande) y de la conectividad de los mismos (monodireccionales a tridireccionales). Por otro lado, la fortaleza de los centros ácidos tipo Brønsted está influenciada por la densidad de carga en red asociada a la cantidad de átomos de aluminio presentes en la estructura.

De igual modo, otras de las características fisicoquímicas más importantes a considerar en la síntesis de zeolitas son la morfología y las

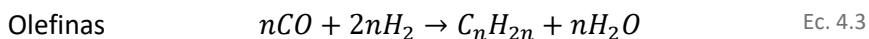
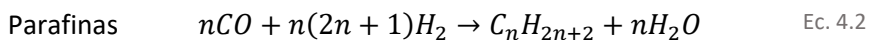
propiedades texturales del material resultante, relacionadas a su vez con el tamaño de cristal.<sup>1,2</sup> De hecho, el tamaño de cristal puede afectar directamente a la actividad y a la selectividad de los productos finales en aquellos procesos catalíticos que involucren moléculas voluminosas o reacciones consecutivas no deseadas.

Por tanto, la variedad de estructuras microporosas y elevada superficie específica de las zeolitas, así como la posibilidad de modificar sus propiedades ácidas según su composición y el posicionamiento de los centros ácidos, fundamentan la selección y preparación racional de dichos materiales zeolíticos como catalizadores específicos para determinados procesos químicos.

La hidrogenación termoquímica de CO<sub>2</sub> está recibiendo una gran atención en los últimos años, ya que su conversión selectiva a hidrocarburos es una alternativa interesante que permite aprovechar los conocimientos y la tecnología asociados al proceso de síntesis Fischer-Tropsch (FT) en presencia de catalizadores de FT convencionales.<sup>3</sup> El mecanismo propuesto en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> a través de este proceso consta de dos etapas.<sup>4-6</sup> En la primera, el CO<sub>2</sub> se reduce parcialmente a CO mediante la reacción de desplazamiento inverso del gas de agua (“reverse water gas shift”, RWGS).



La formación de los hidrocarburos, tales como parafinas u olefinas, tiene lugar en la segunda etapa, siguiendo la ruta clásica de la síntesis de FT.<sup>5</sup>



De entre los metales estudiados para la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> destacan los basados en hierro y en cobalto,<sup>7</sup> que se han mostrado como los más eficaces para la formación de hidrocarburos C<sub>2</sub><sup>+</sup>. Sin embargo,



en mezclas reactivas de  $H_2/CO_2$ , el Co suele dar lugar a una alta selectividad a metano, mientras que los catalizadores basados en hierro son más eficaces debido a su capacidad para catalizar la reacción RWGS en su forma oxidada y la reacción de FT cuando están totalmente carburados.<sup>8</sup> Recientemente, se ha descrito que el comportamiento catalítico de los catalizadores de FT basados en Fe puede mejorarse si se incorporan promotores alcalinos que limiten la producción de metano no deseado. En particular, la incorporación del K como promotor presenta, además, el beneficio adicional de mejorar la carburización de las fases de hierro y se ha descrito que es capaz de aumentar la selectividad hacia olefinas e hidrocarburos de cadena larga.<sup>5,9,10</sup>

En los últimos años, se ha descrito el uso de catalizadores bifuncionales tipo tándem para activar y transformar más selectivamente el  $CO_2$ . Estos catalizadores combinan especies de óxidos metálicos, capaces de activar el  $CO_2$  y realizar la reacción de FT, con una zeolita ácida capaz de convertir los productos de FT en otros más valiosos mediante reacciones consecutivas, como el hidrocraqueo, la oligomerización, la hidroisomerización o la ciclación.<sup>7,9,11-13</sup> Siguiendo este enfoque bifuncional, la distribución de productos se determinará en gran medida seleccionando la estructura cristalina de la zeolita adecuada empleada en estos catalizadores tándem. Como ejemplo, Ramírez et al. describen la formación preferente de productos aromáticos u olefinas ligeras empleando zeolita ZSM-5 (estructura MFI, poro medio)<sup>14</sup> o zeolita mordenita (estructura MOR, poro grande),<sup>15</sup> respectivamente.

En el presente capítulo, se ha estudiado la influencia de la estructura de la zeolita y el tamaño del cristal en catalizadores bifuncionales tipo tándem que combinan óxido de hierro dopado con K ( $K/Fe_3O_4$ ) con diferentes zeolitas para la reacción de hidrogenación de  $CO_2$ . En primer lugar, para evaluar la influencia de la estructura de la zeolita en la conversión de  $CO_2$ , se han comparado tres topologías distintas de zeolita con tamaños de poro diferente (BEA, poro grande; MFI, poro medio; CHA, poro pequeño) con relaciones Si/Al molares similares y, en segundo lugar, se ha estudiado el

efecto del tamaño del cristal (escala nanométrica) de las tres estructuras zeolíticas propuestas. La disminución de los caminos de difusión intracristalinos debería facilitar la salida de las olefinas ligeras antes de verse involucradas en reacciones consecutivas.

#### **4.1.2. Síntesis y caracterización de catalizadores para la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>**

##### **4.1.2.1. Caracterización del óxido de hierro dopado con K**

El catalizador K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se ha sintetizado siguiendo el método descrito en la bibliografía por Wei et al.<sup>14</sup> La adición de K se considera un método eficaz de promoción para los catalizadores de FT basados en hierro, ya que permite aumentar la selectividad hacia olefinas.<sup>5,16</sup> Para más detalles del protocolo de preparación, ver el apartado Procedimiento experimental en el capítulo 3 de la presente tesis doctoral.

El catalizador basado en hierro dopado con K de partida presenta un patrón de DRX con los picos de difracción característicos de la fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ver K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_Fresco de la Figura 4.1). Cuando el catalizador K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_Fresco se activa en atmósfera de H<sub>2</sub>, se observa una transformación de fase desde hierro oxidado a hierro metálico (ver K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_Reducido de la Figura 4.1). Además, cuando el catalizador se expone a la atmósfera de reacción, una corriente compuesta por H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, el catalizador se convierte en una mezcla de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y de Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> (ver K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_Después de reacción de la Figura 4.1).<sup>17</sup>

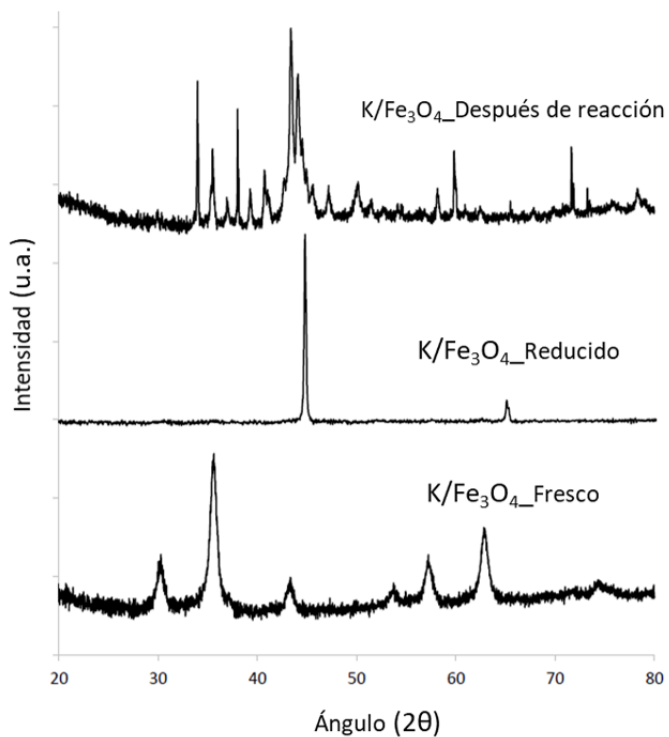


Figura 4.1. Patrones de DRX del catalizador basado en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopado con K antes de reacción (K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_Fresco), activado con H<sub>2</sub> (K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_Reducido) y después de reacción (K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_Después de reacción)

Estudios de microscopía electrónica muestran una distribución homogénea de partículas con tamaños promedio de 10-15 nm (ver imágenes FESEM en la Figura 4.2a-b), y dispersión homogénea del promotor alcalino a lo largo del soporte (ver imágenes EDX en la Figura 4.2c-e).

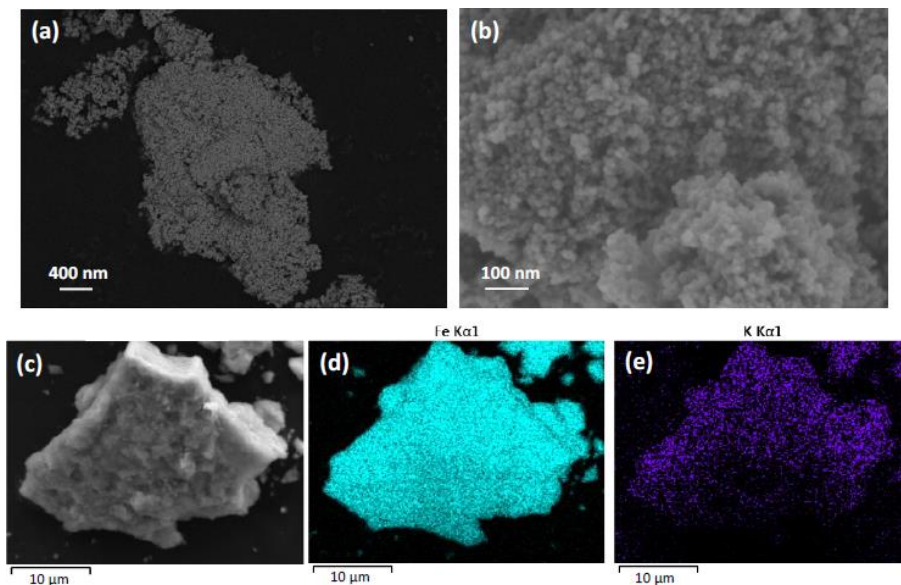


Figura 4.2. Imágenes FESEM (a y b) y análisis EDX (c, d y e) del catalizador K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_Fresco

Como se ha comentado previamente, esta parte del catalizador se encarga de llevar a cabo la reacción de desplazamiento inverso del gas de agua (“reverse water gas shift”, RWGS), así como la reacción de síntesis de FT. La adición de zeolitas ácidas permitirá la transformación de los hidrocarburos formados en esta primera etapa con el catalizador de óxido de hierro dopado, dirigiendo la distribución de productos hacia distintos tipos de hidrocarburos en función de la topología de la zeolita utilizada.

#### 4.1.2.2. Síntesis y caracterización de las zeolitas ácidas

Se han elegido tres zeolitas diferentes con aperturas de poro que varían desde  $\sim 3.5$  a  $\sim 6.5$  Å, como son las zeolitas chabazita (CHA,  $\sim 3.5$  Å), ZSM-5 (MFI,  $\sim 5.5$  Å) y beta (BEA,  $\sim 6.5$  Å). Más allá de sus diferentes tamaños de poro, los tres materiales tienen estructuras cristalinas con accesibilidad tridimensional a los poros y grandes volúmenes de microporo, parámetros que serán determinantes en el conjunto de reacciones consecutivas en las que intervienen los productos FT.

Además de tener diferentes estructuras y tamaños de poro, las zeolitas seleccionadas pueden prepararse con composiciones químicas (relaciones Si/Al) similares y tamaños de cristal controlados, facilitando así la comparación entre ellas. Teniendo en cuenta que la acidez Brønsted de las zeolitas podría ser un factor crítico para las reacciones consecutivas tras la reacción de FT, tales como oligomerización, craqueo o isomerización, entre otras, el primer conjunto de zeolitas de referencia presenta relaciones molares de Si/Al análogas ( $\text{Si/Al} \sim 10$ ). Las zeolitas seleccionadas corresponden a beta, ZSM-5 y chabazita, denominadas BEA(10), MFI(10) y CHA(10), respectivamente.

Los patrones de DRX de las zeolitas seleccionadas muestran los difractogramas característicos de BEA, MFI y CHA, sin observarse la presencia de fases adicionales como impurezas (ver BEA(10), MFI(10) y CHA(10) en la Figura 4.3).

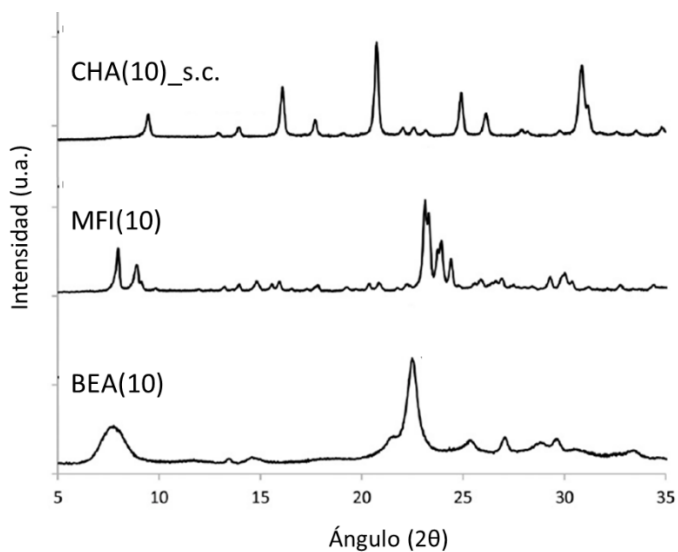


Figura 4.3. Patrones de DRX de las zeolitas tipo CHA, MFI y BEA de referencia (s.c. significa "sin calcinar")

Los análisis químicos revelan relaciones molares Si/Al similares en los tres materiales ( $\sim 9-11$ , ver Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Análisis químico de las zeolitas tipo CHA, MFI y BEA de referencia.

Muestra	Topología de poro	Si/Al
BEA(10)	12x12x12	9
MFI(10)	10x10x10	11.5
CHA(10)	8x8x8	9.3

El tamaño de cristal se ha estimado mediante microscopía FESEM. Según las imágenes mostradas en la Figura 4.4, MFI(10) y CHA(10) presentan partículas análogas con tamaños promedio de ~200-300 nm, mientras que BEA(10) presenta partículas más pequeñas formadas por aglomerados de cristales primarios de ~30-40 nm (ver Figura 4.4).

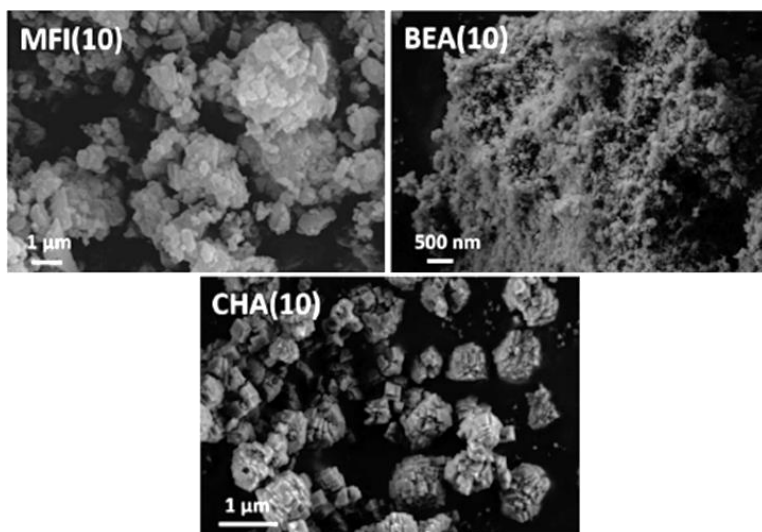


Figura 4.4. Imágenes FESEM de las zeolitas tipo CHA, MFI y BEA de referencia

Los experimentos de adsorción de N<sub>2</sub> indican que los volúmenes de microporo medidos para estos tres materiales son comparables a los descritos en la bibliografía, de ~0.17 cm<sup>3</sup>/g para BEA(10) y MFI(10), y ~0.28 cm<sup>3</sup>/g para CHA(10) (ver Tabla 4.2). Como podría esperarse, BEA(10) presenta una superficie externa considerablemente mayor (~190 m<sup>2</sup>/g, ver

Tabla 4.2) que MFI(10) y CHA(10) ( $\sim 20\text{-}40\text{ m}^2/\text{g}$ , ver Tabla 4.2), como resultado de su menor tamaño de cristal.

Tabla 4.2. Análisis textural de las muestras de referencia

Muestra	Superficie BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Área microporo ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Superficie externa ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen microporo ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
BEA(10)	545	353	192	0.17
MFI(10)	370	347	23	0.17
CHA(10)	628	587	40	0.28

Las diferentes zeolitas se han caracterizado por RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  para evaluar la coordinación del aluminio. Como se muestra en la Figura 4.5, la mayoría de las especies de aluminio permanecen en coordinación tetraédrica, tal y como revela la mayor intensidad de la banda centrada en 50-55 ppm (ver Figura 4.5). La presencia de una banda más pequeña a 0 ppm indica la formación de pequeñas cantidades de Al coordinado octaédricamente en posiciones extra-red en el caso de la zeolita CHA y la zeolita BEA ( $\sim 8$  y 15%, respectivamente), valores comparables a los descritos en la bibliografía para estos materiales.<sup>11,18-20</sup>

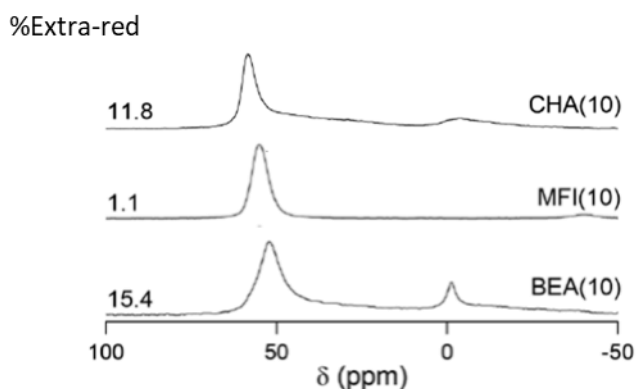


Figura 4.5. Espectros de RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas de referencia tipo CHA, MFI y BEA

La acidez de los materiales MFI(10) y BEA(10) se ha estudiado mediante espectroscopía infrarroja (IR) combinada con la adsorción de una molécula sonda, piridina, y cuantificando la cantidad de piridina retenida en los centros ácidos tras someter la zeolita a temperaturas crecientes (250 y 350°C). La cantidad de centros ácidos de Brønsted y Lewis puede determinarse a partir de la intensidad de las bandas de IR centradas en 1545 y 1455  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (ver la Tabla 4.3).

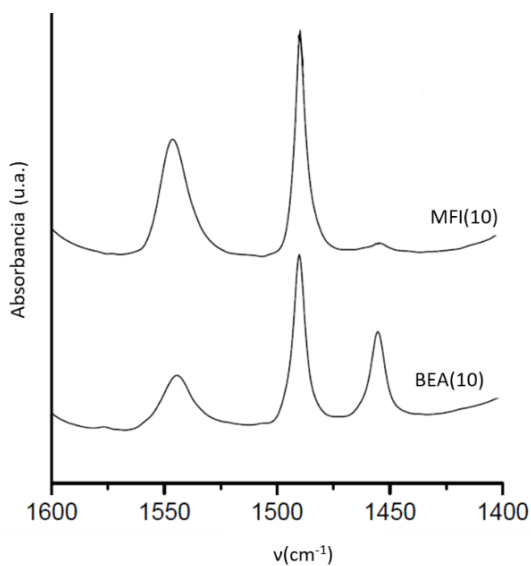


Figura 4.6. Espectros FT-IR de las zeolitas de referencia tipo MFI y BEA, medidas tras adsorción de piridina y posterior desorción a 250°C

En concordancia con los resultados de los espectros de RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$ , la cantidad de centros ácidos Lewis, asociados a especies de aluminio extra-red, es significativamente mayor para la muestra con estructura BEA que para la zeolita MFI (ver Figura 4.6 y Tabla 4.3).



Tabla 4.3. Propiedades ácidas (u.a.) de las zeolitas de referencia tipo BEA y MFI, medidas a partir de los espectros FT-IR tras adsorción/desorción de piridina (temperaturas de desorción = 250, 350°C)

Muestra	Centros ácidos tipo Brønsted		Centros ácidos tipo Lewis	
	T=250°C	T=350°C	T=250°C	T=350°C
<b>BEA(10)</b>	177	100	140	130
<b>MFI(10)</b>	411	243	37	37

En el caso de la zeolita tipo CHA, la presencia de poros pequeños impide, en gran medida, la accesibilidad de la piridina a las cavidades CHA y, en consecuencia, la acidez se ha evaluado mediante temperatura programada de desorción de amoníaco (NH<sub>3</sub>-TPD, ver Figura 4.7). El perfil de NH<sub>3</sub>-TPD muestra la presencia de dos picos de desorción, uno de baja temperatura asociado en la bibliografía a las interacciones débiles de NH<sub>3</sub> fisisorbido y otro pico de alta temperatura asignado a la formación de especies NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en los centros ácidos fuertes, mayoritariamente centros Brønsted.<sup>21</sup>

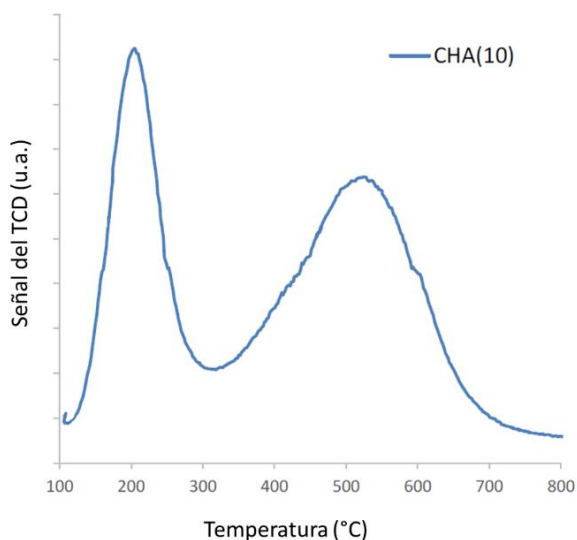


Figura 4.7. Espectro de NH<sub>3</sub>-TPD de la zeolita CHA(10)

Para estudiar el efecto del tamaño de cristal en la distribución de productos en la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  se han preparado las zeolitas homólogas en escala nanométrica y con una cantidad de aluminio similar a las zeolitas previas, excepto en el caso de la ZSM-5 nanocrystalina. Este material se ha preparado con una relación Si/Al mayor ( $\text{Si/Al} \sim 30$ ) debido a la limitación del método de síntesis para reducir dicha relación Si/Al y, por consiguiente, se ha preparado también la ZSM-5 microscópica con la relación  $\text{Si/Al} \sim 30$  a efectos comparativos (ver procedimiento experimental en el capítulo 3 de la presente tesis doctoral). Los sólidos muestran los patrones de DRX característicos de CHA (ver n-CHA(10)\_s.c. y CHA(10)\_s.c. en la Figura 4.8), de MFI (ver n-MFI(30)\_s.c. y MFI(30)\_s.c. y MFI(10)\_s.c. en la Figura 4.8) y BEA (ver BEA(10) y n-BEA(10) en la Figura 4.8).

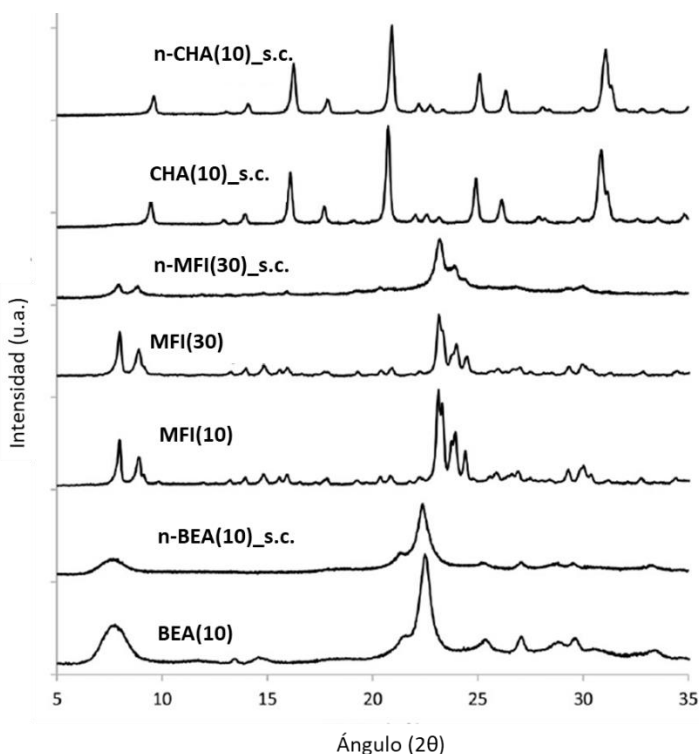


Figura 4.8. Patrones de DRX de las zeolitas nanocrystalinas sintetizadas junto a las zeolitas de referencia descritas previamente (s.c. significa "sin calcinar")

Las distintas muestras se han caracterizado por ICP para conocer su composición química. La relación molar Si/Al de los materiales tipo BEA(10) y n-BEA(10) es  $\sim 9$  y  $\sim 14$ , respectivamente, para los materiales tipo MFI(10), MFI(30) y n-MFI(30) es de  $\sim 12$ ,  $\sim 30$  y  $\sim 35$ , respectivamente y, finalmente, los materiales tipo CHA, CHA(10) y n-CHA(10) presentan unas relaciones de Si/Al de  $\sim 9$  y  $\sim 13$ , respectivamente (ver Tabla 4.4).

Tabla 4.4. Análisis químico de las zeolitas sintetizadas

Muestra	Topología de poro	Si/Al	Tamaño cristal (nm)
<b>BEA(10)</b>	12x12x12	9	30-40
<b>n-BEA(10)</b>	12x12x12	14.4	10-15
<b>MFI(10)</b>	10x10x10	11.5	200
<b>MFI(30)</b>	10x10x10	30.9	200-300
<b>n-MFI(30)</b>	10x10x10	34.8	10-15
<b>CHA(10)</b>	8x8x8	9.3	200-300
<b>n-CHA(10)</b>	8x8x8	13.3	50-70

Las imágenes FESEM de las zeolitas sintetizadas indican una formación homogénea de cristales sin observarse la presencia de material amorfo (ver Figura 4.9). Se aprecian diferentes tamaños de cristal para los materiales MFI(30) y n-MFI(30), con tamaños promedios de  $\sim 200$ - $300$  nm y  $\sim 10$ - $15$  nm, respectivamente (ver MFI(30) y n-MFI(30) en la Figura 4.9). El tamaño promedio de los cristales para n-CHA(10) está en el rango de  $\sim 50$ - $70$  nm (ver n-CHA(10) en la Figura 4.9), considerablemente menor que el de las partículas observadas para la zeolita CHA de referencia ( $\sim 200$ - $300$  nm, ver CHA(10) en la Figura 4.9). Por último, el tamaño promedio de los cristales de n-BEA(10) es aproximadamente  $\sim 10$ - $15$  nm, mientras que su homólogo BEA(10) comercial, se encuentra en torno a  $\sim 30$ - $40$  nm (ver n-BEA(10) en la Figura 4.9).

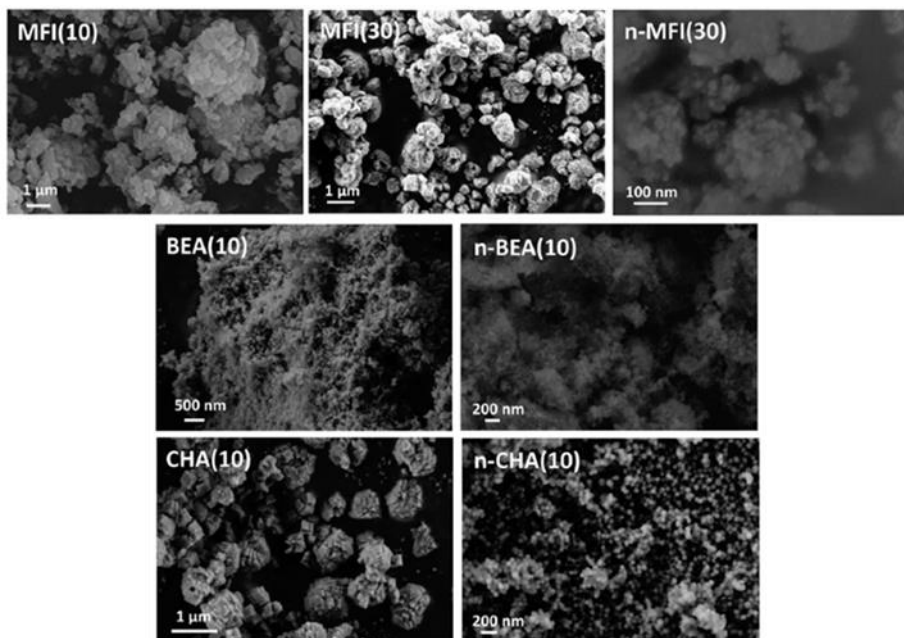


Figura 4.9. Imágenes FESEM de las zeolitas sintetizadas

El hecho que el tamaño de cristal de n-BEA(10) sea menor que el de la zeolita beta comercial (BEA(10)  $\sim$ 35-40 nm), está en concordancia con las diferentes propiedades texturales observadas para ambos materiales, con una superficie externa para la n-BEA(10) de 312 m<sup>2</sup>/g, significativamente mayor que la de la zeolita beta comercial, de 192 m<sup>2</sup>/g (ver Tabla 4.5). Cabe destacar que estas diferencias en el tamaño de los cristales de las zeolitas de tipo beta, aparentemente pequeñas, han demostrado ser cruciales para mejorar el rendimiento a productos de interés en diversos procesos catalíticos, como la oligomerización de olefinas o la alquilación de aromáticos.<sup>22-24</sup> Por otro lado, la zeolita MFI de tamaño nanométrico tiene una superficie externa de  $\sim$ 186 m<sup>2</sup>/g, mucho mayor en comparación a la medida en los materiales MFI de referencia ( $\sim$ 20-40 m<sup>2</sup>/g, ver Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Propiedades texturales de las zeolitas utilizadas en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>.

<b>Muestra</b>	<b>Superficie BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Área microporo (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Superficie externa (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volumen microporo (cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>BEA(10)</b>	545	353	192	0.17
<b>n-BEA(10)</b>	717	405	312	0.18
<b>MFI(10)</b>	370	347	23	0.17
<b>MFI(30)</b>	389	343	46	0.17
<b>n-MFI(30)</b>	480	294	186	0.15
<b>CHA(10)</b>	628	587	40	0.28
<b>n-CHA(10)</b>	636	517	118	0.25

Las diferentes zeolitas también se han caracterizado por RMN de sólidos de <sup>27</sup>Al para evaluar la coordinación del aluminio. Como se muestra en la Figura 4.10, la mayoría de las especies de aluminio permanecen en coordinación tetraédrica, tal y como lo revela la banda más intensa centrada en 50-55 ppm en los espectros de todas las muestras (ver Figura 4.10). No obstante, al igual que en los materiales de referencia BEA(10) y CHA(10), la banda a 0 ppm observada en el caso de las zeolitas CHA y BEA nanocristalinas, evidencia la presencia de una pequeña cantidad de Al en posiciones extra-red en (ver n-BEA(10) y n-CHA(10) en la Figura 4.10). La proporción de Al extra-red en estas muestras es comparable a los valores descritos previamente para CHA y Beta en forma nanocristalina.<sup>23-26</sup>

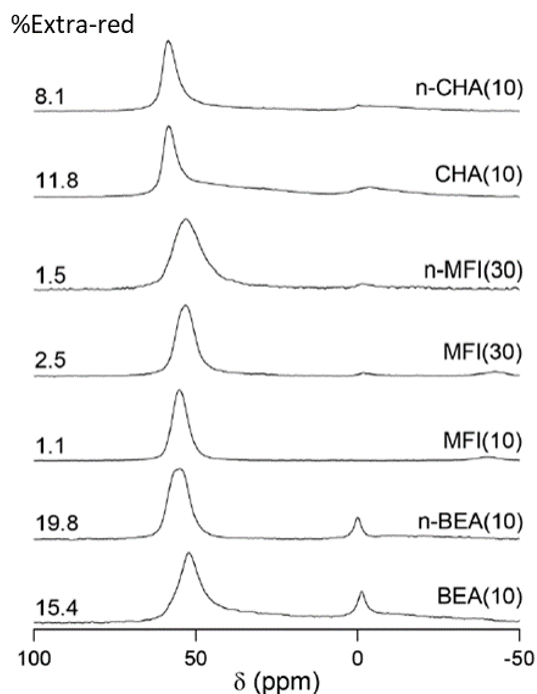


Figura 4.10. Espectros de RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas sintetizadas, tanto nanométricas como de referencia

La acidez de los materiales tipo MFI y BEA en sus formas nanométricas se ha estudiado mediante espectroscopia FT-IR combinada con la adsorción/desorción de piridina (ver Tabla 4.6 y Figura 4.11). La muestra MFI de relación Si/Al de 10 presenta una mayor cantidad de piridina retenida tras los procesos de desorción tanto a 250°C como a 350°C en comparación a la MFI de relación de Si/Al~30 (ver Tabla 4.6), como cabría esperar. Al comparar las dos zeolitas ZSM-5 de mayor relación Si/Al, la cantidad de piridina retenida es ligeramente mayor en la MFI(30) con tamaño de cristal mayor que en la n-MFI(30), principalmente a temperaturas de desorción superiores (p.e. 350°C, ver Tabla 4.6). Este hecho indicaría una cantidad ligeramente superior de sitios Brønsted de acidez media-fuerte en la muestra MFI(30). En cuanto a las dos zeolitas beta, el material n-BEA(10) con cristales más pequeños presenta una mayor acidez total Brønsted, medida como

piridina retenida a 250°C, en comparación a la BEA(10) (ver la Tabla 4.6). Cabe destacar que la cantidad de centros Lewis es significativamente mayor para las muestras BEA que para las MFI (ver Tabla 4.6). Esta observación estaría de acuerdo con la mayor cantidad de Al octaédrico observado en los espectros RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  para los materiales tipo BEA (ver Figura 4.11).

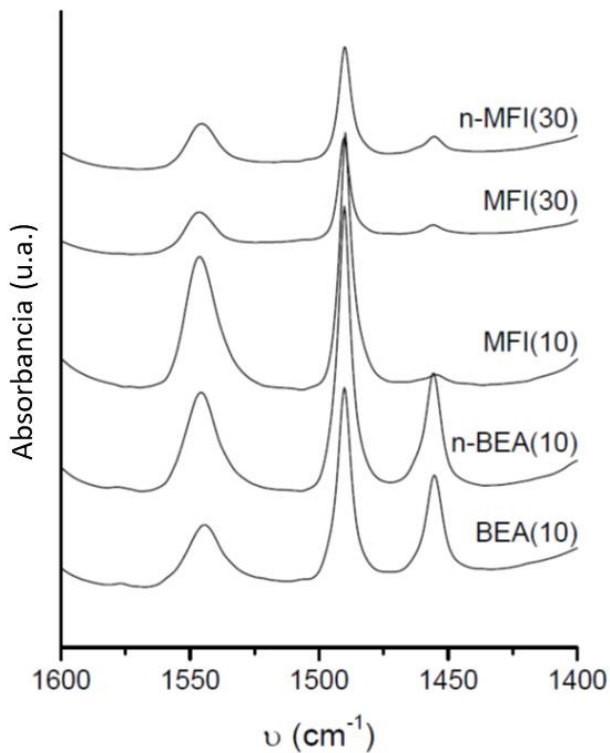


Figura 4.11. Espectros de FT-IR de las zeolitas ácidas BEA(10), n-BEA(10), MFI(10), MFI(30) and n-MFI(30) medidas tras la adsorción de piridina y posterior desorción a 250°C

Tabla 4.6. Propiedades ácidas (u.a.) de las zeolitas tipo BEA y MFI, medidas a partir de los espectros de FT-IR tras adsorción/desorción de piridina (temperaturas de desorción 250 y 350°C)

Muestra	Sitios ácidos tipo Brønsted		Sitios ácidos tipo Lewis	
	T=250°C	T=350°C	T=250°C	T=350°C
<b>BEA(10)</b>	177	100	140	130
<b>n-BEA(10)</b>	280	171	196	173
<b>MFI(10)</b>	411	243	37	37
<b>MFI(30)</b>	127	101	28	28
<b>n-MFI(30)</b>	120	83	37	36

Como se ha mencionado previamente, en el caso de las zeolitas tipo CHA, el acceso a ciertas moléculas sonda al interior de la estructura está limitado por el tamaño de poro y, por tanto, la estimación de acidez se lleva a cabo mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (NH<sub>3</sub>-TPD). Tal y como se observa en la Figura 4.12, aparecen dos bandas bien definidas, la primera asociada a amoníaco fisisorbido, y la segunda a la formación de especies NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en los centros ácidos fuertes, mayoritariamente centros Brønsted. La muestra CHA(10) presenta una mayor cantidad de NH<sub>3</sub> fisisorbido que n-CHA(10) (ver los picos entre 100 y 300 °C en la Figura 4.12), pero la cantidad de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> formada en los centros ácidos fuertes y, por tanto, la densidad de estos centros, es comparable para ambos materiales (ver los picos entre 300 y 600 °C en la Figura 4.12). Los desplazamientos de los picos observados hacia temperaturas más bajas para la muestra n-CHA(10) podrían atribuirse, tentativamente, a la menor longitud de los caminos de difusión del NH<sub>3</sub> desorbido en de los cristales de CHA de tamaño nanométrico. Por otro lado, la disminución del tamaño de los cristales en la muestra n-CHA(10) puede dar lugar a una mayor proporción de centros ácidos externos, que probablemente estén menos confinados y, por tanto, tengan una acidez intrínseca reducida.<sup>27</sup>



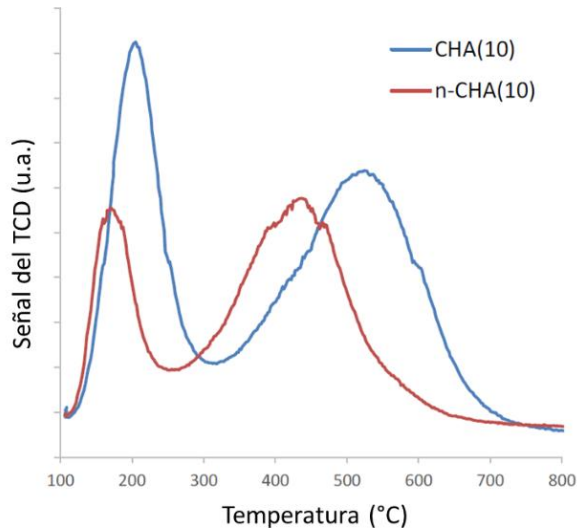


Figura 4.12. Desorción a temperatura programada de amoníaco (NH<sub>3</sub>-TPD) para las muestras CHA(10) y n-CHA(10)

La actividad catalítica de estos materiales se ha evaluado para la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>. El lecho catalítico consta de dos partes diferenciadas, una superior compuesta por óxido de hierro dopado con potasio para facilitar la transformación del CO<sub>2</sub>, y una segunda, situada aguas abajo de la anterior, en la que se encuentra la zeolita ácida, con el fin de controlar la selectividad hacia los productos finales.

### 4.1.3. Resultados de los ensayos catalíticos para la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>

#### 4.1.3.1. Catalizadores bifuncionales para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> basados en K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y zeolitas de referencia (BEA, MFI y CHA)

En este apartado se propone el estudio de la influencia de la estructura zeolítica (BEA, MFI y CHA) en catalizadores bifuncionales para la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, en los que se estas zeolitas se han combinado, dispuestas en un segundo lecho, con óxido de hierro dopado con K (K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

En primer lugar, se evalúa el comportamiento catalítico para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  del  $\text{K}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  en solitario (condiciones de reacción:  $350^\circ\text{C}$ , 25 bar,  $\text{WHSV} = 7 \text{ h}^{-1}$  y una relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de 6). La conversión de  $\text{CO}_2$  obtenida se aproxima al 30% (ver Figura 4.13a), con una selectividad global a  $\text{CO}$  e hidrocarburos de alrededor de 20 y 80 %C, respectivamente (ver Figura 4.13b). Entre las fracciones de hidrocarburos, el 39 y el 61 %C corresponden a gases  $\text{C}_1\text{-C}_4$  y a productos líquidos  $\text{C}_5^+$ , respectivamente (ver Figura 4.14).

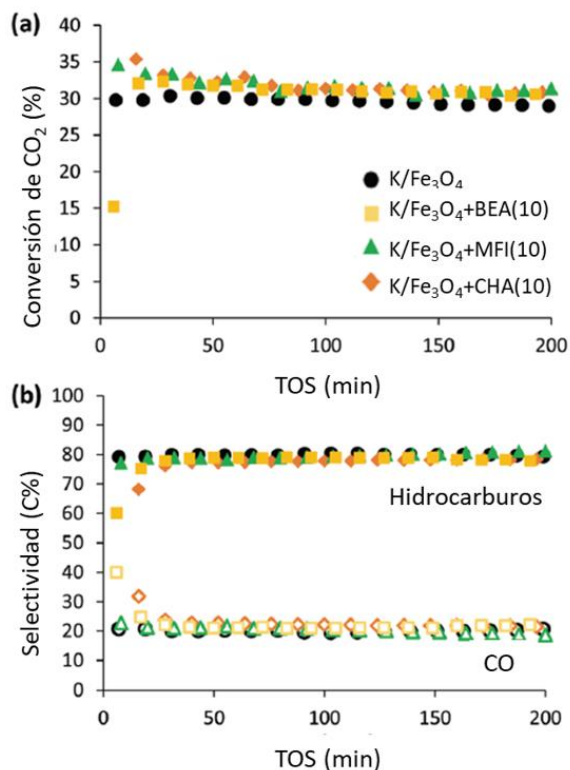


Figura 4.13. (a) Conversión de  $\text{CO}_2$  y (b) selectividad general a  $\text{CO}$  (símbolos abiertos) e hidrocarburos (símbolos sólidos) frente al tiempo de reacción (TOS). Reacciones catalizadas por  $\text{K}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  y la combinación de  $\text{K}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  con  $\text{BEA}(10)$ ,  $\text{MFI}(10)$  y  $\text{CHA}(10)$ . Condiciones de reacción: 0.5 g  $\text{K}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 0.5 g zeolita (si se requiere),  $T = 320^\circ\text{C}$ ,  $P = 25 \text{ bar}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 6 \text{ mol mol}^{-1}$ , caudal total =  $142 \text{ mL min}^{-1}$  ( $100 \text{ H}_2 / 8 \text{ N}_2 / 34 \text{ CO}_2$ ),  $\text{WHSV} = 7 \text{ h}^{-1}$  (referido a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

La combinación del catalizador de FT ( $K/Fe_3O_4$ ) con las zeolitas seleccionadas (proporción en peso de 1:1, dispuestos en una configuración de doble lecho,  $K/Fe_3O_4$ :zeolita, 0.5 g cada una) no afecta a la conversión de  $CO_2$  ni a la selectividad global a CO e hidrocarburos (ver Figura 4.13). De hecho, la activación de  $CO_2$  mediante RWGS y la conversión de CO mediante FT están directamente relacionadas con el catalizador  $K/Fe_3O_4$ , y esto explica el comportamiento similar en los tres sistemas bifuncionales. Sin embargo, la presencia de la zeolita en el segundo lecho afecta a la distribución de los hidrocarburos obtenidos, no sólo en cuanto a su número de carbonos, sino también en lo que respecta al tipo de productos obtenidos. Así, la fracción  $C_5^+$  se reduce para todos los catalizadores bifuncionales en comparación con el catalizador  $K/Fe_3O_4$  en solitario, especialmente en los casos en los que se añade las zeolitas de BEA(10) y CHA(10), debido a un mayor rendimiento hacia gases  $C_1$ - $C_4$  (ver Figura 4.14).

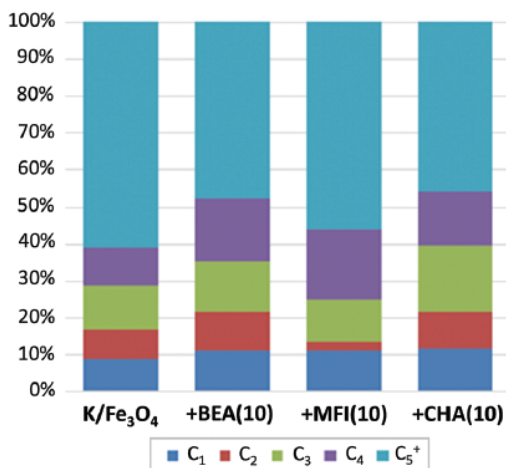


Figura 4.14. Distribución de productos en la fracción de hidrocarburos obtenida con  $K/Fe_3O_4$  y con la combinación de  $K/Fe_3O_4$  con BEA(10), MFI(10) y CHA(10). Condiciones de reacción: 0.5 g  $K/Fe_3O_4$ , 0.5 g zeolita (si se requiere),  $T = 320\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 25\text{ bar}$ ,  $H_2/CO_2 = 6\text{ mol mol}^{-1}$ , caudal total =  $142\text{ mL min}^{-1}$  ( $100\text{ H}_2/8\text{ N}_2/34\text{ CO}_2$ ),  $WHSV = 7\text{ h}^{-1}$  (referido a  $Fe_3O_4$ )

La combinación del catalizador  $K/Fe_3O_4$  con la zeolita BEA(10) aumenta el rendimiento a etileno y propileno en comparación con  $K/Fe_3O_4$  en solitario (ver Figura 4.14, Figura 4.15 y Tabla 4.7), pero también aumenta

los productos C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> (ver Figura 4.15 y Tabla 4.7). Cabe destacar que la cantidad de isobutano e isopentano es significativamente mayor cuando se utiliza el tándem K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+BEA(10) (ver Tabla 4.7). Estos productos se forman mediante reacciones de craqueo por el mecanismo de β-escisión. Las dimensiones de los canales de la estructura BEA, de poro grande, permiten el acceso de una amplia gama de productos de FT a los centros ácidos Brønsted situados en los microporos, donde la reacción que ocurre principalmente es la de craqueo. Por otro lado, un examen más detallado de la evolución con el tiempo de reacción (TOS, time of stream), evidencia un periodo de inducción a tiempos cortos para las fracciones C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> en relación a la producción de olefinas ligeras, durante el cual la fracción C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, inicialmente rica en parafinas, progresa hacia una mezcla formada principalmente por olefinas (ver la Figura 4.15). Teniendo en cuenta el alto contenido en Al de esta zeolita beta, con una relación molar Si/Al de 10, las bajas relaciones olefina/parafina (O/P) a tiempos de reacción (TOS) cortos pueden explicarse por una elevada capacidad de transferencia de hidrógeno. Las olefinas presentes en el medio de reacción pueden oligomerizar, ciclar y deshidrogenar dando lugar a la formación de aromáticos y/o coque. Estas reacciones de aromatización generalmente implican la transferencia de hidrógeno de naftenos a olefinas, proceso que explicaría la mayor selectividad hacia los alcanos ligeros a TOS cortos (ver Figura 4.15). No obstante, trabajos recientes sugieren que no se puede descartar la hidrogenación directa de algunas olefinas en las condiciones de presión de H<sub>2</sub> empleadas.<sup>28</sup> En cualquier caso, después de la primera hora de reacción, la composición de la mezcla obtenida con el catalizador bifuncional K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+BEA(10) se estabiliza a relaciones O/P altas, cercanas a las obtenidas con el catalizador K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en solitario, probablemente debido a la desactivación parcial de la zeolita.

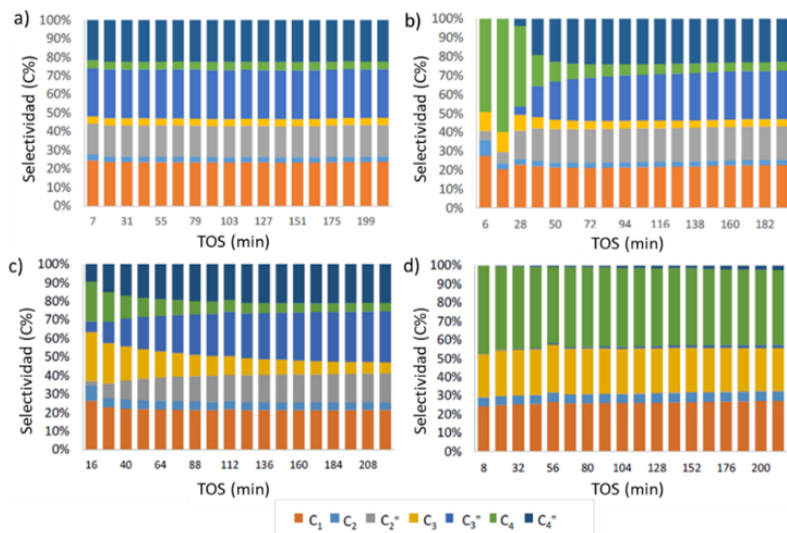


Figura 4.15. Evolución de las selectividades  $C_1$ - $C_4$  con TOS obtenidos con  $K/Fe_3O_4$  (a), con la combinación de  $K/Fe_3O_4$  con BEA(10) (b)  $K/Fe_3O_4$  con CHA(10) (c) y  $K/Fe_3O_4$  con MFI(10) (d). Condiciones de reacción: 0.5 g  $K/Fe_3O_4$ , 0.5 g zeolita (si se requiere),  $T = 320\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 25\text{ bar}$ ,  $H_2/CO_2 = 6\text{ mol/mol}$ , caudal total =  $142\text{ mL/min}$  ( $100\text{ H}_2/8\text{ N}_2/34\text{ CO}_2$ ),  $WHSV = 7\text{ h}^{-1}$  (referido a  $Fe_3O_4$ )

Tabla 4.7. Distribución de productos obtenidos en condiciones de estado estacionario utilizando como catalizadores  $K/Fe_3O_4$  y la combinación de  $K/Fe_3O_4$  con las zeolitas ácidas beta, ZSM-5 y chabacita. Condiciones de reacción: 0.5 g  $K/Fe_3O_4$ , 0.5 g zeolita (si se requiere),  $T = 320\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 25\text{ bar}$ ,  $H_2/CO_2 = 6\text{ mol mol}^{-1}$ , caudal total =  $142\text{ mL min}^{-1}$  ( $100\text{ H}_2/8\text{ N}_2/34\text{ CO}_2$ ),  $WHSV = 7\text{ h}^{-1}$  (referido a  $Fe_3O_4$ )

	$K/Fe_3O_4$	+BEA(10)	+n-BEA(10)	+MFI(10)	+MFI(30)	+n-MFI(30)	+CHA(10)	+n-CHA(10)
Metano	9.2	11.5	12.1	11.5	8.6	10.0	11.9	11.7
Etano	1.1	1.5	1.6	2.2	1.3	1.4	2.5	1.7
Etileno	6.5	8.7	8.8	0.1	0.3	1.3	7.2	3.2
Propano	1.5	2.6	3.2	10.6	5.4	4.5	6.1	7.4
Propileno	10.2	10.8	9.8	0.4	0.6	1.5	12.1	13.5
iso-Butano	0.2	4.3	7.7	11.9	8.7	10.2	0.7	1.0
n-Butano	1.5	2.3	2.7	6.7	4.7	4.1	3.4	3.9
t-2-Buteno	0.1	4.2	3.7	0.2	0.2	0.7	4.0	4.5
1-Buteno	7.8	1.6	1.5	0.0	0.1	0.3	2.0	1.8
iso-Buteno	0.6	2.0	2.6	0.3	0.4	1.4	1.6	3.0
c-2-Buteno	0.2	2.7	2.5	0.1	0.1	0.4	2.9	3.0
iso-Pentano	0.4	3.5	5.4	9.7	8.4	8.4	0.9	1.1
n-Pentano	1.3	1.8	1.9	3.0	3.1	2.8	1.7	1.7
Pentenos	7.8	7.8	7.5	0.0	0.3	1.9	8.7	9.7
$C_6^+$	51.5	34.6	29.1	43.2	57.7	51.2	34.3	32.8

La combinación del catalizador  $K/Fe_3O_4$  con la zeolita de poro pequeño, CHA(10), permite aumentar principalmente la fracción  $C_3$  (ver la Figura 4.14). En este caso, el sistema de poros con anillos de 8 miembros permite la conversión de los productos de FT  $C_5$  y  $C_6$ , pero los hidrocarburos más grandes se convierten principalmente en la superficie externa o en las bocas de los poros de la zeolita debido al impedimento estérico y a los problemas de difusión.<sup>29,30</sup> El alto contenido de Al de esta zeolita da lugar a la formación de etano y propano durante las etapas iniciales de la reacción (ver la Figura 4.15), debido a las reacciones de transferencia de hidrógeno, que se ven especialmente favorecidas en el interior de las cavidades de la estructura CHA. No se observan hidrocarburos aromáticos en este caso ya que, debido a la pequeña dimensión de los canales de poro pequeño, los aromáticos que puedan formarse dentro de las cavidades CHA no podrán difundir hacia el exterior de las mismas.

La distribución de productos obtenida con el catalizador tándem  $K/Fe_3O_4 + MFI(10)$  es completamente diferente a la obtenida en los dos casos descritos anteriormente. Lo primero que hay que destacar es que la fracción  $C_5^+$  sólo se reduce ligeramente en comparación a la obtenida con el catalizador de FT en solitario. En cuanto a la fracción de gases, la selectividad a  $C_2$  es significativamente menor y los hidrocarburos  $C_4$  se forman en mayor proporción (ver Figura 4.14). Además, la olefinicidad en las fracciones  $C_2$  a  $C_4$  es muy baja (ver Figura 4.15), y se obtienen principalmente parafinas. Esto está de acuerdo con la composición de la fracción  $C_5^+$ , formada principalmente por los hidrocarburos aromáticos benceno, tolueno y xilenos (fracción BTX) (ver Tabla 4.8). De hecho, se ha propuesto la transformación de productos de FT en el interior de la estructura de poro medio de la zeolita MFI mediante reacciones de ciclación-aromatización como el mecanismo de reacción más plausible, responsable del aumento de la selectividad hacia productos aromáticos.<sup>14,31</sup>

Tabla 4.8. Selectividad media de productos aromáticos obtenida utilizando como catalizadores bifuncionales la mezcla de K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con el catalizador MFI en condiciones de estado estacionario. Condiciones de reacción: 0.5 g K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 0.5 g zeolita, T=320°C, P=25 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 6 mol/mol, flujo total = 142 mL/min (100 H<sub>2</sub>/8 N<sub>2</sub>/ 34 CO<sub>2</sub>), WHSV=7 h<sup>-1</sup> (referido a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

	<b>MFI(10)</b>
<b>BTX</b>	96.5
<b>AC<sub>9</sub></b>	2.3
<b>AC<sub>10</sub></b>	1.0
<b>AC<sub>11</sub><sup>+</sup></b>	0.2

Estos resultados preliminares obtenidos gracias a la combinación de diferentes estructuras zeolíticas con un catalizador de FT basado en hierro muestran, sin duda, la importancia de la topología a la hora de guiar la selectividad hacia diferentes productos de interés partiendo de CO<sub>2</sub> como fuente de carbono. Controlar el complejo conjunto de reacciones secundarias que se producen en el interior de los diferentes sistemas de poros de las zeolitas es clave para maximizar la selectividad hacia los productos deseados. En este sentido, la reducción del tamaño de los cristales de estas zeolitas podría mejorar la accesibilidad de los productos de FT a la estructura interna de los cristales, pero también podría aumentar las reacciones secundarias en la superficie externa de dichos cristales o en las bocas de los poros. Teniendo esto en cuenta, en el siguiente apartado se propone la evaluación catalítica de las zeolitas seleccionadas, pero en su forma nanocristalina en combinación con K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

#### **4.1.3.2. Catalizadores bifuncionales basados en K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y zeolitas nanocristalinas**

La zeolita MFI(10) se ha mostrado como un componente muy eficiente en el catalizador de lecho dual para guiar la transformación de los productos de FT procedentes del lecho de K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hacia moléculas aromáticas BTX. Sin embargo, si se analiza la distribución de productos en los gases, se observa que dicha ZSM-5 con una relación Si/Al=10 tiene una pobre

capacidad para la formación de olefinas ligeras (ver Figura 4.15), debido principalmente a su elevada densidad de centros ácidos de Brønsted que favorece las reacciones bimoleculares de transferencia de hidrógeno. Un estudio reciente muestra que es posible convertir el gas de síntesis en hidrocarburos con una alta selectividad hacia productos aromáticos y una formación limitada de alcanos ligeros en presencia de un catalizador FT + HZSM-5 en tándem.<sup>32</sup> Esto se consigue controlando la cantidad de zeolita aguas abajo del catalizador FT, de manera que las olefinas FT se aromatzan por un mecanismo de deshidroaromatización directa y no mediante la vía de transferencia de hidrógeno. Extrapolando esto a nuestro sistema catalítico, un menor contenido de Al (por ejemplo. Si/Al~30) y, por tanto, una menor cantidad de centros ácidos Brønsted en nuestra zeolita MFI, podría reducir su capacidad de transferencia de hidrógeno, mejorando la selectividad hacia los alquenos ligeros.

Además, la reducción del tamaño de los cristales de la zeolita a la escala nanométrica también favorecería la difusión de los productos primarios sin que se viesan implicados en reacciones secundarias no deseadas, pudiendo dar lugar a una mayor olefinicidad en la fracción de gases C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Puesto que la MFI nanocristalina tiene una relación Si/Al de ~30, superior a la de referencia estudiada en el apartado anterior, de relación Si/Al=10, se ha incluido en el estudio catalítico un catalizador tipo tándem que combina el catalizador de FT con una zeolita MFI con cristales de tamaño micrométrico y una relación Si/Al similar (~30). De esta manera se podrá evaluar, de forma independiente, la influencia de la composición de la zeolita y de su tamaño del cristal.

El aumento de la relación Si/Al de 10 a 30 en el componente MFI utilizado en los catalizadores bifuncionales conduce a una importante disminución de la cantidad total de centros ácidos Brønsted (ver la Tabla 4.6).



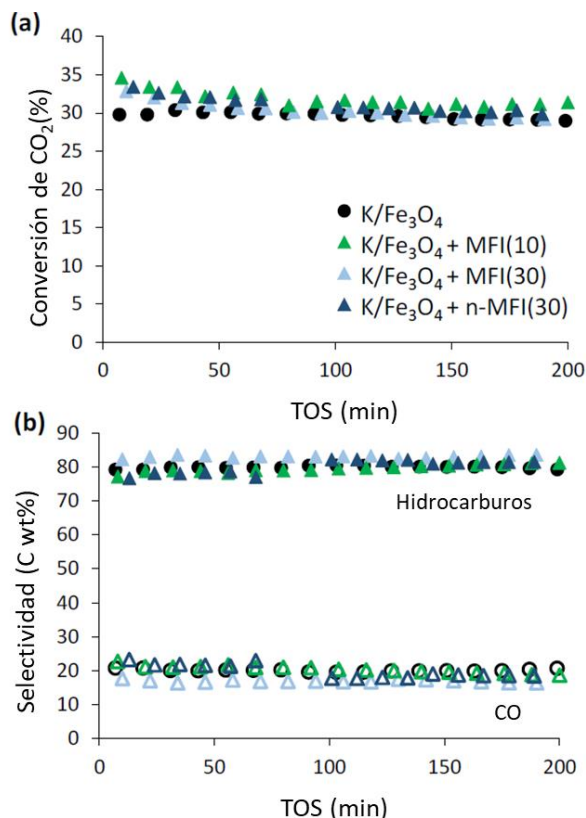


Figura 4.16. (a) Conversión de CO<sub>2</sub> y (b) selectividad general a productos, como CO (símbolos abiertos) e hidrocarburos (símbolos sólidos) frente al tiempo de reacción (TOS). Reacciones catalizadas por K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y combinación de K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con MFI(10), MFI(30) y n-MFI(30). Condiciones de reacción: 0.5 g K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 0.5 g zeolita (si se requiere), T=320°C, P=25 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 6 mol/mol, flujo total = 142 mL/min (100 H<sub>2</sub>/8 N<sub>2</sub> / 34 CO<sub>2</sub>), WHSV=7 h<sup>-1</sup> (referido a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

Aunque esto, como cabría esperar, no afecta a la selectividad global a CO e hidrocarburos (ver “K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+MFI(10)” y “K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+MFI(30)” en la Figura 4.16), la reducción de centros ácidos Brønsted conduce a una menor actividad de craqueo y, en consecuencia, a una menor producción de hidrocarburos ligeros C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y a un aumento en la selectividad a hidrocarburos C<sub>5</sub><sup>+</sup> (ver Figura 4.17). Aun así, al analizar la composición de los productos condensados, más del 90% son hidrocarburos aromáticos (ver Tabla 4.9) y la selectividad a productos aromáticos dentro de la fracción de hidrocarburos es del 45%, similar a la obtenida con MFI(10) (~43%). La principal diferencia

del catalizador con la zeolita MFI(30) con respecto al que contiene la MFI(10) es que se forma un amplio espectro de productos aromáticos, que incluye alquil aromáticos  $C_9$  y  $C_{10}^+$  (ver Tabla 4.9). Así, la fracción de BTX en aromáticos obtenida con MFI(10) y MFI(30) disminuye del 96 al 85% (ver la Tabla 4.9), debido a la menor capacidad de craqueo y dealquilación de la ZSM-5 de mayor relación Si/Al. En cuanto a la fracción gas, los rendimientos a etano, propano y butanos se reducen al disminuir el contenido de Al de la ZSM-5 (ver Figura 4.18), y aunque se observa un ligero aumento en las relaciones olefina/parafina en las fracciones  $C_2$ - $C_3$ , las diferencias no son significativas (ver Figura 4.17).

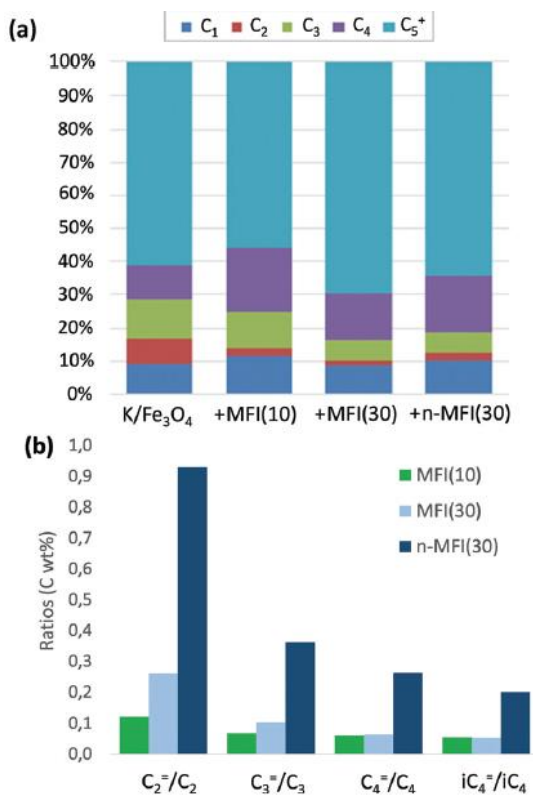


Figura 4.17. Distribución general de productos dentro de la fracción de hidrocarburos (a) y relaciones olefina/parafina en  $C_2$ - $C_4$  (b) obtenidos con  $K/Fe_3O_4$  y la combinación de  $K/Fe_3O_4$  con MFI(10), MFI(30) y n-MFI(30). Condiciones de reacción: 0.5 g  $K/Fe_3O_4$ , 0.5 g zeolita (si se requiere),  $T = 320$  °C,  $P = 25$  bar,  $H_2/CO_2 = 6$  mol mol<sup>-1</sup>, caudal total = 142 mL min<sup>-1</sup> (100  $H_2$  /8  $N_2$ /34  $CO_2$ ), WHSV = 7 h<sup>-1</sup> (referido a  $Fe_3O_4$ )

Tabla 4.9. Selectividad media a productos aromáticos dentro de la fracción de productos condensados obtenida utilizando como catalizadores bifuncionales la mezcla de  $K/Fe_3O_4$  con los diferentes catalizadores MFI en condiciones de estado estacionario. Condiciones de reacción: 0.5 g  $K/Fe_3O_4$ , 0.5 g zeolita,  $T=320^\circ C$ ,  $P=25$  bar,  $H_2/CO_2 = 6$  mol/mol, flujo total = 142 mL/min (100  $H_2/8 N_2/ 34 CO_2$ ),  $WHSV=7 h^{-1}$  (referido a  $Fe_3O_4$ )

	MFI(10)	MFI(30)	n-MFI(30)
<b>BTX</b>	96.5	84.5	76.1
<b>AC<sub>9</sub></b>	2.3	10.3	12.5
<b>AC<sub>10</sub></b>	1.0	4.2	8.5
<b>AC<sub>11</sub><sup>+</sup></b>	0.2	1.0	2.9

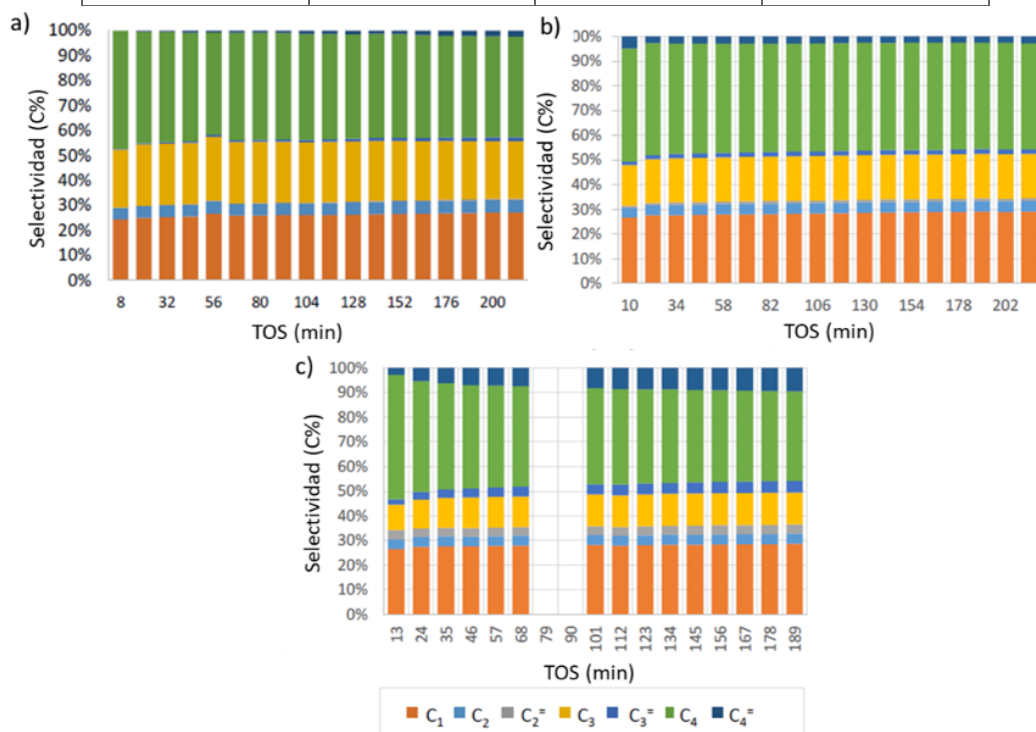


Figura 4.18. Evolución de las selectividades en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> con TOS utilizando como catalizadores bifuncionales de  $K/Fe_3O_4$  con MFI(10) (a)  $K/Fe_3O_4$  con MFI(30) (b) y  $K/Fe_3O_4$  con n-MFI(30) (c). Condiciones de reacción: 0.5 g  $K/Fe_3O_4$ , 0.5 g zeolita (si se requiere),  $T = 320^\circ C$ ,  $P = 25$  bar,  $H_2/CO_2 = 6$  mol mol<sup>-1</sup>, caudal total = 142 mL min<sup>-1</sup> (100  $H_2/8 N_2/34 CO_2$ ),  $WHSV = 7 h^{-1}$  (referido a  $Fe_3O_4$ )

Al combinar  $K/Fe_3O_4$  con la zeolita n-MFI(30) nanocrystalina, se observa una reducción de la fracción C<sub>5</sub><sup>+</sup> en comparación con la obtenida con

la ZSM-5 de tamaño micrométrico de relación Si/Al similar (ver Figura 4.17), y una mayor selectividad a  $C_2$  y  $C_4$  (ver Figura 4.18). La mayor superficie externa de la nanozeolita y la menor longitud de los caminos difusionales pueden facilitar el acceso y la conversión de los hidrocarburos de cadena larga formados anteriormente con el catalizador  $K/Fe_3O_4$ . El contenido a aromáticos dentro de la fracción condensada sigue siendo cercano al 90%, y la selectividad global a aromáticos con respecto a los hidrocarburos es del 41%, en el mismo rango que los obtenidos con las zeolitas MFI(10) y MFI(30) micrométricas, del 43 y el 45%, respectivamente. La mayor superficie externa desplaza la distribución de productos aromáticos hacia mayores proporciones de aromáticos más pesados  $C_9^+$ , pero la selectividad a productos BTX, sigue siendo alta (76.1%, ver Tabla 4.9). Cabe destacar que los aromáticos pesados pueden transformarse fácilmente en fracción BTX mediante procesos de transalquilación.<sup>33,34</sup> Además, como se podría esperar, la selectividad a olefinas ligeras ha aumentado al combinar el catalizador de FT con la zeolita n-MFI(30) (ver Figura 4.17 y Figura 4.18). Así pues, la incorporación del material MFI en su forma nanométrica en el sistema catalítico bifuncional con  $K/Fe_3O_4$  no sólo mantiene una alta selectividad hacia los productos aromáticos, sino que también permite un aumento de la selectividad global hacia olefinas ligeras en comparación con las zeolitas MFI convencionales con tamaños de cristal más grandes.

Se ha demostrado que la reducción del tamaño del cristal de la zeolita ZSM-5 y el aumento de la accesibilidad a los centros activos, cerca de la superficie externa y/o en las bocas de los poros, favorecen las reacciones de craqueo/oligomerización de las  $\alpha$ -olefinas lineales de cadena larga obtenidas sobre los catalizadores FT, y podría esperarse una tendencia similar para las otras dos estructuras zeolíticas propuestas en este trabajo, BEA y CHA. Para ello, se han sintetizado las zeolitas BEA y CHA nanométricas con tamaño promedio de partícula en torno a 10-15 y 50-70 nm, respectivamente, con un contenido similar de aluminio (ver metodología de

síntesis en el capítulo 3 y las propiedades fisicoquímicas de n-BEA(10) y n-CHA(10) en las Tabla 4.4 y Tabla 4.5).<sup>23-25</sup>

Cuando se combinan estos dos materiales de tamaño nanométrico con el óxido de hierro dopado con K, la selectividad global a CO y a los hidrocarburos se mantiene prácticamente inalterada en comparación a la obtenida con las correspondientes zeolitas de referencia de tamaño micrométrico (ver Figura 4.19 y Figura 4.20).

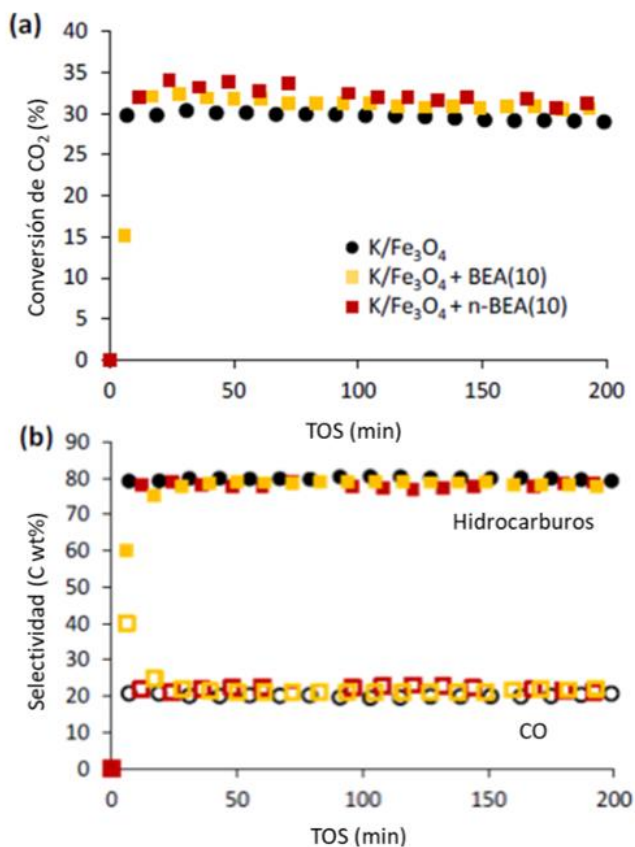


Figura 4.19. (a) Conversión de CO<sub>2</sub> y (b) selectividad general de productos, como CO (símbolos abiertos) e hidrocarburos (símbolos sólidos) frente al tiempo de reacción (TOS). Reacciones catalizadas por K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y combinación de K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con BEA(10), y n-BEA(10). Condiciones de reacción: 0.5 g K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 0.5 g zeolita (si se requiere), T=320°C, P=25 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 6 mol/mol, flujo total = 142 mL/min (100 H<sub>2</sub>/8 N<sub>2</sub>/34 CO<sub>2</sub>), WHSV=7 h<sup>-1</sup> (referido a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

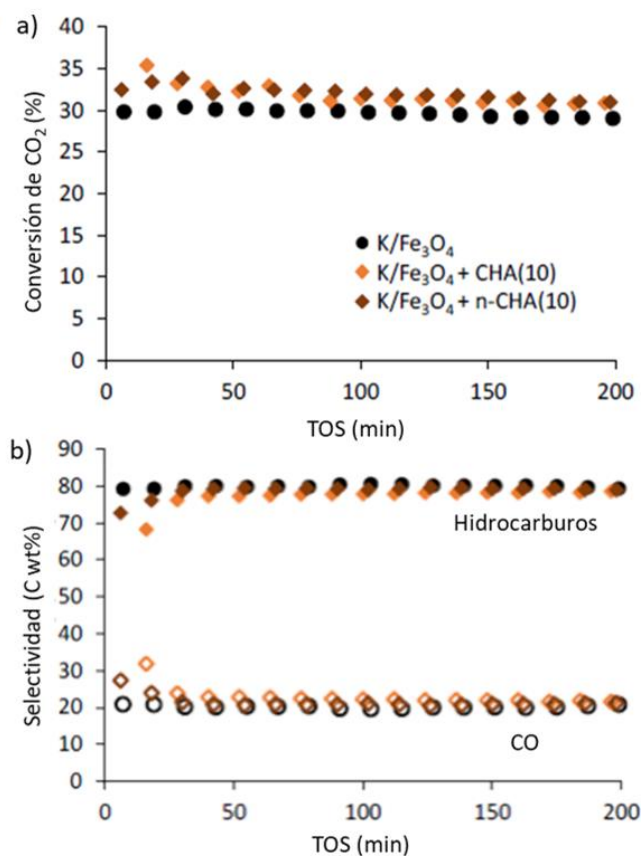


Figura 4.20. (a) Conversión de CO<sub>2</sub> y (b) selectividad general a productos, como CO (símbolos abiertos) e hidrocarburos (símbolos sólidos) frente al tiempo de reacción (TOS). Reacciones catalizadas por K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y combinación de K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con CHA(10), y n-CHA(10). Condiciones de reacción: 0.5 g K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 0.5 g zeolita (si se requiere), T=320°C, P=25 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 6 mol/mol, flujo total = 142 mL/min (100 H<sub>2</sub>/8 N<sub>2</sub>/34 CO<sub>2</sub>), WHSV=7 h<sup>-1</sup> (referido a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

Sin embargo, la reducción del tamaño de cristal en el rango nanométrico tiene un claro efecto en la distribución de los productos dentro de la fracción de hidrocarburos. En el caso de las zeolita beta de poro grande, la n-BEA(10) favorece la conversión de los productos de FT, como lo demuestra la disminución de la fracción C<sub>5</sub><sup>+</sup> (ver Figura 4.21) y la mayor formación de hidrocarburos C<sub>4</sub> en comparación con la BEA(10) comercial de tamaño más grande. Esto podría deberse a una menor extensión de las reacciones de oligomerización de los productos C<sub>4</sub>, explicada por el menor

tiempo de residencia de estos productos de craqueo en el interior de los poros de los nanocrisales de beta, más cortos, a pesar de la mayor cantidad de centros ácidos de Brønsted totales de la n-BEA(10). En cuanto a la selectividad dentro de los gases, aunque los valores finales obtenidos después de 2 horas de reacción para ambas zeolitas beta son comparables, muestran diferentes perfiles  $C_1$ - $C_4$  a tiempos más cortos, particularmente para las olefinas ligeras. De hecho, la n-BEA(10) requiere un TOS más largo para alcanzar la misma distribución en estado estacionario que la obtenida con la BEA(10) comercial (ver Figura 4.22). Como se ha observado previamente para otros procesos químicos,<sup>22,24</sup> las menores dimensiones de los cristales retrasan la desactivación parcial de las nanozeolitas, facilitando además la disponibilidad de una mayor cantidad de sitios ácidos durante más tiempo, favoreciendo a las reacciones de transferencia de hidrógeno.

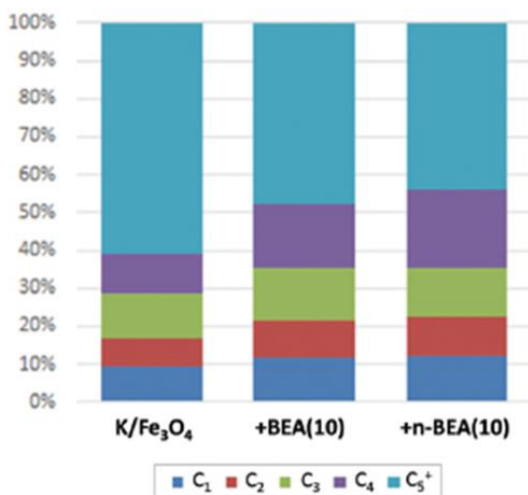


Figura 4.21. Distribución global del producto dentro de la fracción de hidrocarburos obtenida con catalizador  $K/Fe_3O_4$  y la combinación de  $K/Fe_3O_4$  con BEA(10) y n-BEA(10). Condiciones de reacción: 0.5 g  $K/Fe_3O_4$ , 0.5 g zeolita,  $T = 320\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 25\text{ bar}$ ,  $H_2/CO_2 = 6\text{ mol mol}^{-1}$ , caudal total =  $142\text{ mL min}^{-1}$  ( $100\text{ H}_2/8\text{ N}_2/34\text{ CO}_2$ ),  $WHSV = 7\text{ h}^{-1}$  (referido a  $Fe_3O_4$ )

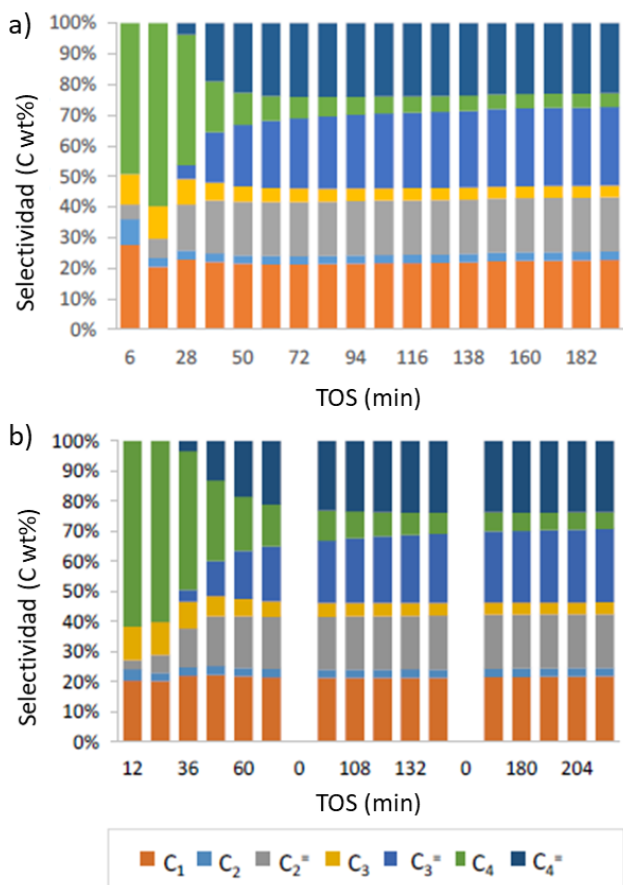


Figura 4.22. Evolución de las selectividades  $C_1$ - $C_4$  con TOS utilizando catalizadores bifuncionales de  $K/Fe_3O_4$  en combinación con BEA(10) (a), n-BEA(10) (b). Condiciones de reacción: 0.5 g  $K/Fe_3O_4$ , 0.5 g zeolita,  $T = 320$  °C,  $P = 25$  bar,  $H_2/CO_2 = 6$  mol mol<sup>-1</sup>, caudal total = 142 mL min<sup>-1</sup> (100  $H_2$ /8  $N_2$ /34  $CO_2$ ), WHSV = 7 h<sup>-1</sup> (referido a  $Fe_3O_4$ )

En el caso de la zeolita CHA, la distribución de hidrocarburos en la fracción  $C_5^+$  obtenida con los catalizadores micro y nanométrico es similar (ver Figura 4.23), pero hay una clara diferencia en la selectividad dentro de los gases  $C_1$ - $C_4$  (ver Figura 4.23).



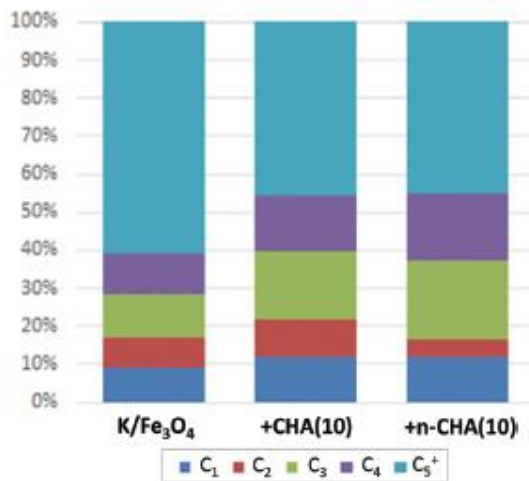


Figura 4.23. Distribución de productos dentro de la fracción de hidrocarburos obtenida con el catalizador K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y la combinación de K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con CHA(10) y n-CHA(10). Condiciones de reacción: 0.5 g K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 0.5 g zeolita, T = 320 °C, P = 25 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 6 mol mol<sup>-1</sup>, caudal total = 142 mL min<sup>-1</sup> (100 H<sub>2</sub>/8 N<sub>2</sub>/34 CO<sub>2</sub>), WHSV = 7 h<sup>-1</sup> (referido a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

La selectividad a propileno en condiciones de estado estacionario se incrementa del ~11 al ~14 %C dentro de las fracciones C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> al pasar de la escala micro a nanométrica (Figura 4.24). La selectividad hacia los butenos, aunque en menor medida, también aumenta. Como en el caso de las zeolitas BEA, una disminución del tamaño de los cristales de CHA aumenta la duración del periodo de inducción, en el que predominan las n-parafinas dentro de la fracción C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. De nuevo, la desactivación parcial retardada puede ser la explicación de este comportamiento. Además, la mayor diferencia de tamaños de cristal al comparar CHA(10) y n-CHA(10) hace que el aumento del periodo de inducción sea más evidente que en el caso de las zeolitas beta.

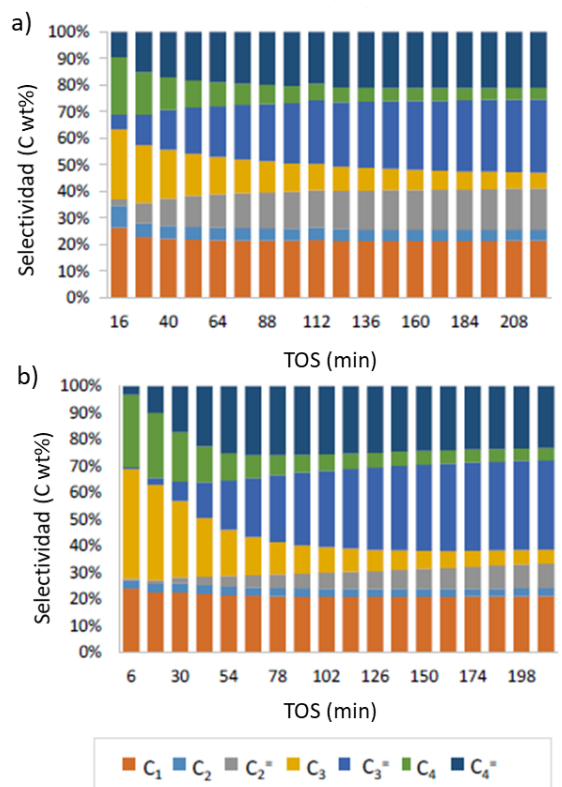


Figura 4.24. Evolución de las selectividades C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> con TOS utilizando catalizadores bifuncionales de K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en combinación con CHA(10) (a), n-CHA(10) (b). Condiciones de reacción: 0.5 g K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 0.5 g zeolita, T = 320 °C, P = 25 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 6 mol mol<sup>-1</sup>, caudal total = 142 mL min<sup>-1</sup> (100 H<sub>2</sub>/8 N<sub>2</sub>/34 CO<sub>2</sub>), WHSV = 7 h<sup>-1</sup> (referido a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

En resumen, la combinación de K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con zeolitas nanocristalinas permite aumentar la conversión de los productos FT de cadena larga a productos químicos de valor añadido para la industria petroquímica. En el caso de MFI, la reducción del tamaño de cristal da lugar a un aumento de la selectividad a olefinas en la fracción de los gases, manteniendo una alta selectividad hacia los hidrocarburos aromáticos. En cuanto a BEA y CHA, la primera aumenta la selectividad hacia las fracciones C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> sin cambiar significativamente la distribución en los gases, pero, en cambio, la zeolita n-CHA(10) mejora significativamente la selectividad hacia propileno en comparación a la zeolita de referencia.

#### 4.1.4. Conclusiones

Este capítulo revela la influencia de las estructuras de las zeolitas y de sus tamaños de cristal en la conversión de  $\text{CO}_2$  sobre catalizadores multifuncionales en combinación tipo tándem con  $\text{K}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Se han comparado zeolitas con tres topologías diferentes, BEA, MFI y CHA. Como podría esperarse, la inclusión de zeolitas en un lecho separado aguas abajo del catalizador de FT no afecta a la conversión de  $\text{CO}_2$  ni a la selectividad global a  $\text{CO}$  e hidrocarburos. Sin embargo, la distribución de los hidrocarburos está fuertemente influenciada por la estructura de la zeolita. Así, las zeolitas CHA y BEA convierten las  $\alpha$ -olefinas lineales obtenidas sobre el catalizador de FT en productos más ligeros, reduciendo significativamente la fracción  $\text{C}_5^+$  y aumentando las selectividades a  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ . En condiciones de estado estacionario, la olefinicidad de las fracciones  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$  es muy alta, con relaciones olefina/parafina comparables a las obtenidas con el catalizador de FT en solitario, pero con mayores rendimientos a etileno, propileno y butenos. Por otro lado, la zeolita MFI aumenta el rendimiento hacia los hidrocarburos  $\text{C}_5^+$ , pero convierte los productos FT en productos aromáticos, principalmente en aromáticos de la fracción BTX.

Cuando el catalizador  $\text{K}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  se combina con las zeolitas nanocristalinas la conversión de los productos FT de cadena larga en productos químicos valiosos para la industria petroquímica se potencia aún más, y se obtienen mayores rendimientos hacia olefinas ligeras para los catalizadores en tándem que contienen zeolitas tipo BEA y CHA. La olefinicidad de las fracciones  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$  también se incrementa cuando se combina  $\text{K}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  con la zeolita MFI de tamaño nanométrico, a la vez que se mantiene la selectividad global a productos aromáticos dentro de la fracción de hidrocarburos, similar a la obtenida con las zeolitas MFI micrométricas comerciales.

## **4.2. Efecto del confinamiento en cavidades zeolíticas: control de la distribución de productos en la reacción MTO**

### **4.2.1. Introducción**

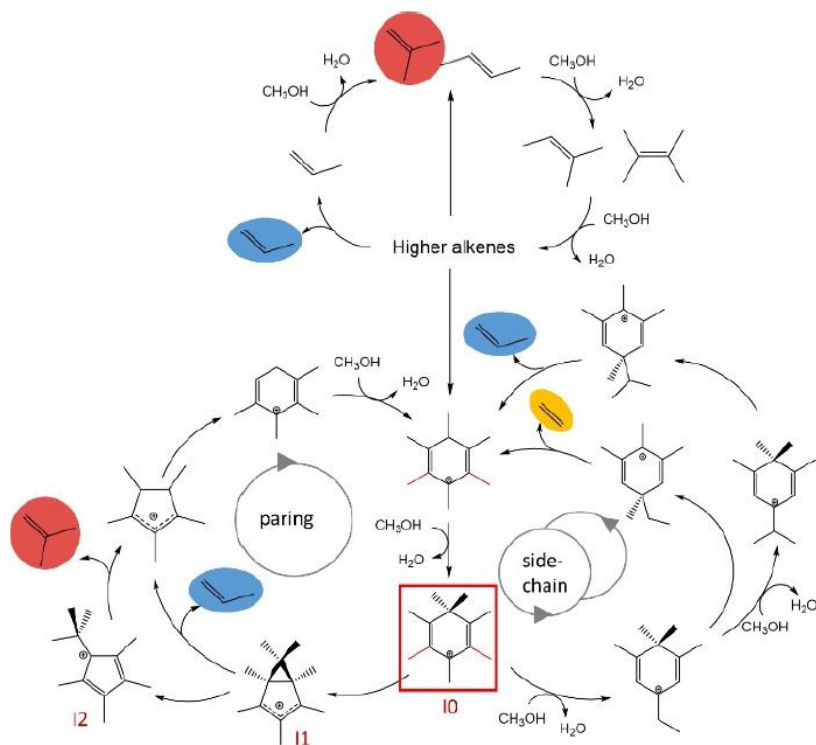
Como se ha comentado en la Introducción de la presente tesis doctoral, la acidez, el tamaño de poro o el tamaño de cristal son algunos de los parámetros que pueden determinar la selectividad final hacia un determinado producto en un proceso catalítico cuando se utiliza una zeolita como catalizador. La red de canales de dimensiones definidas en las zeolitas es capaz de discriminar, por tamaño y forma, reactivos y productos que difunden a velocidades diferentes. Pero también, la presencia de cavidades definidas es un factor importante, pues permite estabilizaciones diferenciales por confinamiento de intermedios de reacción que pueden favorecer la formación de un determinado producto final.

En la primera parte de este capítulo se ha mostrado como el tamaño de poro y el tamaño de cristal permite modificar significativamente la distribución de productos debido al control de las reacciones consecutivas que tienen lugar en el interior de los poros de la zeolita o en la superficie de los cristales. En esta parte del capítulo, se estudia el efecto de confinamiento que tiene lugar en cavidades bien definidas dentro de zeolitas de poro pequeño para una reacción de gran interés industrial, como es la reacción de metanol a olefinas (MTO, del inglés *Methanol to Olefins*), que además presenta un mecanismo de reacción complejo (ver Esquema 4.1).

De hecho, el efecto de confinamiento se vuelve más notable cuando los mecanismos de reacción de estudio requieren de la presencia de intermedios de reacción formados en el interior de los poros como co-catalizadores, como es el caso de la reacción MTO. Cuando estas reacciones catalíticas ocurren dentro de los poros de las zeolitas, el tamaño y la forma de los canales y cavidades pueden ser diseñadas, en algunos casos, para

seleccionar el estado de transición o el intermedio deseado entre varios que compiten, por lo que la topología de la estructura microporosa del material determina la naturaleza de las especies intermedias e, indirectamente, la selectividad de la reacción.<sup>15,35-47</sup>

En los últimos años, numerosos trabajos científicos han estudiado la relación entre la arquitectura del material microporoso y la selectividad final en la reacción de metanol a olefinas (MTO).<sup>15,25,39,41-43,45-49</sup> La reacción requiere de un tiempo de inducción para la formación de las especies orgánicas confinadas, ya sean hidrocarburos tipo alquenos o aromáticos (HP, del inglés *Hydrocarbon Pool*) que quedan atrapadas y actúan como co-catalizadores en los siguientes pasos de la reacción catalítica.



Esquema 4.1. Ciclo dual del mecanismo HP propuesto para la reacción MTO<sup>50</sup>

En el caso de zeolitas de poro pequeño con cavidades, se ha descrito la formación preferente de intermedios aromáticos catiónicos. Atendiendo al tipo de intermedio aromático formado, se han propuesto dos mecanismos de reacción competitivos posibles, denominados mecanismo de alquilación “side-chain” o de expansión/contracción de anillo “paring” (ver Esquema 4.1). El mecanismo de reacción “paring” favorece la formación de propileno y, en menor cantidad, de isobuteno, mientras que el mecanismo “side-chain” dirige a la formación de etileno y propileno en cantidades prácticamente iguales (ver Esquema 4.1). Por tanto, en el ciclo catalítico basado en intermedios aromáticos, la selectividad hacia las olefinas ligeras como eteno, propeno y butenos depende de la contribución relativa de las dos posibles rutas competitivas en el mecanismo, “side-chain” y “paring” (Esquema 4.1).<sup>15,36–38,47,49,51–53</sup> Ambas rutas comparten el mismo intermedio inicial (I0 en el Esquema 4.1) y la evolución de dicho intermedio I0 hacia la ruta “side-chain” o “paring” depende del grado de metilación del anillo aromático de metilbenceno, siendo el paso de contracción del anillo energéticamente accesible sólo para cationes de benceno altamente metilados.<sup>47</sup> En este sentido, la influencia de la arquitectura de los poros está relacionada con la distribución de los productos intermedios de polimetilbencenos con mayor o menor grado de metilación.

En resumen, el “camino” seguido en el mecanismo de reacción y, en consecuencia, la selectividad, dependerá de la estabilización preferencial de estos intermedios catiónicos en función del efecto de confinamiento en el interior de las cavidades del material microporoso. De hecho, pequeñas variaciones en el tamaño y la forma de estas cavidades pueden dirigir la selectividad hacia diferentes olefinas ligeras.<sup>15,36–38,47,49,51–53</sup>

A lo largo de la historia científica, se han planteado múltiples estrategias para racionalizar la síntesis de los materiales zeolíticos con el fin de lograr mejores aplicaciones en catálisis ácida. Sin embargo, esta racionalización no es una tarea fácil por las incontables variables que afectan a su resultado final. Entre las numerosas estrategias planteadas para

describir la relación entre la forma de los poros o la dimensionalidad de un material microporoso y su rendimiento catalítico, recientemente se ha planteado la descripción de un parámetro  $E_{int(7/5)}$ , obtenido a partir de cálculos DFT,<sup>50</sup> para el caso concreto de la reacción MTO. Este cálculo teórico plantea de manera cuantitativa la estabilización preferencial por efectos de confinamiento de los intermedios catiónicos implicados en los dos mecanismos de reacción de las zeolitas de poro pequeño y permitiría “predecir” las selectividades hacia las olefinas ligeras de interés dependiendo de la forma y tamaño de la cavidad de la zeolita.<sup>15,46,47</sup>

En el presente capítulo de la tesis doctoral se realiza un estudio de síntesis sistemático de materiales microporosos de poro pequeño con cavidades específicas (ERI, LEV, AEI, CHA, DDR, AFX, RTH, ITE, SAV, UFI, RHO, KFI y LTA) con distintas composiciones químicas y tamaños de cristal, para evaluar su comportamiento catalítico en la reacción MTO e intentar correlacionar las selectividades obtenidas experimentalmente con el parámetro teórico  $E_{int(7/5)}$ .

#### **4.2.1.1. Reacción de Metanol a olefinas (MTO)**

La reacción de metanol a olefinas (MTO) es un proceso de gran importancia a escala industrial que produce olefinas de cadena corta, como eteno, propeno y butenos, productos químicos intermedios de gran relevancia en la industria petroquímica.<sup>30,54,55</sup> La demanda comercial de estos productos químicos hoy en día se satisface mediante los procesos de craqueo con vapor (Steam Cracking) o de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC, del inglés Fluid Catalytic Cracking) de hidrocarburos superiores, procesos que requieren materias primas derivadas del petróleo. Sin embargo, debido a que las reservas de petróleo son limitadas, es necesario buscar fuentes alternativas para satisfacer las necesidades del mercado. La reacción MTO ofrece una vía alternativa para producir olefinas de cadena corta a partir del metanol obtenido de distintas fuentes, como por ejemplo del gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), que a su vez puede generarse a través del reformado con vapor de

gas natural o mediante la gasificación de carbón o de biomasa.<sup>56</sup> En los últimos años, han surgido numerosas plantas industriales de MTO, especialmente en China.<sup>55</sup>

Los procesos actuales para convertir metanol en hidrocarburos se llevan a cabo a temperatura elevada (350-450°C), presión atmosférica y en presencia de catalizadores ácidos, generalmente zeolitas (aluminosilicatos) o zeotipos (silicoaluminofosfatos),<sup>55</sup> con capacidad de formar, dentro de sus poros, las moléculas orgánicas aromáticas que actúan como co-catalizadores (ver Esquema 4.1). El verdadero sistema catalítico comprende tanto la estructura inorgánica que contiene los centros ácidos Brønsted, como las especies aromáticas del HP que producen las olefinas ligeras mediante etapas sucesivas de metilación y craqueo.<sup>35-38</sup> La selectividad de la reacción está influenciada indirectamente por la arquitectura de la estructura microporosa que determina la naturaleza de las especies aromáticas que forman el HP (ver Esquema 4.1).<sup>15,35-47</sup>

Durante el proceso de la reacción de metanol a olefinas se pueden formar hidrocarburos no deseados debido a procesos de oligomerización y craqueo.<sup>35</sup> Las olefinas formadas reaccionan con los hidrocarburos intermedios formando productos de mayor peso molecular en el rango de gasolinas y naftenos que obstaculizan y bloquean los poros y cavidades del material zeolítico, provocando la desactivación del catalizador por formación de coque e impidiendo la difusión de los productos de interés.<sup>36-38</sup> Por este motivo, se requiere del empleo de catalizadores que aumenten la selectividad hacia olefinas ligeras. En este sentido, las zeolitas de poro pequeño con grandes cavidades en su estructura, son catalizadores especialmente activos y muy estables para el proceso MTO, como por ejemplo las estructuras tipo CHA (cavidad grande y anillos de 8T). Las cavidades grandes favorecen la formación y estabilización de los intermedios aromáticos tipo polimetilbenceno, involucrados en la formación de las especies del HP a través de las cuales se forman las olefinas ligeras (por ejemplo etileno y el propileno),<sup>57</sup> mientras que la existencia de poros de



tamaño pequeño entre dichas cavidades permite la difusión sólo de las olefinas lineales, generadas por sucesivas metilaciones y rupturas de las especies intermedias del HP (ver Esquema 4.1).<sup>39,40,58-62</sup>

#### 4.2.2. Síntesis y caracterización de zeolitas empleadas en la reacción MTO

Se han seleccionado seis estructuras microporosas de poro pequeño con diferentes tipos de cavidad y dimensionalidad (ver Figura 4.25), donde además de controlar el tamaño de cristal, se ha intentado controlar también su composición química, sintetizando alguna de ellas en su forma silicoaluminato (zeolita) y en su forma silicoaluminofosfato (SAPO).

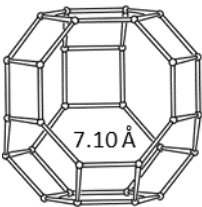
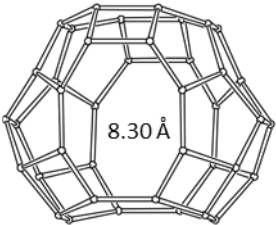
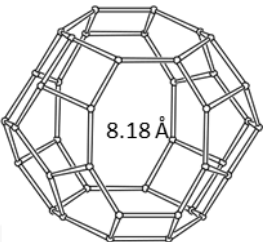
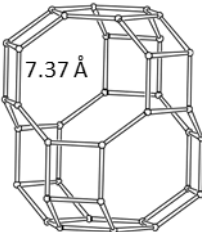
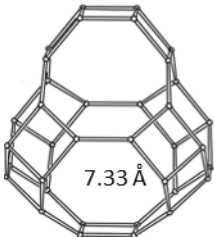
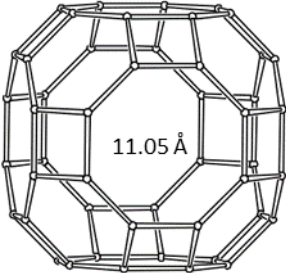
LEV (2D, 8x8)	ITE (2D, 8x8)	RTH (2D, 8x8)
		
CHA (3D, 8x8x8)	AEI (3D, 8x8x8)	LTA (3D, 8x8x8)
		

Figura 4.25. Estructuras de los materiales microporosos de poro pequeño seleccionados. El tamaño de las cavidades se muestra en el interior de las mismas

Cabe destacar que la distinta composición química como zeolita o SAPO puede afectar a la flexibilidad de los materiales y, por tanto, al confinamiento de los intermedios.<sup>15</sup> Las estructuras han sido preparadas según el procedimiento descrito en el capítulo 3 de la presente tesis doctoral

dedicado a procedimientos experimentales. A continuación, se muestra un resumen de los nombres de las muestras, así como su naturaleza tipo SAPO o zeolita y su síntesis como material micro- o nano-cristalino (ver Tabla 4.10).

Tabla 4.10. Resumen de las diferentes zeolitas y zeotipos de poro pequeño sintetizados

<b>Nombre</b>	<b>Composición</b>	<b>Tamaño de cristal</b>
<b>LEV</b>	Zeolita	nanométrico
<b>CHA_1</b>	Zeolita	micrométrico
<b>CHA_2</b>	Zeolita	nanométrico
<b>CHA_3</b>	SAPO	micrométrico
<b>AEI_1</b>	Zeolita	micrométrico
<b>AEI_2</b>	Zeolita	nanométrico
<b>AEI_3</b>	SAPO	nanométrico
<b>AEI_4</b>	SAPO	micrométrico
<b>RTH_1</b>	Zeolita	nanométrico
<b>RTH_2</b>	Zeolita	micrométrico
<b>ITE</b>	Zeolita	nanométrico
<b>LTA</b>	Zeolita	micrométrico

Los materiales se han caracterizado primero mediante difracción de rayos X (DRX). Los patrones de difracción revelan la obtención de las fases puras para todas las estructuras (ver Figura 4.26). A simple vista, se pueden apreciar diferencias en la resolución de los picos para determinadas muestras, probablemente debido a la formación de distintos tamaños de cristal. De manera general, cabría esperar que un difractograma con picos anchos y baja intensidad corresponda a tamaños de cristal pequeños, normalmente en la escala nanométrica (por ejemplo, AEI\_2 de la Figura 4.26), mientras materiales con un tamaño de cristal más grande presentarían picos altos y bien definidos (por ejemplo, AEI\_4 de la Figura 4.26).

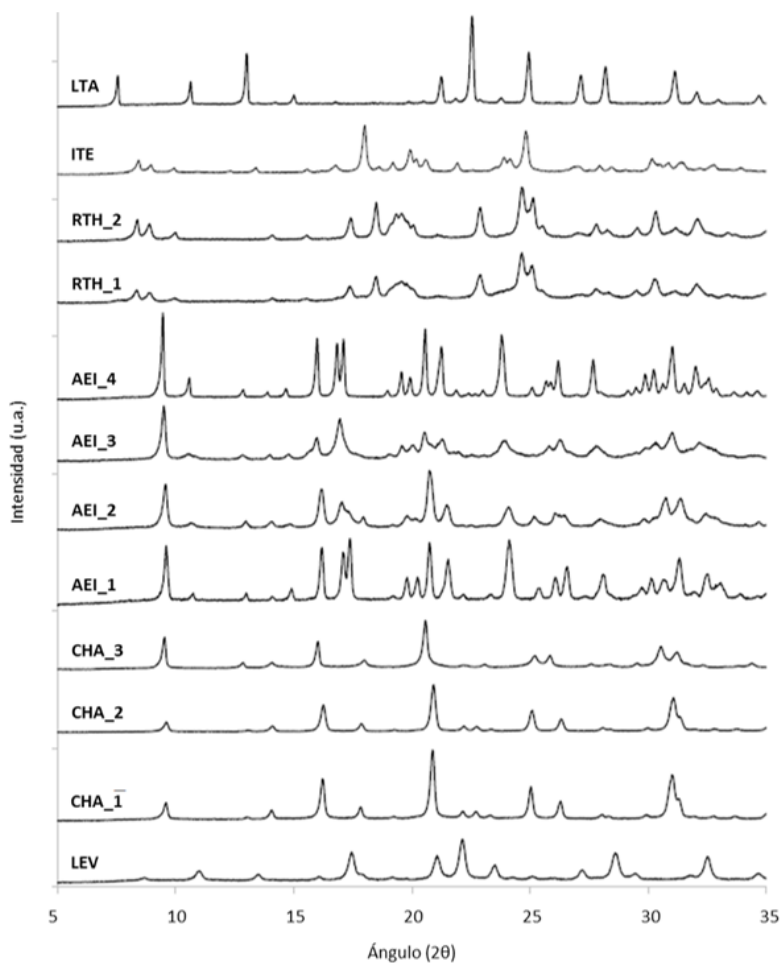


Figura 4.26. Patrones de DRX de las diferentes zeolitas y zeotipos de poro pequeño sintetizados

Para ver diferencias en los tamaños de partícula, las muestras sintetizadas se han estudiado por microscopía FESEM. Las imágenes revelan la formación de cristales homogéneos en todos los casos, sin la presencia de fase amorfa (ver Figura 4.27). A partir de las imágenes, se ha podido determinar el tamaño promedio de los cristales, como se resume en la Tabla 4.11. Cabe destacar que algunos de los materiales, tales como RTH, CHA y AEI, se han sintetizado en forma nanocristalina y microcristalina para efectos

comparativos y poder evaluar si el tamaño de partícula presenta algún tipo de efecto determinante en la selectividad del proceso más allá del efecto de la estructura de la zeolita.

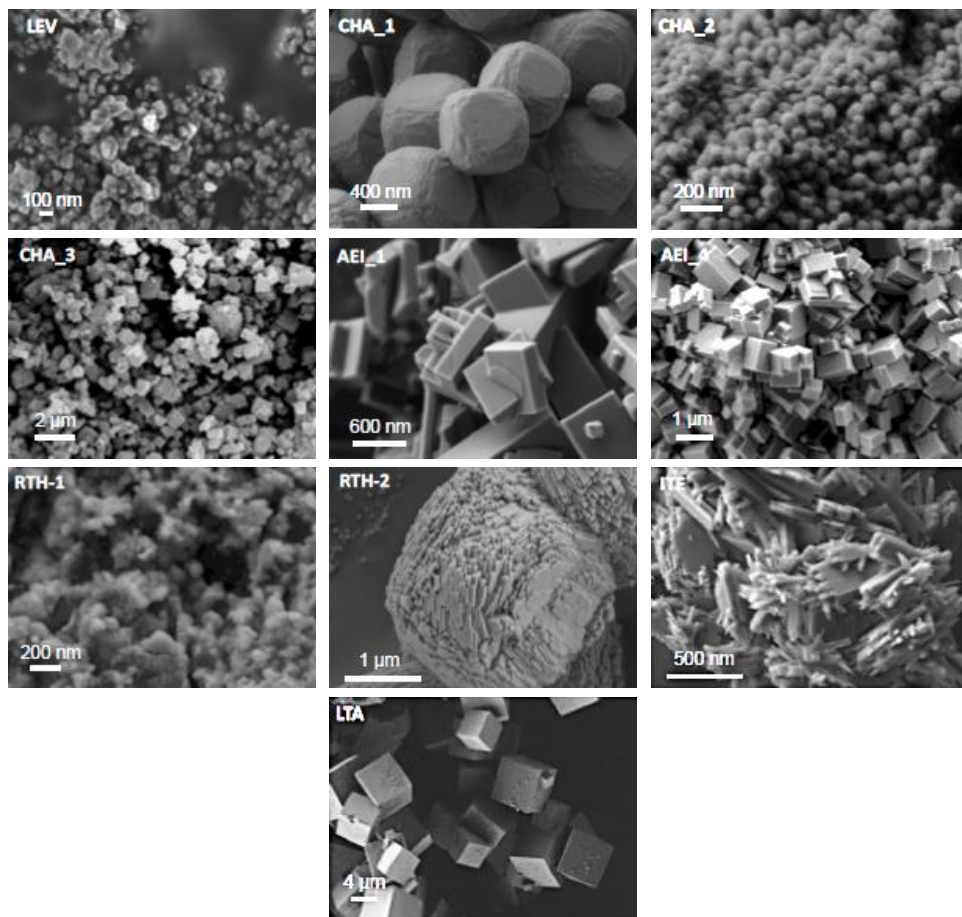


Figura 4.27. Imágenes FESEM de los diferentes materiales sintetizados

El análisis químico de los materiales permite conocer las relaciones molares Si/Al y (Al+P)/Si para los silicoaluminatos (zeolitas) y los silicoaluminofosfatos (SAPOs) sintetizados, respectivamente (ver Tabla 4.11). Tal y como se puede observar en la Tabla 4.10, algunos de estos materiales, como AEI o CHA, se han sintetizado de ambas formas. Por tanto, presentan la misma estructura cristalina (ver Figura 4.26), pero una composición

química completamente diferente (ver Tabla 4.11). En la medida de lo posible, todos los materiales se han intentado preparar con relaciones  $T^{IV}/T^{III}$  similares (~10-15). Solamente los materiales AEI en su forma silicoaluminato presentan valores ligeramente inferiores ( $Si/Al \sim 8-9$ ) y el material LTA una relación ligeramente superior ( $Si/Al \sim 20$ ). Estos valores están en buena concordancia con los valores tradicionalmente descritos para los mismos en el estado del arte, debido al limitado rango de síntesis que presentan.

Tabla 4.11. Análisis químico y tamaño de los diferentes materiales sintetizados

	<b>Si/Al</b>	<b>(Al+P)/Si</b>	<b>Tamaño cristal (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>LEV</b>	9.3	--	0.06-0.08
<b>CHA_1</b>	17.4	--	0.80-1.00
<b>CHA_2</b>	14.2	--	0.05-0.07
<b>CHA_3</b>	--	10.1	0.50-1.00
<b>AEI_1</b>	8.7	--	0.60-0.80
<b>AEI_2</b>	8.6	--	0.05-0.07
<b>AEI_3</b>	--	11.5	0.10-0.20
<b>AEI_4</b>	--	12.9	0.70-0.90
<b>RTH_1</b>	15.8	--	0.07-0.09
<b>RTH_2</b>	12.0	--	1.00-2.00
<b>ITE</b>	12.9	--	0.5x0.2
<b>LTA</b>	20.7	--	3.00-4.00

Los materiales sintetizados, tras ser calcinados para eliminar el ADEO, se han caracterizado también por adsorción de  $N_2$  para conocer sus propiedades texturales, principalmente el área BET, el área de microporo y el volumen de microporo (ver Tabla 4.12). Los volúmenes de microporo obtenidos se encuentran entre 0.2 y 0.3  $\text{cm}^3/\text{g}$ , valores similares a los descritos en la bibliografía para dichos materiales. Aquellos sintetizados en su forma nanocrystalina, como por ejemplo CHA\_2, AEI\_2 o RTH\_1, son los que presentan mayor superficie externa como se podría esperar por su menor tamaño de cristal (ver  $S_{\text{ext}}$  en Tabla 4.12).

Tabla 4.12. Análisis textural de los diferentes materiales sintetizados

	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>S<sub>micro</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>S<sub>ext</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>micro</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>LEV</b>	442	390	52	0.19
<b>CHA_1</b>	472	448	24	0.26
<b>CHA_2</b>	577	495	82	0.25
<b>CHA_3</b>	475	454	21	0.26
<b>AEI_1</b>	493	490	3	0.24
<b>AEI_2</b>	526	484	42	0.23
<b>AEI_3</b>	536	494	42	0.24
<b>AEI_4</b>	522	515	7	0.25
<b>RTH_1</b>	597	509	88	0.25
<b>RTH_2</b>	467	448	19	0.22
<b>ITE</b>	503	476	27	0.23
<b>LTA</b>	498	489	9	0.24

Finalmente, los materiales calcinados se han caracterizado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos de <sup>27</sup>Al para los silicoaluminatos y de <sup>29</sup>Si para los silicoaluminofosfatos, con el fin de estudiar la coordinación de los átomos de aluminio y silicio de los mismos, respectivamente.

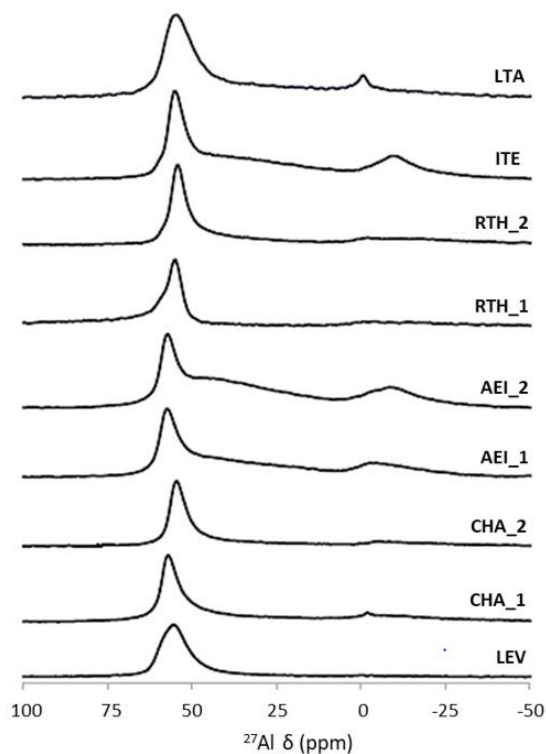


Figura 4.28. Espectros de RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales silicoaluminato sintetizados

Cabe recordar que el aluminio en coordinación tetraédrica es el que forma parte de la red cristalina e induce a la formación de centros ácidos tipo Brønsted. En el espectro de resonancia magnética nuclear su señal aparece en torno  $\sim 54$  ppm, mientras que el aluminio que se encuentra en posiciones extra-red presenta una señal en torno a 0 ppm. Tal y como se observa en los espectros comparados en la Figura 4.28, los silicoaluminatos sintetizados presentan mayoritariamente el aluminio en red. La señal correspondiente al aluminio extra-red es prácticamente inapreciable en las muestras RTH\_2, RTH\_1, CHA\_2 y LEV, pero se observa en las muestras LTA, ITE, AEI\_2, AEI\_1 y CHA\_1, indicando la presencia de una pequeña proporción de aluminio en posiciones extra-red (ver Figura 4.28).

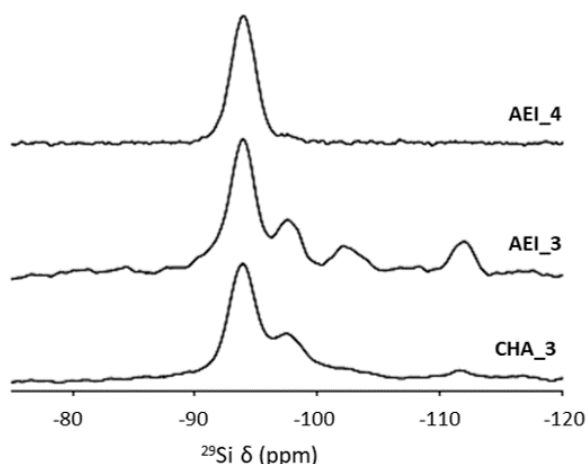


Figura 4.29. Espectros de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de los SAPOs sintetizados

En cuanto a los espectros de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de los silicoaluminofosfatos sintetizados, las señales más intensas corresponden a átomos de silicio enlazados al menos a un átomo de aluminio mediante un oxígeno intermedio, lo que sugiere que la presencia de entornos puramente silíceos (o islas de silicio, asociadas a señales en la zona de -100 y -120 ppm, ver la Figura 4.29), sin acidez Brønsted, es mínima.

En resumen, se ha obtenido una amplia variedad de materiales con cavidades diferentes y relaciones  $T^{\text{IV}}/T^{\text{III}}$  similares. Como se ha anticipado en la introducción de este capítulo, los catalizadores más efectivos para la reacción de metanol a olefinas son las zeolitas de poro pequeño con grandes cavidades, cuya selectividad en el proceso está influenciada, entre otras cosas, por la arquitectura de su estructura. Por tanto, los materiales sintetizados se han estudiado en la reacción de MTO para evaluar la influencia no solo de las cavidades sino también de la composición química y del tamaño de cristal.



### 4.2.3. Ensayo catalítico para la reacción MTO y correlación con cálculos teóricos.

#### 4.2.3.1. Resultados catalíticos de la reacción MTO

La actividad catalítica de todas estas muestras se ha evaluado para la reacción de MTO a 350°C y 400°C a una velocidad espacial, WHSV, de 0.8 h<sup>-1</sup> (en la sección experimental del capítulo 3 se pueden encontrar más detalles de las condiciones de reacción empleadas). Los tiempos de vida de los materiales, definidos como los minutos que el catalizador mantiene una conversión de metanol igual o superior al 95%, y la distribución de productos obtenida en cada caso se resumen en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. Tiempo de vida del catalizador y selectividad a productos comparada al mismo nivel de conversión de metanol (X= 95 %) para las diferentes zeolitas y zeotipos sintetizados. Condiciones de reacción: WHSV=0.8 h<sup>-1</sup>, w<sub>cat</sub> = 50 mg. <sup>[a]</sup> 350°C. <sup>[b]</sup> 400°C. <sup>[c]</sup> Selectividad del producto al 75 % de conversión de metanol

Muestra	Comp.	Tiempo de vida (min) X <sub>95</sub>	Selectividad (wt %)					
			C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	C <sub>3</sub> <sup>=</sup> /C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	(C <sub>4</sub> <sup>=</sup> +C <sub>3</sub> <sup>=</sup> )/C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	C <sub>4</sub> <sup>=</sup> /C <sub>3</sub> <sup>=</sup>
LEV <sup>[a]</sup>	zeolita	118	45.7	25.8	9.5	0.56	0.77	0.37
CHA_1 <sup>[a]</sup>	zeolita	260	45.1	37.0	12.4	0.82	1.10	0.34
CHA_2 <sup>[a]</sup>	zeolita	1085	47.1	34.2	12.1	0.73	0.98	0.35
CHA_3 <sup>[a]</sup>	SAPO	447	33.6	45.9	13.7	1.40	1.77	0.30
AEI_1 <sup>[a]</sup>	zeolita	267	20.9	44.4	19.6	2.12	3.06	0.44
AEI_2 <sup>[a]</sup>	zeolita	480	22.6	47.9	22.0	2.20	3.09	0.46
AEI_3 <sup>[a]</sup>	SAPO	138	22.9	47.8	21.0	2.09	3.00	0.44
AEI_4 <sup>[a]</sup>	SAPO	246	22.8	48.4	18.7	2.12	2.94	0.39
RTH_1 <sup>[a]</sup>	zeolita	270	14.7	45.1	24.7	3.07	5.17	0.55
ITE <sup>[a]</sup>	zeolita	217	13.7	42.6	28.2	3.11	4.75	0.66
LEV <sup>[b]</sup>	zeolita	354	51.9	21.5	9.8	0.41	0.60	0.46
CHA_1 <sup>[b]</sup>	zeolita	670	56.4	30.4	9.2	0.54	0.70	0.30
CHA_3 <sup>[b]</sup>	SAPO	298	37.9	41.8	13.4	1.10	1.46	0.32
AEI_1 <sup>[b]</sup>	zeolita	446	33.6	44.5	14.2	1.32	1.75	0.32
AEI_4 <sup>[b]</sup>	SAPO	471	34.5	46.4	13.2	1.34	1.73	0.28
RTH_1 <sup>[b]</sup>	zeolita	236	27.6	44.2	16.8	1.60	2.80	0.38
RTH_2 <sup>[b]</sup>	zeolita	105	26.9	42.9	14.8	1.60	2.21	0.34
ITE <sup>[b]</sup>	zeolita	378	24.4	47.8	20.6	1.95	2.14	0.43
LTA <sup>[b]</sup>	zeolita	— <sup>[c]</sup>	28.3	32.2	16.4	1.14	1.72	0.51

Como era de esperar, al comparar catalizadores con la misma estructura y composición química, pero con diferentes tamaños de partícula (CHA\_1 con CHA\_2, AEI\_1 con AEI\_2, AEI\_3 con AEI\_4, o RTH\_1 con RTH\_2), se observa un incremento del tiempo de vida para catalizadores con menor tamaño de cristal (ver Tabla 4.13 y Figura 4.30). Al reducir el tamaño de cristal, se disminuye el tiempo de residencia de las olefinas en el interior de los cristales, de manera que se minimiza su reacción con los intermedios de reacción que forman el HP, procesos no deseados que favorecen la formación de productos de mayor peso molecular que provocan la rápida desactivación del catalizador por formación de coque.<sup>36-38</sup>

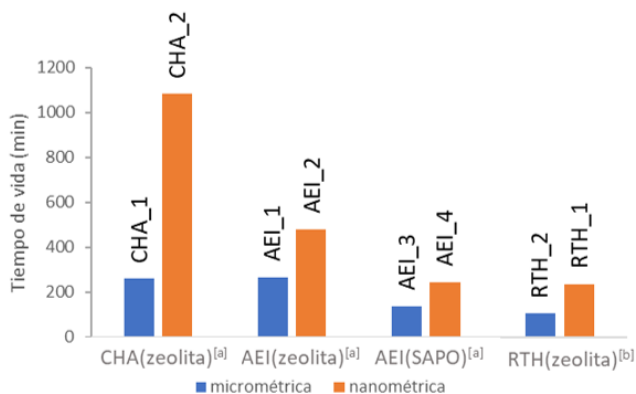


Figura 4.30. Tiempo de vida de los diferentes materiales en la reacción MTO. Condiciones de reacción: WHSV=0.8 h<sup>-1</sup>, w<sub>cat</sub> = 50 mg. <sup>[a]</sup> 350°C. <sup>[b]</sup> 400°C. X=95%

Sin embargo, la distribución de productos de olefinas ligeras se mantiene en su mayor parte inalterada en estos casos, y sólo varía cuando cambia la estructura microporosa del catalizador (ver Tabla 4.13 y Figura 4.31). Por ejemplo, las relaciones  $C_3^-/C_2^-$  y  $(C_3^-+C_4^-)/C_2^-$  de las dos zeolitas CHA con distinto tiempo de vida presentan valores similares, ~0.7-0.8 y 1.0-1.1, respectivamente (ver CHA\_1 y CHA\_2 a 350°C en la Tabla 4.13). Cuando se comparan los valores de estas dos relaciones de olefinas ligeras con las obtenidas para las zeolitas tipo AEI, se observa un incremento claro de las mismas ( $C_3^-/C_2^-$  y  $(C_3^-+C_4^-)/C_2^-$  a 2.1-2.2 y 3.0-3.1, respectivamente). Los

valores más altos para ambas relaciones se consiguen con las zeolitas RTH e ITE ( $C_3^-/C_2^- \sim 3.1$  y  $(C_3^-+C_4^-)/C_2^- \sim 4.7-5.2$ ). Cuando se comparan a 350°C catalizadores con la misma estructura, pero con diferente composición química, es decir, zeolitas frente a SAPOs, aparece un efecto relevante en el caso de los CHA, pero no en el caso de los AEI. Así, las relaciones  $C_3^-/C_2^-$  y  $(C_4^-+C_3^-)/C_2^-$  obtenidas con el material H-SAPO-34 (CHA\_3) son el doble de las conseguidas con la zeolita isoestructural H-SSZ-13 (CHA\_1), mientras que todos los valores obtenidos con las zeolitas H-SSZ-39 (AEI\_1 y AEI\_2) son equivalentes a los obtenidos con los silicoaluminofosfatos H-SAPO-18 (AEI\_3 y AEI\_4 respectivamente) (ver la Tabla 4.13 y Figura 4.31). Estos datos están en concordancia con los cálculos DFT reportados en la bibliografía.<sup>15</sup> El cambio en la distribución de productos observado al utilizar los materiales CHA se debe a la mayor flexibilidad de la red cristalina del H-SAPO-34 con respecto a la de la H-SSZ-13, que permite acomodar intermedios aromáticos catiónicos más metilados en sus cavidades, favoreciendo así el mecanismo tipo “paring” y por tanto, la formación de propileno. Esa mayor flexibilidad no se da en el material SAPO-18 (tipo AEI) y por ello la selectividad a productos cuando se comparan los materiales tipo AEI (SAPO-18 y SSZ-39) permanece inalterada.

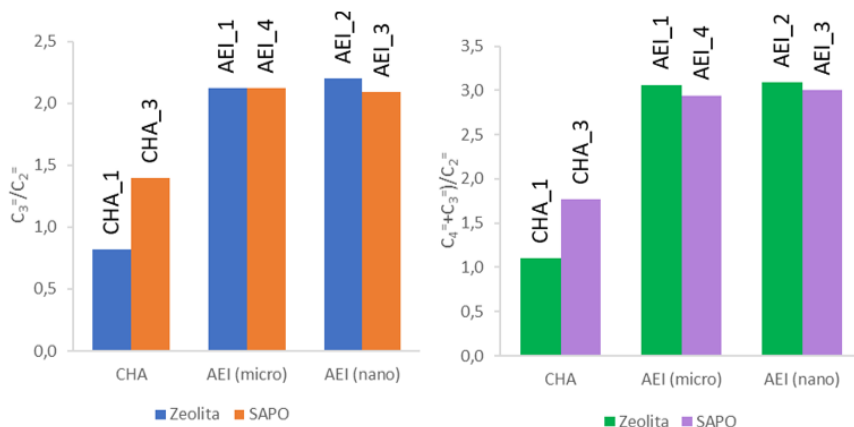


Figura 4.31. Relación de olefinas  $C_3^-/C_2^-$  (a) y  $(C_4^-+C_3^-)/C_2^-$  (b) obtenidas para la reacción MTO con los diferentes materiales sintetizados en su forma zeolita o SAPO. Condiciones de reacción: WHSV=0.8 h<sup>-1</sup>, w<sub>cat</sub> = 50 mg. T= 350°C

Por último, cabe señalar que los valores de selectividad y los valores de  $C_3^= / C_2^=$  y  $(C_3^= + C_4^=) / C_2^=$  para cualquier catalizador son diferentes a 350°C y 400°C porque las velocidades de reacción cambian con la temperatura. Sin embargo, las tendencias observadas para las selectividades obtenidas con los distintos catalizadores son las mismas, y la producción de propeno y buteno por la ruta de tipo “paring” aumenta en el siguiente orden: LEV < CHA (zeolita) < CHA (SAPO) < LTA~AEI (zeolita o SAPO) < RTH~ITE (ver Tabla 4.13).

#### 4.2.3.2. Correlación de la cavidad de la zeolita con los intermedios de reacción para MTO

Como se ha comentado anteriormente la distribución de productos depende de las especies intermedias que se estabilizan preferentemente en la cavidad de la zeolita (ver Esquema 4.1). El mecanismo que tiene lugar depende de la evolución del intermedio metilado IO, lo que a su vez depende de su grado de metilación en el anillo.<sup>15,46,47</sup> La ruta “paring”, más selectiva a propeno y buteno, ocurre preferiblemente cuando se forma el catión heptametilbenceno (7MB<sup>+</sup>) totalmente metilado, mientras que el catión pentametilbenceno (5MB<sup>+</sup>) favorece preferentemente la ruta “side-chain” y la formación de eteno. La concentración relativa de estos dos intermediarios en las diferentes estructuras zeolíticas es, por tanto clave, y se puede estimar a partir de las energías de interacción entre las especies carbocatónicas y el catalizador, y a través del parámetro  $E_{int(7/5)}$  calculado como:

$$E_{int(7/5)} = E_{int(7MB^+)}/E_{int(5MB^+)} \quad \text{Ec. 4.4}$$

Las energías de interacción de las especies intermedias 7MB<sup>+</sup> y 5MB<sup>+</sup> con los modelos puramente silíceo y aluminofosfato (AIPO) de las estructuras zeolíticas LEV, AEI, CHA, RTH, ITE y LTA, se estimaron a partir de cálculos periódicos DFT realizados por el Dr. Pau Ferri y la Dra. Mercedes Boronat. Los datos experimentales de las relaciones  $C_3^= / C_2^=$  y  $(C_2^= + C_3^=) / C_2^=$  obtenidos a 350°C (en azul) y a 400°C (en naranja), y resumidos anteriormente en la Tabla 4.13, se han representado frente al parámetro  $E_{int(7/5)}$  en la Figura 4.32.

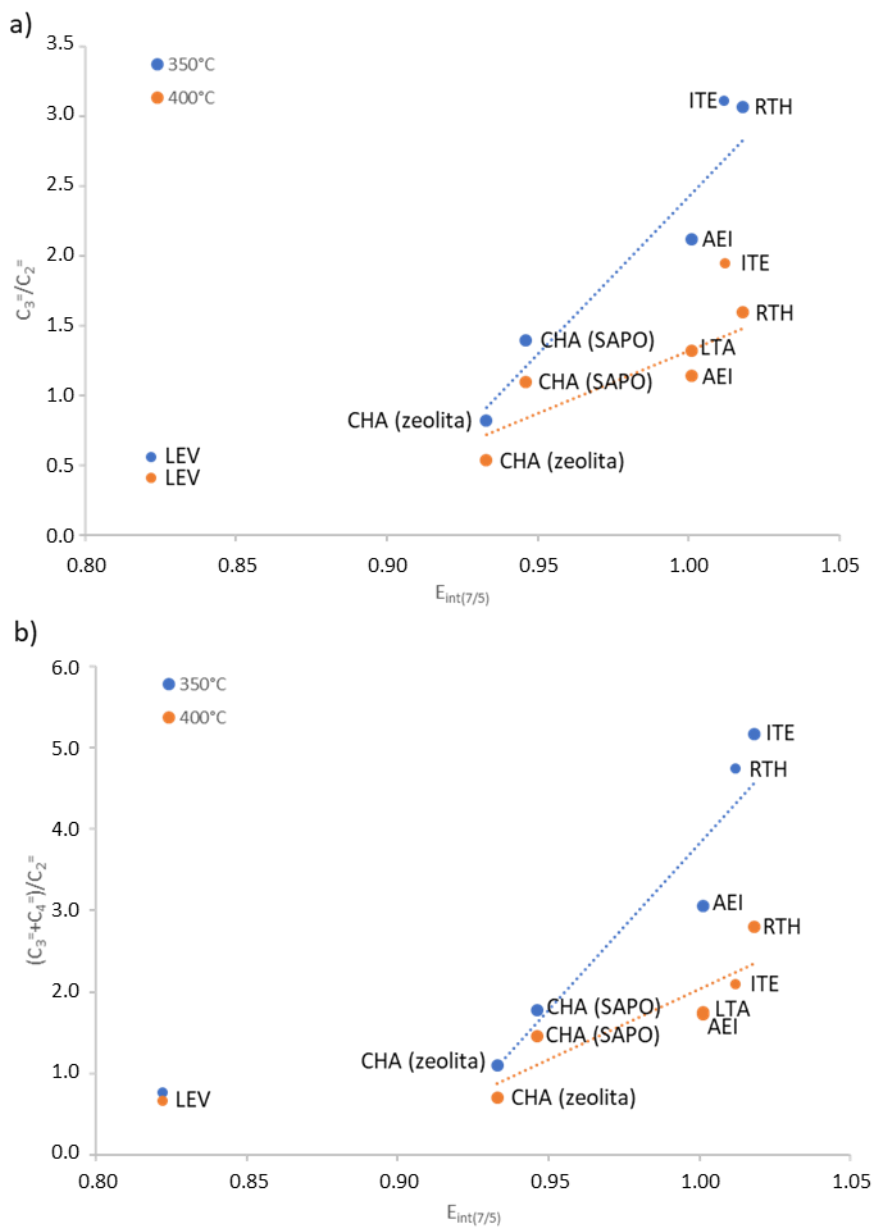


Figura 4.32. Representación de la relación experimental  $C_3^-/C_2^-$  (a) y  $(C_3^-+C_4^-)/C_2^-$  (b) frente al parámetro teórico  $E_{int(7/5)}$ . Condiciones de reacción:  $WHSV=0.8\text{ h}^{-1}$ , 50 mg

Los valores representados en la Figura 4.32, muestra que existe una relación clara entre la selectividad observada experimentalmente y la estabilización preferente de los intermedios  $5MB^+$  y  $7MB^+$  dada por la relación teórica  $E_{int(7/5)}$ . De hecho, el catalizador con estructura LEV y el menor valor para el parámetro  $E_{int(7/5)}$  es el más selectivo a etileno, mientras que los catalizadores más selectivos a propileno y butenos (mayores valores de  $C_3^-/C_2^-$  y  $(C_3^- + C_4^-)/C_2^-$ ) son los que presentan estructuras RTH e ITE, con valores para  $E_{int(7/5)}$  superiores a 1.01. Los resultados teóricos también explican el comportamiento de la zeolita LTA, con la cavidad de mayor tamaño, pero con la que se obtiene una selectividad similar a la de la AEI, con similar relación  $E_{int(7/5)}$ , y predicen las diferencias observadas entre la zeolita H-SSZ-13 y el H-SAPO-34 isoestructural, debidas a la diferente flexibilidad de la red cristalina.

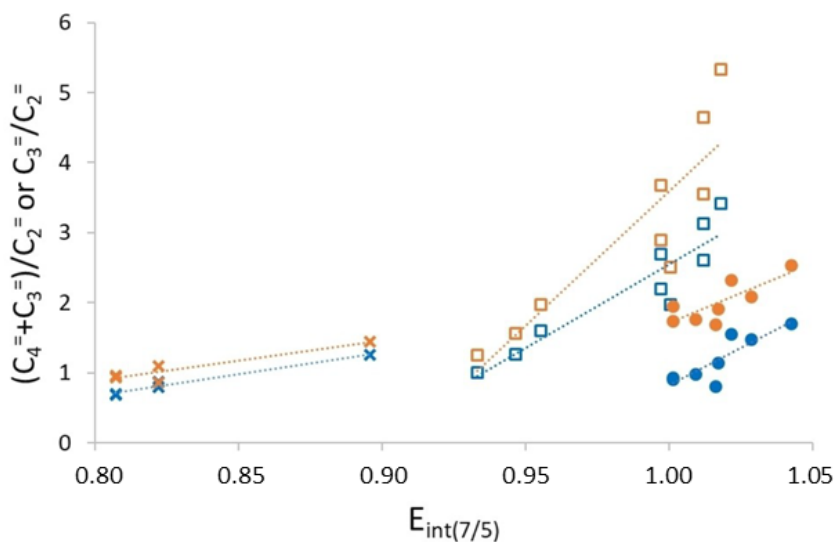


Figura 4.33. Relaciones entre las proporciones experimentales  $C_3^-/C_2^-$  (azul) y  $(C_4^-+C_3^-)/C_2^-$  (naranja) de la ref. <sup>45</sup> y el parámetro  $E_{int(7/5)}$ . Las cruces, los cuadrados y los círculos corresponden a estructuras con un diámetro de cavidad inferior a  $\sim 7,2 \text{ \AA}$ , entre  $\sim 7,2$  y  $\sim 9 \text{ \AA}$ , y superior a  $\sim 9 \text{ \AA}$ , respectivamente. Condiciones de reacción:  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $WHSV=1.3 \text{ h}^{-1}$

Por último, y para comprobar aún más la validez de la hipótesis en la que se basa el parámetro  $E_{int(7/5)}$  con el fin de controlar la selectividad hacia olefinas ligeras en el proceso MTO y establecer los límites de su aplicabilidad,

se representó el conjunto de datos experimentales obtenidos por otros autores en la bibliografía <sup>45</sup> frente al parámetro  $E_{\text{int}(7/5)}$  en la Figura 4.33. Tanto la relación  $C_3^-/C_2^-$  (en azul) como la relación  $(C_4^-+C_3^-)/C_2^-$  (en naranja) siguen las tendencias descritas para los datos experimentales presentados en este capítulo de la tesis doctoral, observándose tres grupos de materiales.

Así pues, por un lado, están las estructuras zeolíticas con diámetro de cavidad mayor de  $\sim 7.2 \text{ \AA}$  y menor de  $\sim 9 \text{ \AA}$  (ver Figura 4.25), cuyas cajas, por sus dimensiones y topología permiten la formación y estabilización de los cationes metilbencenio. Este grupo, representado por cuadrados en Figura 4.33, incluye los materiales tipo AEI, CHA, RTH e ITE, con valores teóricos del parámetro  $E_{\text{int}(7/5)}$  entre 0.9 y 1.01. En ellos, el efecto de confinamiento determina la estabilidad relativa de los cationes  $7\text{MB}^+$  y  $5\text{MB}^+$  y, por tanto, la distribución de las olefinas ligeras. Por otro lado, existe un grupo de zeolitas con cavidades más grandes en su estructura (por ejemplo, LTA ver Figura 4.25) en las que el efecto de confinamiento se pierde parcialmente y comienzan a tener lugar otros procesos competitivos. En este último caso, se siguen observando correlaciones lineales con el parámetro  $E_{\text{int}(7/5)}$  (valores representados como círculos en la Figura 4.33), pero la cantidad de propeno y buteno detectada es menor al esperado, debido probablemente a los procesos competitivos que conducen a la formación de alcanos. Por último, las estructuras con cavidades más pequeñas (por ejemplo tipo ERI o LEV, ver Figura 4.25) forman un grupo separado, representado por cruces (ver Figura 4.33), en el que el propeno se forma probablemente a través del ciclo basado en alquenos en lugar del basado en aromáticos, y para las cuales la distribución de productos no puede predecirse de manera adecuada a partir del parámetro  $E_{\text{int}(7/5)}$ .

#### 4.2.4. Conclusiones

Se ha sintetizado con éxito diferentes estructuras cristalinas de poro pequeño con cavidades bien definidas y distintas, algunas de ellas en su forma silicoaluminato (zeolita) o silicoaluminofosfato (SAPO). Se ha realizado

una caracterización exhaustiva para conocer sus propiedades físico-químicas, tales como tamaño de partícula, composición química y coordinación de los heteroátomos.

Se ha llevado a cabo la reacción de metanol a olefinas utilizando como catalizadores ácidos los diferentes materiales obtenidos. Los resultados han revelado mayores tiempos de vida en aquellas muestras con menor tamaño de cristal en catalizadores con la misma estructura y composición química. Por otro lado, no se observa diferencias significativas en las selectividades cuando se altera el tamaño de cristal. En cuanto a la distribución de productos obtenida cuando se comparan estructuras con diferente composición química, permanece inalterada para la estructura AEI, pero no para la estructura CHA. La diferente distribución de productos obtenida con el zeotipo SAPO-34 se debe a la mayor flexibilidad de dicho material comparado con la forma zeolita (SSZ-13), permitiendo una mayor contribución del mecanismo tipo “paring”, más selectivo a propeno y buteno.

Por último, se ha intentado racionalizar la distribución de productos con un parámetro que dependa de la arquitectura del material microporoso. Este parámetro, denominado  $E_{int(7/5)}$  y estimado a partir de cálculos periódicos DFT, muestra una buena correlación con la distribución de productos obtenida experimentalmente para los distintos materiales sintetizados en la reacción de metanol a olefinas, especialmente cuando las cavidades de las zeolitas de poro pequeño presentan un tamaño entre 7.2 y 9 Å.



### 4.3. Referencias

1. Tosheva, L. & Valtchev, V. P. Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications. *Chem. Mater.* **17**, 2494–2513 (2005).
2. Valtchev, V. & Tosheva, L. Porous Nanosized Particles: Preparation, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **113**, 6734–6760 (2013).
3. Prieto, G. Carbon Dioxide Hydrogenation into Higher Hydrocarbons and Oxygenates: Thermodynamic and Kinetic Bounds and Progress with Heterogeneous and Homogeneous Catalysis. *ChemSusChem* **10**, 1056–1070 (2017).
4. Lee, M.-D., Lee, J.-F., Chang, C.-S. & Dong, T.-Y. Effects of addition of chromium, manganese, or molybdenum to iron catalysts for carbon dioxide hydrogenation. *Appl. Catal.* **72**, 267–281 (1991).
5. Lee, J.-F., Chern, W.-S., Lee, M.-D. & Dong, T.-Y. Hydrogenation of carbon dioxide on iron catalysts doubly promoted with manganese and potassium. *Can. J. Chem. Eng.* **70**, 511–515 (1992).
6. Weatherbee, G. D. & Bartholomew, C. H. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals: IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru. *J. Catal.* **87**, 352–362 (1984).
7. Guerrero-Ruiz, A. & Rodríguez-Ramos, I. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on carbon-supported nickel and cobalt. *React. Kinet. Catal. Lett.* **29**, 93–99 (1985).
8. Dorner, R. W., Hardy, D. R., Williams, F. W. & Willauer, H. D. Heterogeneous catalytic CO<sub>2</sub> conversion to value-added hydrocarbons. *Energy Environ. Sci.* **3**, 884–890 (2010).
9. Jahangiri, H., Bennett, J., Mahjoubi, P., Wilson, K. & Gu, S. A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 2210–2229 (2014).
10. Ramirez, A., Gevers, L., Bavykina, A., Ould-Chikh, S. & Gascon, J. Metal Organic Framework-Derived Iron Catalysts for the Direct Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Short Chain Olefins. *ACS Catal.* **8**, 9174–9182 (2018).
11. Kim, H., Choi, D.-H., Nam, S.-S., Choi, M.-J. & Lee, K.-W. The selective synthesis of lower olefins(C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub>) by the CO<sub>2</sub> hydrogenation over Iron

- catalysts promoted with Potassium and supported on ion exchanged(H, K) Zeolite-Y. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (eds. Inui, T., Anpo, M., Izui, K., Yanagida, S. & Yamaguchi, T.) vol. 114 407–410 (Elsevier, 1998).
12. Nam, S.-S., Kim, H., Kishan, G., Choi, M.-J. & Lee, K.-W. Catalytic conversion of carbon dioxide into hydrocarbons over iron supported on alkali ion-exchanged Y-zeolite catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **179**, 155–163 (1999).
  13. Dokania, A., Ramirez, A., Bavykina, A. & Gascon, J. Heterogeneous Catalysis for the Valorization of CO<sub>2</sub>: Role of Bifunctional Processes in the Production of Chemicals. *ACS Energy Lett.* **4**, 167–176 (2019).
  14. Wei, J. *et al.* Directly converting CO<sub>2</sub> into a gasoline fuel. *Nat. Commun.* **8**, 15174 (2017).
  15. Ferri, P. *et al.* Impact of Zeolite Framework Composition and Flexibility on Methanol-To-Olefins Selectivity: Confinement or Diffusion? *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 19708–19715 (2020).
  16. Ramirez, A. *et al.* Tandem Conversion of CO<sub>2</sub> to Valuable Hydrocarbons in Highly Concentrated Potassium Iron Catalysts. *ChemCatChem* **11**, 2879–2886 (2019).
  17. Schulz, H., Riedel, T. & Schaub, G. Fischer–Tropsch principles of co-hydrogenation on iron catalysts. *Top. Catal.* **32**, 117–124 (2005).
  18. Patzlaff, J., Liu, Y., Graffmann, C. & Gaube, J. Studies on product distributions of iron and cobalt catalyzed Fischer–Tropsch synthesis. *Appl. Catal. Gen.* **186**, 109–119 (1999).
  19. Patzlaff, J., Liu, Y., Graffmann, C. & Gaube, J. Interpretation and kinetic modeling of product distributions of cobalt catalyzed Fischer–Tropsch synthesis. *Catal. Today* **71**, 381–394 (2002).
  20. Torres Galvis, H. M. *et al.* Supported Iron Nanoparticles as Catalysts for Sustainable Production of Lower Olefins. *Science* **335**, 835–838 (2012).
  21. Florindo, B., Catuzo, G. & Martins, L. Porosity of CHA Zeolite Driving the Formation of Polyaromatic Coke Species in the Methanol to Olefins Reaction. *J. Braz. Chem. Soc.* (2021)
  22. Díaz-Rey, M. R. *et al.* Efficient Oligomerization of Pentene into Liquid Fuels on Nanocrystalline Beta Zeolites. *ACS Catal.* **7**, 6170–6178 (2017).

23. Gallego, E. M. *et al.* Simple organic structure directing agents for synthesizing nanocrystalline zeolites. *Chem. Sci.* **8**, 8138–8149 (2017).
24. Martínez-Franco, R. *et al.* High-silica nanocrystalline Beta zeolites: efficient synthesis and catalytic application. *Chem. Sci.* **7**, 102–108 (2015).
25. Gallego, E. M. *et al.* Making Nanosized CHA Zeolites with Controlled Al Distribution for Optimizing Methanol-to-Olefin Performance. *Chem. – Eur. J.* **24**, 14631–14635 (2018).
26. Cambor, M. A., Corma, A. & Valencia, S. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. *Microporous Mesoporous Mater.* **25**, 59–74 (1998).
27. Boronat, M. & Corma, A. What Is Measured When Measuring Acidity in Zeolites with Probe Molecules? *ACS Catal.* **9**, 1539–1548 (2019).
28. Arora, S. S., Shi, Z. & Bhan, A. Mechanistic Basis for Effects of High-Pressure H<sub>2</sub> Cofeeds on Methanol-to-Hydrocarbons Catalysis over Zeolites. *ACS Catal.* **9**, 6407–6414 (2019).
29. Dusselier, M. & Davis, M. E. Small-Pore Zeolites: Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **118**, 5265–5329 (2018).
30. Moliner, M., Martínez, C. & Corma, A. Synthesis Strategies for Preparing Useful Small Pore Zeolites and Zeotypes for Gas Separations and Catalysis. *Chem. Mater.* **26**, 246–258 (2014).
31. Ramirez, A. *et al.* Effect of Zeolite Topology and Reactor Configuration on the Direct Conversion of CO<sub>2</sub> to Light Olefins and Aromatics. *ACS Catal.* **9**, 6320–6334 (2019).
32. Weber, J. L., Dugulan, I., de Jongh, P. E. & de Jong, K. P. Bifunctional Catalysis for the Conversion of Synthesis Gas to Olefins and Aromatics. *ChemCatChem* **10**, 1107–1112 (2018).
33. Vermeiren, W. & Gilson, J.-P. Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. *Top. Catal.* **52**, 1131–1161 (2009).
34. Tsai, T.-C., Liu, S.-B. & Wang, I. Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **181**, 355–398 (1999).
35. Haw, J. F., Song, W., Marcus, D. M. & Nicholas, J. B. The Mechanism of Methanol to Hydrocarbon Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **36**, 317–326 (2003).

36. Olsbye, U. *et al.* Conversion of Methanol to Hydrocarbons: How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 5810–5831 (2012).
37. Speybroeck, V. V. *et al.* First principle chemical kinetics in zeolites: the methanol-to-olefin process as a case study. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7326–7357 (2014).
38. Yarulina, I., Chowdhury, A. D., Meirer, F., Weckhuysen, B. M. & Gascon, J. Recent trends and fundamental insights in the methanol-to-hydrocarbons process. *Nat. Catal.* **1**, 398–411 (2018).
39. Li, J. *et al.* Cavity Controls the Selectivity: Insights of Confinement Effects on MTO Reaction. *ACS Catal.* **5**, 661–665 (2015).
40. Zhang, W. *et al.* Methanol to Olefins Reaction over Cavity-type Zeolite: Cavity Controls the Critical Intermediates and Product Selectivity. *ACS Catal.* **8**, 10950–10963 (2018).
41. Pinilla-Herrero, I., Olsbye, U., Márquez-Álvarez, C. & Sastre, E. Effect of framework topology of SAPO catalysts on selectivity and deactivation profile in the methanol-to-olefins reaction. *J. Catal.* **352**, 191–207 (2017).
42. Pinilla-Herrero, I., Márquez-Álvarez, C. & Sastre, E. Complex relationship between SAPO framework topology, content and distribution of Si and catalytic behaviour in the MTO reaction. *Catal. Sci. Technol.* **7**, 3892–3901 (2017).
43. Bhawe, Y. *et al.* Effect of Cage Size on the Selective Conversion of Methanol to Light Olefins. *ACS Catal.* **2**, 2490–2495 (2012).
44. Kang, J. H. *et al.* Further Studies on How the Nature of Zeolite Cavities That Are Bounded by Small Pores Influences the Conversion of Methanol to Light Olefins. *ChemPhysChem* **19**, 412–419 (2018).
45. Kang, J. H., Alshafei, F. H., Zones, S. I. & Davis, M. E. Cage-Defining Ring: A Molecular Sieve Structural Indicator for Light Olefin Product Distribution from the Methanol-to-Olefins Reaction. *ACS Catal.* **9**, 6012–6019 (2019).
46. Li, C. *et al.* Synthesis of reaction-adapted zeolites as methanol-to-olefins catalysts with mimics of reaction intermediates as organic structure-directing agents. *Nat. Catal.* **1**, 547–554 (2018).

47. Ferri, P. *et al.* Chemical and Structural Parameter Connecting Cavity Architecture, Confined Hydrocarbon Pool Species, and MTO Product Selectivity in Small-Pore Cage-Based Zeolites. *ACS Catal.* **9**, 11542–11551 (2019).
48. Martínez-Franco, R., Li, Z., Martínez-Triguero, J., Moliner, M. & Corma, A. Improving the catalytic performance of SAPO-18 for the methanol-to-olefins (MTO) reaction by controlling the Si distribution and crystal size. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 2796–2806 (2016).
49. Ilias, S. & Bhan, A. Mechanism of the Catalytic Conversion of Methanol to Hydrocarbons. *ACS Catal.* **3**, 18–31 (2013).
50. Ferri, P. *et al.* The Limits of the Confinement Effect Associated to Cage Topology on the Control of the MTO Selectivity. *ChemCatChem* **13**, 1578–1586 (2021).
51. McCann, D. M. *et al.* A Complete Catalytic Cycle for Supramolecular Methanol-to-Olefins Conversion by Linking Theory with Experiment. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 5179–5182 (2008).
52. De Wispelaere, K., Hemelsoet, K., Waroquier, M. & Van Speybroeck, V. Complete low-barrier side-chain route for olefin formation during methanol conversion in H-SAPO-34. *J. Catal.* **305**, 76–80 (2013).
53. Hemelsoet, K., Van der Mynsbrugge, J., De Wispelaere, K., Waroquier, M. & Van Speybroeck, V. Unraveling the Reaction Mechanisms Governing Methanol-to-Olefins Catalysis by Theory and Experiment. *ChemPhysChem* **14**, 1526–1545 (2013).
54. Olah, G. A. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2636–2639 (2005).
55. Tian, P., Wei, Y., Ye, M. & Liu, Z. Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization. *ACS Catal.* **5**, 1922–1938 (2015).
56. Huber, G. W., Iborra, S. & Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem. Rev.* **106**, 4044–4098 (2006).
57. H., van K., Lobo, R. F. & Martínez-Iñesta, M. M. A reinvestigation of the disorder in zeolite UTD-1. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (eds. van Steen, E., Claeys, M. & Callanan, L. H.) vol. 154 1180–1187 (Elsevier, 2004).

58. Li, J. *et al.* Observation of Heptamethylbenzenium Cation over SAPO-Type Molecular Sieve DNL-6 under Real MTO Conversion Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 836–839 (2012).
59. Xu, S. *et al.* Direct Observation of Cyclic Carbenium Ions and Their Role in the Catalytic Cycle of the Methanol-to-Olefin Reaction over Chabazite Zeolites. *Angew. Chem.* **125**, 11778–11782 (2013).
60. Wang, C.-M., Wang, Y.-D. & Xie, Z.-K. Verification of the dual cycle mechanism for methanol-to-olefin conversion in HSAPO-34: a methylbenzene-based cycle from DFT calculations. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 2631–2638 (2014).
61. Wang, C.-M., Wang, Y.-D., Du, Y.-J., Yang, G. & Xie, Z.-K. Similarities and differences between aromatic-based and olefin-based cycles in H-SAPO-34 and H-SSZ-13 for methanol-to-olefins conversion: insights from energetic span model. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 4354–4364 (2015).
62. LaPierre, R. B. *et al.* The framework topology of ZSM-12: A high-silica zeolite. *Zeolites* **5**, 346–348 (1985).

## Capítulo 5.

# Control de centros metálicos en posiciones extra-red en zeolitas: centros aislados frente a nanopartículas

### **5.1. Efecto del tamaño de la especie metálica en la reacción de oxidación de CO: centros aislados frente a nanopartículas en CHA**

#### **5.1.1. Introducción**

Los catalizadores con metales de transición altamente dispersos se utilizan ampliamente en procesos químicos y petroquímicos.<sup>1</sup> Sus propiedades catalíticas están determinadas por la naturaleza de las especies activas, que a menudo varía durante el transcurso de la reacción en función de la temperatura y de la interacción con los componentes reactivos presentes en el medio.<sup>1,2</sup> En particular, los catalizadores de metales nobles tienden a sufrir una desactivación permanente por sinterización irreversible cuando se exponen a una atmósfera redox o a procesos hidrotermales severos.<sup>1,3</sup> Numerosas investigaciones científicas, llevadas a cabo en la última década, se han centrado en mejorar la estabilidad de metales de transición bien dispersos empleados como catalizadores en condiciones de proceso

industrialmente relevantes. El reto es incluso mayor cuando los centros activos son átomos metálicos aislados o grupos de unos pocos átomos (“clústers”).<sup>4</sup> Esos centros activos han generado un gran interés en la comunidad científica ya que generalmente presentan comportamientos catalíticos diferentes a los de catalizadores metálicos más convencionales,<sup>1,4-6</sup> como nanopartículas o partículas de mayor tamaño.<sup>7,8</sup>

Para ayudar a estabilizar el metal, se suele utilizar una segunda estructura más robusta, llamada soporte, que, además de actuar como sólido diluyente de los centros activos, aporta resistencia al catalizador y favorece la transferencia de materia y de calor.<sup>4</sup> Aunque es posible depositar átomos individuales o agrupaciones de metales de pocos átomos sobre el soporte, estabilizar estos centros metálicos activos es particularmente complicado en procesos que requieren de alta temperatura y/o presión, o en los que los catalizadores se ven sometidos a etapas oxidativas y reductoras alternas (por ejemplo ciclos de reacción-regeneración). Estas condiciones de trabajo tan severas favorecen la aglomeración de metales, lo que implica una pérdida de superficie metálica disponible y, por tanto, limita las aplicaciones prácticas de esos catalizadores en procesos industriales. La desactivación de los catalizadores metálicos puede ser debida a diferentes mecanismos de pérdida de actividad en condiciones variables. Por un lado, la sinterización de los metales nobles puede ocurrir debido al movimiento browniano, generalmente predominante en corrientes de H<sub>2</sub> (por ejemplo, durante los pasos de preactivación o en las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación); por otro lado, según se ha descrito, la maduración de Ostwald (“Ostwald ripening”) tiene lugar a través de intermediarios de un solo átomo y generalmente se ve favorecida en corrientes de O<sub>2</sub> (por ejemplo durante las etapas de combustión del coque);<sup>3,9</sup> finalmente, para temperaturas superiores a 400°C, también se pueden formar especies volátiles de óxidos metálicos (MeO<sub>x</sub>), que deben atraparse antes de que comiencen incorporarse a otras partículas metálicas distantes, contribuyendo así a los problemas de sinterización.<sup>3,10</sup>



De entre los numerosos soportes descritos, las zeolitas pueden ser adecuadas, no sólo con este fin, sino porque gracias a su elevada estabilidad térmica e hidrotérmica, su gran área superficial y su naturaleza porosa, permiten estabilizar centros metálicos de distinta naturaleza, desde centros aislados a nanopartículas, y construir catalizadores multifuncionales eficientes.<sup>11-17</sup> Además, sus estructuras cristalinas bien definidas pueden desempeñar funciones similares a los ligandos en sistemas organometálicos y biológicos, al mismo tiempo que pueden ayudar a estabilizar átomos y grupos metálicos aislados mediante su encapsulamiento y su interacción metal-soporte.

#### **5.1.1.1. Dinámica de los átomos metálicos y grupos de átomos metálicos sobre el soporte**

Varias publicaciones recientes han evidenciado la naturaleza dinámica de los centros metálicos activos en el interior de zeolitas usando técnicas de caracterización “in situ”, mostrando procesos cíclicos de formación de “clústeres metálicos” y su posterior re-dispersión al entrar en contacto con los componentes de la fase reactiva.<sup>15,18-20</sup> Las posibles dinámicas de los átomos o grupo de átomos metálicos soportados se resumen en la Figura 5.1. Éstas dependen de la naturaleza de los metales implicados, de la interacción metal-soporte y/o de la atmósfera de reacción.

El primer caso corresponde a un cambio de coordinación en el entorno. Esta dinámica puede ocurrir cuando el soporte es un material poroso como MOF o zeolita por el cual el átomo aislado puede migrar de un tipo de sitio de unión a otro a través del canal, poro o cavidad presente en el material portador (ver A de la Figura 5.1). El segundo movimiento se centra en la atomicidad de las especies metálicas, es decir, del tamaño del centro activo. Los átomos metálicos aislados pueden cambiar a grupos de metales con unos pocos átomos y/o a nanopartículas con decenas o cientos de átomos, en ocasiones de manera reversible, dependiendo de las condiciones de reacción y de las propiedades fisicoquímicas del catalizador (ver B de la

Figura 5.1). Por ejemplo, átomos aislados de Pt soportado sobre alúmina se aglomeran en grupos de átomos de Pt y en nanopartículas de Pt tras su exposición a una mezcla reactiva  $\text{CO}+\text{O}_2$ ; en cambio, esta sinterización se minimiza cuando la alúmina se sustituye por  $\text{CeO}_2$ , evidenciándose así el papel de la interacción soporte-metal en el tamaño de la partícula metálica.<sup>21</sup> El último caso se refiere a materiales bimetálicos soportados. La estructura de una nanopartícula bimetálica puede sufrir una transformación reversible debido al cambio de la atmósfera o del entorno, en la que la aleación pasa de estar formada por átomos aislados en una matriz del segundo metal a la segregación de los dos metales (ver C de la Figura 5.1).

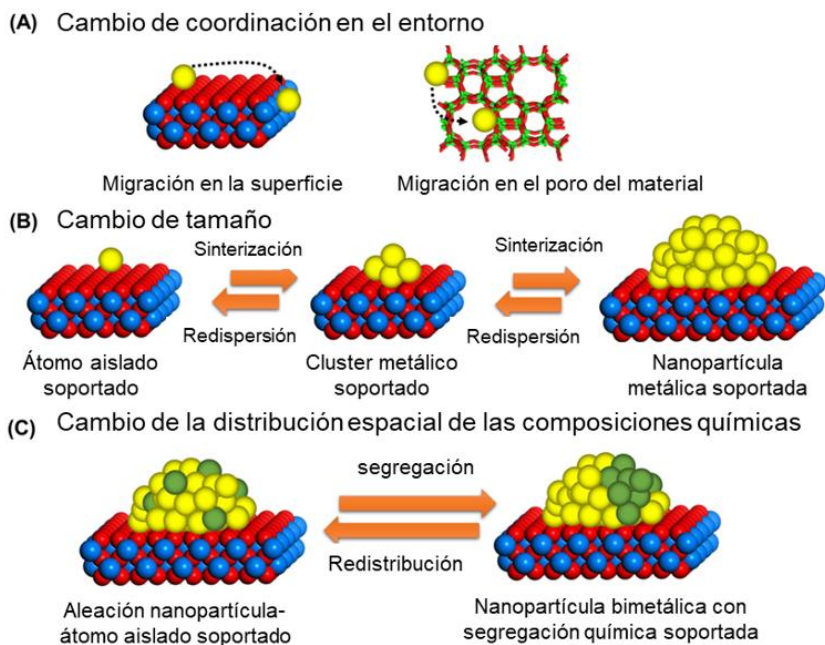


Figura 5.1. Dinámica de especies metálicas soportadas en función de la coordinación del entorno (A), del cambio de tamaño de la partícula metálica (B) y de la distribución espacial de las composiciones químicas de la nanopartícula (C)<sup>22</sup>

### 5.1.1.2. Versatilidad de la zeolita CHA como soporte

Muchos procesos industriales requieren de condiciones particularmente severas (presión, temperatura y/o estrés redox) para superar las limitaciones cinéticas o termodinámicas, condiciones en las que la mayoría de los catalizadores industriales sufren fenómenos de desactivación por sinterización del metal. No obstante, cuando el soporte es un sólido microporoso bien estructurado, como una zeolita, surgen oportunidades de estabilización de estos catalizadores mediante la encapsulación de las nanopartículas metálicas en sus canales. Con el fin de minimizar esta desactivación por sinterización se han preparado numerosas zeolitas con contenido metálico de diferente tipo mediante métodos de síntesis directa o métodos post-sintéticos.<sup>11–13,18</sup> En general, se ha observado que las zeolitas de poro pequeño con cavidades son más eficientes a la hora de estabilizar nanopartículas pequeñas que las zeolitas de poro medio y/o grande, sobre todo cuando se someten a condiciones severas de reacción y/o envejecimiento.<sup>23,24</sup> Por ello, el encapsulamiento de metales dentro de zeolitas de poro pequeño ha recibido mucha atención recientemente como una forma de mejorar la resistencia a la sinterización de los metales, reportándose diseños de catalizadores de metales nobles sobre zeolitas que no solo son activos y selectivos sino también altamente estables en una variedad de condiciones de reacción.<sup>23,24</sup>

Recientemente, se ha descrito la estabilización de varios metales (Pt, Pd y PtPd bimetálico) dentro de las cavidades de zeolita CHA, bajo condiciones redox severas (es decir, a temperaturas de hasta 650°C, atmósferas de H<sub>2</sub> y/o O<sub>2</sub>, y presencia de vapor de agua).<sup>23,24</sup> Estos materiales ofrecen tres ventajas importantes para su uso como catalizadores heterogéneos: 1) alta estabilidad hidrotérmica; 2) selectividad de forma debida a las dimensiones de los poros (4 Å), para discriminar moléculas en función de su tamaño y 3) control de la especiación de metales, desde átomos individuales hasta pequeños clústeres metálicos (aproximadamente 1 nm).<sup>23,24</sup> Estas propiedades muestran la versatilidad del sistema metal-CHA,

el cual es bastante inusual en los sistemas metal-zeolitas. Por ello, en esta parte del capítulo, se estudian las propiedades del sistema Pt-CHA como catalizador de oxidación heterogéneo eficiente y robusto.

La oxidación a alta temperatura por especies de Pt aislado o por clústeres metálicos pequeños formados por pocos átomos de Pt sigue siendo difícil de evaluar debido a la dificultad de mantener una cantidad significativa de estos sitios activos en un entorno químico tan severo, a menos que el soporte también aporte características redox (es decir, soportes reducibles como el  $\text{CeO}_2$ ), hecho que complica desentrañar el papel exacto del metal soportado frente al del propio soporte.

En este capítulo, se ha evaluado el comportamiento intrínseco de átomos individuales de Pt y/o pequeños clústeres de Pt como especies oxidantes, usando un soporte no reducible como la zeolita CHA.<sup>23,24</sup> La reacción investigada es la oxidación de CO, con implicaciones industriales y medioambientales notables, siendo además conocido el papel negativo del CO en la estabilidad de las especies metálicas.<sup>25</sup> Es necesario comprender los procesos dinámicos para los catalizadores de oxidación a alta temperatura para identificar las verdaderas especies activas, y poder diseñar y optimizar mejor los catalizadores.

## **5.1.2. Influencia de la encapsulación de Pt en una reacción modelo (oxidación de CO)**

### **5.1.2.1. Síntesis y caracterización del catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

El catalizador de nanopartículas de platino soportadas sobre alúmina (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es ampliamente conocido y empleado a nivel comercial por la industria automotriz para mitigar las emisiones dañinas de CO de los gases de escape.<sup>26,27</sup> En este sentido, se ha preparado un catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con ~0.4% en peso de Pt mediante el proceso de impregnación a volumen de poro de Pt(NH<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en  $\gamma$ -alúmina. El tamaño promedio de las partículas de Pt obtenido es de ~2 nm tras la activación en H<sub>2</sub> a 400°C. (ver Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

H400 en la Figura 5.2, para más detalles experimentales consultar el Procedimiento de síntesis descrito en el Capítulo 3 de la presente tesis doctoral).

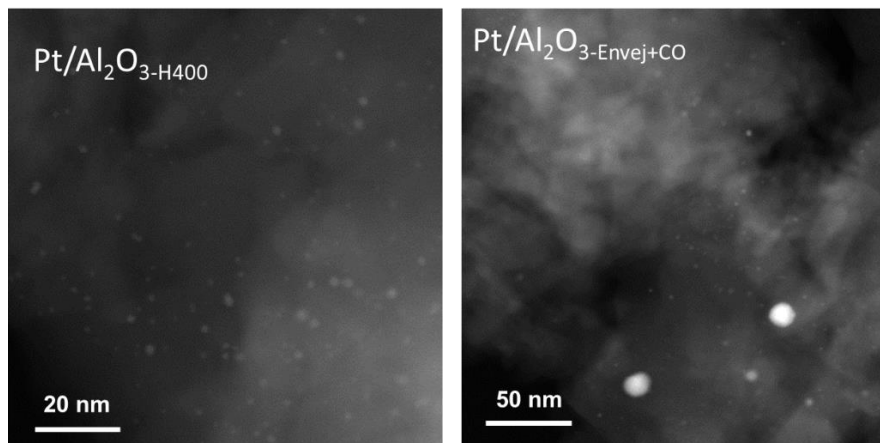


Figura 5.2. Imágenes STEM del catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tras el tratamiento de reducción (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H400) y después de tratamientos de envejecimiento y la reacción de oxidación de CO (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Envej+CO). Tratamientos de envejecimiento: aire a 750°C durante 13 horas

Este catalizador se ha estudiado para la reacción de oxidación de CO, en las condiciones de reacción: 0.1 g Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mezclado con 0.2 g de CSI, presión atmosférica, temperaturas de reacción desde 100 a 300°C; O<sub>2</sub>/CO de 6.3 mol/mol y caudal total de 130 mL/min (8.2 O<sub>2</sub> mL/min, 1.3 CO mL/min, resto N<sub>2</sub>). Tal y como se observa en la Figura 5.3, en la que se representa la variación de conversión de CO con la temperatura, la conversión completa de CO a CO<sub>2</sub> ocurre a 230°C (ver Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H400 en la Figura 5.3).

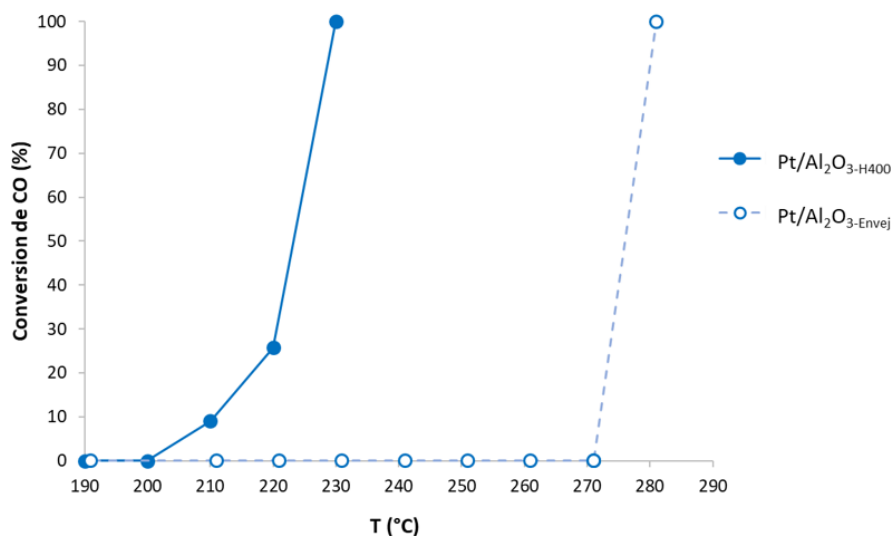


Figura 5.3. Conversión de CO a diferentes temperaturas usando el catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresco (símbolos llenos) y después de ser envejecido (símbolos vacíos). Tratamiento de envejecimiento: aire a 750°C durante 13 horas. Condiciones de reacción: 0.1 g Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mezclado con 0.2 g de CSi. Presión atmosférica, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 6.3 mol/mol, caudal total = 130 mL/min (8.2 O<sub>2</sub> mL/min, 1.3 CO mL/min, resto N<sub>2</sub>)

Se ha descrito en la bibliografía que los catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sufren una desactivación permanente cuando se exponen a condiciones oxidantes a altas temperaturas de reacción, hecho que puede explicarse por la sinterización de las nanopartículas de platino en partículas más grandes y la consiguiente pérdida de superficie metálica disponible.<sup>9,10</sup> De hecho, cuando este catalizador se somete a un tratamiento severo de envejecimiento en aire a 750°C durante 13 horas, la temperatura requerida para lograr la conversión total de CO a CO<sub>2</sub> aumenta considerablemente, de 230°C a 280°C (ver Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Envej en la Figura 5.3). Una visualización rápida del catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Envej por STEM revela claramente la formación, en cantidades significativas, de grandes aglomerados de Pt con tamaños de ~20 nm (ver Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Envej+CO en la Figura 5.2). Este crecimiento de partículas ocurre principalmente a través del fenómeno de maduración de Ostwald, donde pueden generarse fragmentos de metal móviles, es decir, PtO<sub>x</sub> volátil,

y quedar atrapados por otras partículas de metal más grandes, lo que resulta en la sinterización no deseada del metal.<sup>9,28</sup>

En un intento por evitar la sinterización del metal, recientemente se ha descrito la inclusión de un componente “capturador” de átomos (“atom trapping”) junto al el catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el fin de atrapar las especies móviles metálicas formadas, evitando así el fenómeno de maduración de Ostwald. En este sentido, la mezcla física de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con CeO<sub>2</sub> muestra una resistencia a la sinterización de metales sin precedentes cuando se somete a en condiciones severas (es decir, atmósferas oxidativas con temperaturas superiores a 750°C), gracias a la capacidad única de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> para atrapar los átomos de Pt, que evita la sinterización no deseada del metal, reteniendo así la actividad catalítica para la oxidación de CO después de envejecimientos severos a altas temperaturas.<sup>3</sup>

Recientemente, se ha demostrado la excelente capacidad de la zeolita CHA con relaciones de Si/Al ~7-10 para atrapar especies metálicas volátiles, es decir, PtO<sub>x</sub>, en condiciones oxidativas a alta temperatura, hecho que evita en gran medida la sinterización masiva no deseada del metal.<sup>23</sup> Por lo tanto, la racionalización en la preparación de la zeolita CHA con átomos de Pt, podría permitir obtener un material bifuncional único, con excelentes propiedades como catalizador de oxidación gracias a las nanopartículas metálicas encapsuladas en las cavidades de CHA, y como excelente soporte para “atrapar” átomos y evitar el fenómeno no deseado de maduración de Ostwald.

#### **5.1.2.2. Control del tamaño de partícula de Pt en la zeolita CHA para la reacción de Oxidación de CO**

La zeolita CHA de síntesis (CHA\_s.c.) muestra el patrón de DRX característico de la topología CHA (ver la Figura 5.4, para más de talles de su síntesis consultar el capítulo 3 Procedimiento experimental de la presente tesis doctoral) y una relación de ~7.3 (ver Tabla 5.1).

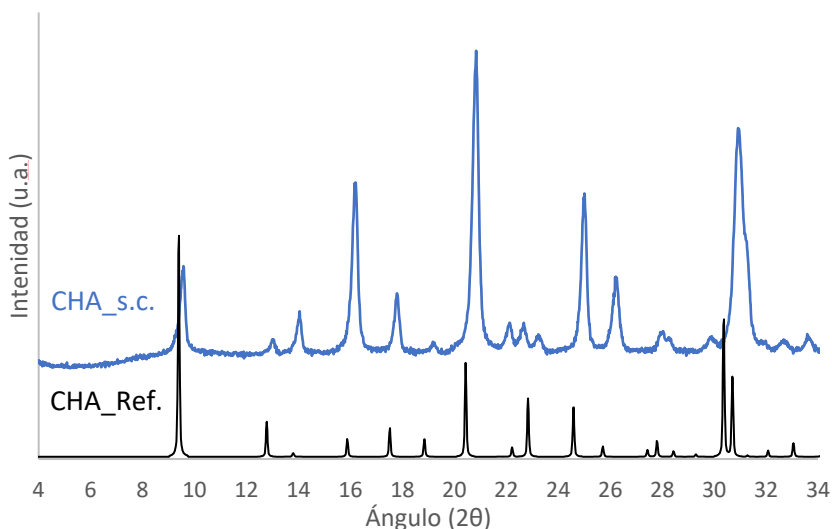


Figura 5.4. Patrón de DRX de la zeolita CHA

Tras calcinar el material CHA, se incorporó un  $\sim 0.4$  % en peso de Pt mediante impregnación a volumen de poro (ver capítulo 3 Procedimiento experimental de la presente tesis doctoral para más detalles de la preparación del catalizador).

Tabla 5.1. Análisis químico de la zeolita Pt/CHA

Muestra	Si/Al	Na (% peso)	Pt (% peso)	Na/Al	Pt/Al
Pt/CHA <sub>Ox</sub>	7.3	2.23	0.38	0.48	0.0098

Después de la introducción de Pt, la muestra de Pt/CHA<sub>Ox</sub> se activa en aire a 650°C durante 3 horas y se caracteriza por microscopía FESEM y STEM (ver Pt/CHA<sub>0650</sub> en la Figura 5.5a y c, respectivamente). El material resultante no muestra una agregación aparente de Pt en los cristales zeolíticos por FESEM (ver Figura 5.5a) y, no se observa la formación de nanopartículas y/o clústeres metálicos por microscopía STEM (ver Figura 5.5c). Sin embargo, si el catalizador se somete a una reducción a 400°C en H<sub>2</sub> tras la oxidación, claramente se observa la formación de pequeñas



nanopartículas de Pt con tamaños inferiores a 2 nm en el interior de los cristales de zeolita (ver Pt/CHA<sub>O650</sub> en la Figura 5.5d).

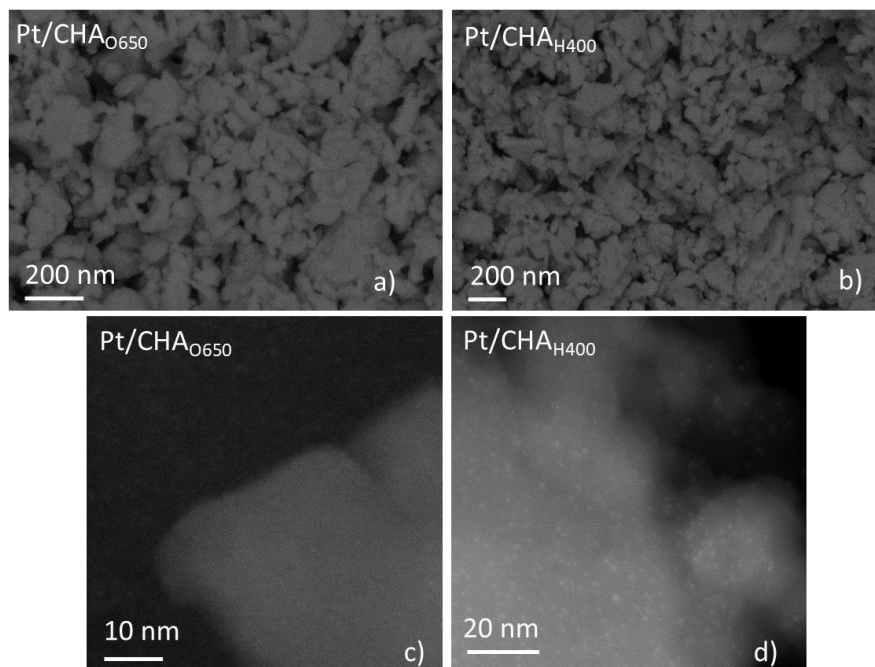


Figura 5.5. Imágenes FESEM y STEM de la zeolita Pt/CHA oxidada a 650°C (Pt/CHA<sub>O650</sub>) y reducida a 400°C (Pt/CHA<sub>H400</sub>).

Con el fin de conocer el entorno químico de las especies metálicas, se estudian ambos catalizadores por espectroscopía EXAFS. En las siguientes tablas se detallan los valores de ajuste de los espectros EXAFS, que no se incluyen en la presente tesis, pero que se pueden encontrar en las referencias.<sup>23,24</sup>

Tabla 5.2. Resumen de datos EXAFS de Pt-L3 Edge para la muestra Pt/CHA tras ser expuesta a distintas atmósferas (oxidativa o reductora)

Muestra	Contribución	N	R(Å)	$\Delta\sigma^2(\text{Å}^2)$	$\Delta E_0(\text{eV})$
Pt/CHA <sub>H400</sub>	Pt-Pt	7.4	2.74	0.0580	5.83
Pt/CHA <sub>O650</sub>	Pt-O	3.2	2.01	0.0016	1.24

Donde N, número de coordinación; R, distancia entre los átomos absorbentes y retrodispersores;  $\Delta\sigma^2$ , factor de Debye-Waller,  $\Delta E_0$ , corrección de potencial interno. Límites de error estimados: N, ~20%; R, ~0.02;  $\Delta\sigma^2$ , ~20%; y  $\Delta E_0$ , ~20%. Los espectros se han registrado después de los tratamientos correspondientes a 25°C en 4% H<sub>2</sub> (muestra reducida) o 20% O<sub>2</sub> (muestra oxidada).

El ajuste de los datos de EXAFS muestra una contribución Pt-O con longitud de enlace Pt-O de 2.01 Å y un número de coordinación Pt-O de 3 para Pt/CHA<sub>O650</sub> (ver Tabla 5.2), resultados que confirman la presencia de átomos aislados para la muestra Pt/CHA<sub>O650</sub>. Por otro lado, la muestra Pt/CHA<sub>H400</sub> revela la existencia de interacciones Pt-Pt, con enlaces Pt-Pt de 2.74 Å y un número promedio de coordinación de ~7, que es consistente con la formación de clústeres metálicos de ~1-1.5 nm.

La actividad catalítica para la reacción de oxidación de CO con los catalizadores tipo Pt/CHA se estudió con el catalizador pretratado en O<sub>2</sub> a 650°C (Pt/CHA<sub>O650</sub>) y H<sub>2</sub> a 400°C (Pt/CHA<sub>H400</sub>). Con fines comparativos, se añade el catalizador de referencia Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, activado en H<sub>2</sub>, cuya actividad catalítica se ha estudiado en el apartado anterior.

La Figura 5.6 muestra las curvas de conversión de CO para la reacción de oxidación de CO utilizando estos tres catalizadores en condiciones de reacción ricas en O<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>/CO=6.3). A pesar de que la temperatura de inicio de oxidación del CO para los catalizadores sigue el orden Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>400</sub><Pt/CHA<sub>O650</sub><Pt/CHA<sub>H400</sub>, la conversión completa del CO ocurre en un rango de temperatura bastante similar, entre 230 y 250°C para todos los catalizadores. Sin embargo, llama la atención que Pt/CHA<sub>O650</sub> (con átomos de

Pt individuales) y Pt/CHA<sub>H400</sub> (con nanopartículas de 0.8 a 1.5 nm) se comporten de manera similar.

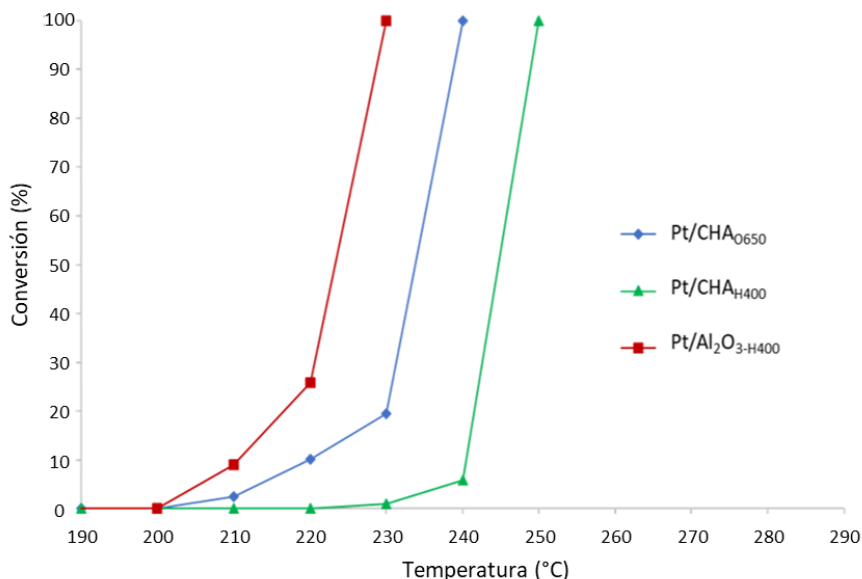


Figura 5.6. Conversión de CO a diferentes temperaturas usando los catalizadores Pt/CHA<sub>0650</sub>, Pt/CHA<sub>H400</sub> y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Condiciones de reacción: 0.1 g Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mezclado con 0.2 g de CSI. Presión atmosférica, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 6.3 mol/mol, caudal total = 130 mL/min (8.2 O<sub>2</sub> mL/min, 1.3 CO mL/min, resto N<sub>2</sub>)

Para comprender mejor estos resultados, se han caracterizado los catalizadores después de reacción mediante microscopía STEM, y se observa la presencia de nanopartículas metálicas en todos los casos (ver Figura 5.7). Este hecho es relevante para la muestra Pt/CHA<sub>0650</sub>, que inicialmente contenía átomos de Pt individuales, de lo que se puede claramente inferir que las especies metálicas aisladas sinterizan en la corriente de CO (incluso en condiciones claramente oxidativas empleadas, de O<sub>2</sub>/CO=6.3) para producir partículas relativamente más grandes, algunas de ellas > 4 nm y claramente fuera de los cristales de CHA (ver Figura 5.7A). Por el contrario, el catalizador Pt/CHA<sub>H400</sub> pre-reducido mantiene las partículas iniciales de 1 a 2 nm tras la reacción de oxidación de CO (ver Figura 5.7B).

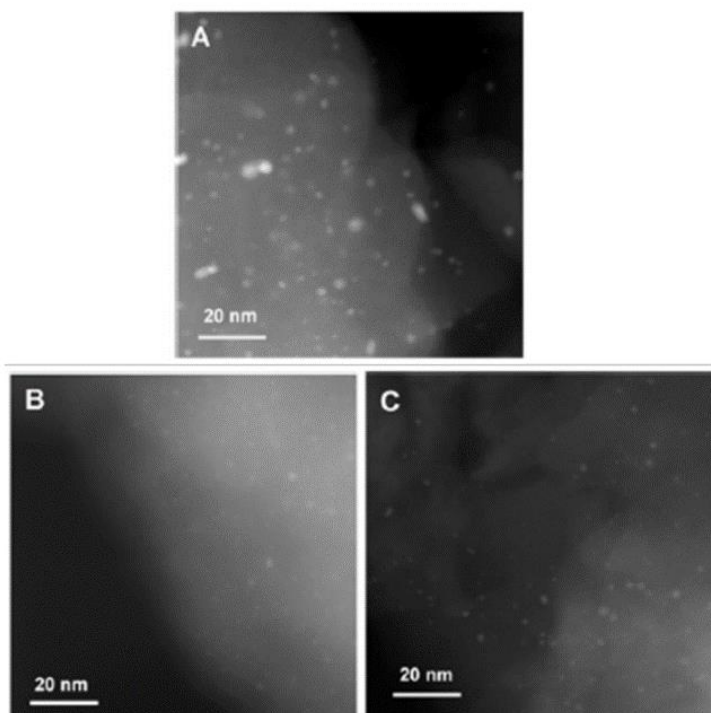


Figura 5.7. Imágenes STEM después de reacción de oxidación de CO de las muestras Pt/CHA<sub>0650</sub> (A), Pt/CHA<sub>H400</sub> (B) y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C)

El papel del CO como modificador de estructuras metálicas no es fácil de anticipar, aunque en general se ha demostrado que el CO causa la sinterización de diferentes especies de metales soportados.<sup>25</sup> De hecho, la adición oxidativa de CO al metal daría como resultado especies de M-CO inestables que migrarían hasta formar un nuevo grupo o nanopartícula metálica más estable. Los ensayos catalíticos realizados confirman que los átomos de Pt individuales en Pt/CHA<sub>0650</sub> no forman pequeños fragmentos o complejos de carbonilo estables en CO, sino nanopartículas grandes fuera de los cristales de zeolita (Figura 5.7A). Es probable que, durante este proceso de agregación, ocurran colisiones dentro de la zeolita entre los carbonilos metálicos formados y grupos -OH del soporte, pero se postula que su producto es bastante inestable o, de lo contrario, no se acumularía ningún metal en la superficie externa del soporte zeolítico.

Este escenario se puede evitar, sin embargo, si se generan de manera intencionada clústeres de Pt suficientemente grandes dentro de la zeolita antes de la exposición a la corriente de CO, como en Pt/CHA<sub>H400</sub>, clústeres que permanecen prácticamente inalterados después de la interacción con CO (Figura 5.7B). Estos grupos de Pt de 1 a 2 nm dentro del CHA resisten, por lo tanto, cualquier ataque oxidativo (redispersante) del CO en las condiciones de reacción investigadas.

Por otro lado, muchas aplicaciones de oxidación de CO requieren que el metal permanezca estable después de estar expuesto a condiciones particularmente extremas, por ejemplo, las que ocurren en motores de combustión de automóviles.<sup>26,27,29</sup> Para simular condiciones similares, se expusieron tanto la muestra de referencia Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como la muestra Pt/CHA<sub>H400</sub> a condiciones severas de temperatura (750°C) en aire durante 13 h antes de repetir la prueba catalítica.

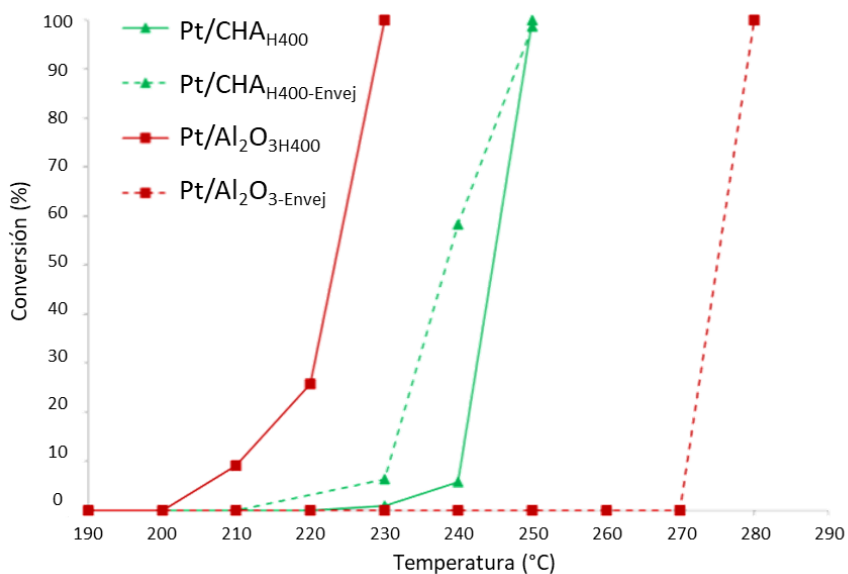


Figura 5.8. Conversión de CO a diferentes temperaturas usando catalizadores Pt/CHA<sub>H400</sub> y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en su forma inicial (lleno) y después de ser envejecido (vacío). Tratamiento de envejecimiento: aire a 750°C durante 13 horas seguido de un tratamiento con H<sub>2</sub> a 400°C durante 2 h para la muestra Pt/CHA<sub>H400</sub>, y aire a 750°C durante 13 horas para Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Debido a la severidad de este tratamiento, la temperatura de reacción de inicio de la muestra de referencia de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se incrementó notablemente de 210°C a > 270°C (Figura 5.8), cambio que se puede explicar principalmente por sinterización significativa de las especies metálicas iniciales, observándose la formación de aglomerados de Pt con tamaños superiores a 20 nm en las imágenes de STEM de la muestra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> envejecida (Figura 5.9b). Este resultado es consistente con la literatura previa.<sup>9,10</sup> La agregación se atribuye a que tiene lugar la maduración de Ostwald de especies volátiles de PtO<sub>x</sub> que surgen de las pequeñas nanopartículas de Pt, y que quedan atrapadas por otras más grandes (más estables), lo que resulta en un crecimiento general de partículas.<sup>9,28</sup> Sin embargo, el catalizador de Pt/CHA<sub>H400</sub> tras ser envejecido y reducido mantiene la dispersión de las nanopartículas de Pt encapsuladas en los cristales de CHA (ver Figura 5.9a), y también la actividad catalítica por la oxidación de CO (ver Figura 5.8).

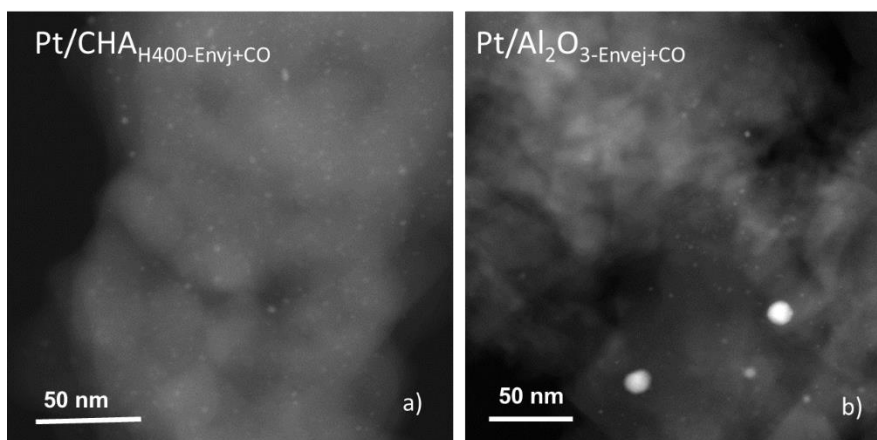


Figura 5.9. Imágenes STEM de los catalizadores Pt/CHA<sub>H400</sub>-Envej+CO (a) y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Envej+CO (b) después de tratamientos de envejecimiento y la reacción de oxidación de CO. Tratamientos de envejecimiento: aire a 750°C durante 13 horas seguido de un tratamiento de H<sub>2</sub> a 400°C durante 2 horas para la muestra Pt/CHA<sub>H400</sub>, y aire a 750°C durante 13 horas para la muestra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Estos resultados ensalzan una vez más la importancia de comprender la influencia de las interacciones gas/sólido para diseñar de manera eficiente catalizadores que sean activos y estables en condiciones severas de trabajo.<sup>18</sup>

### 5.1.3. Conclusiones

La zeolita CHA es un excelente soporte para encapsular especies metálicas, minimizando problemas de sinterización que suelen aparecer en condiciones severas de operación.<sup>23,24</sup> Se ha evaluado la estabilidad de las especies de Pt aislados en la zeolita CHA tras la reacción de oxidación de CO y tras procesos de envejecimiento severos a altas temperaturas, durante los cuales los catalizadores comerciales de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sufren problemas de sinterización. El catalizador de Pt/CHA envejecido, activado en H<sub>2</sub> antes de la reacción de oxidación de CO, se comporta prácticamente igual que el catalizador sin envejecer, ya que la distribución del tamaño de partícula de las imágenes STEM permanece prácticamente inalterada (ver Figura 5.9). Las especies de Pt en el interior de la estructura CHA, se estabilizan en pequeños grupos de metales durante los procesos que implican la presencia de CO, lo que conduce a una alta actividad y una estabilidad mejorada en comparación con los catalizadores de referencia de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se deduce que el haber creado clústeres de Pt previamente, mediante un tratamiento de reducción con H<sub>2</sub>, evita un crecimiento posterior de estos pequeños grupos por agregación de más átomos de Pt, como ocurre con la muestra solamente oxidada a 650°C. Además, el catalizador reducido con H<sub>2</sub>, no solo es estable, sino más activo en comparación con el catalizador de referencia de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de un solo paso de envejecimiento, hecho que muestra importantes implicaciones desde un punto de vista aplicado (ver Figura 5.8).

## **5.2. Encapsulación de nanopartículas de Ge@C en una matriz de zeolita como material conductor**

### **5.2.1. Introducción**

A menudo se modifica la composición química de las zeolitas, introduciendo otros heteroátomos que varían las propiedades físico-químicas del material. En muchas ocasiones son de carácter metálico y se forman centros activos con excelentes propiedades catalíticas. Normalmente, este centro metálico se deposita en posiciones extra-red sobre la estructura de la zeolita, que actúa como un soporte de dispersión y, mediante las condiciones adecuadas, se controla el tamaño y la posición del centro activo. En otras ocasiones, el heteroátomo introducido forma parte de la red cristalina, llegando a tener cierto efecto director de estructura, como ocurre con el Ge.<sup>30</sup>

La introducción de germanio en el medio de síntesis ha permitido la síntesis de nuevas zeolitas de poro grande y extra-grande, debido a la predisposición única del Ge para incorporarse en determinadas unidades secundarias de construcción, como por ejemplo los dobles anillos de 4 miembros (DA4).<sup>31-37</sup> Sin embargo, la labilidad del átomo de Ge en la estructura zeolítica, debida a su facilidad para hidrolizarse una vez eliminado el compuesto orgánico del interior de los poros y cavidades, limita la estabilidad de los silicogermanatos de alto contenido de Ge y, por tanto, dificulta sus aplicaciones como catalizador.<sup>38</sup> Por ello, muchas investigaciones científicas se han centrado recientemente en el desarrollo de métodos de extracción de Ge o incorporación de átomos más estables hidrotérmicamente mediante tratamientos post-sintéticos.<sup>39-42</sup>

Por otro lado, la utilización de Ge metálico en materiales electrónicos ha recibido una gran atención en la última década, ya que el germanio presenta una conductividad eléctrica que es  $10^4$  veces mayor comparada con la del silicio.<sup>43,44</sup> En cambio, el uso de Ge metálico en dispositivos electrónicos presenta varios inconvenientes, como el alto coste de la materia prima y la



baja estabilidad causada por su fácil oxidación.<sup>45,46</sup> Para sortear estas limitaciones, muchos esfuerzos científicos se han centrado en desarrollar métodos de síntesis eficientes para maximizar la utilización del Ge y proteger adecuadamente su superficie externa para impedir la oxidación indeseada y/o la sinterización del metal.

A la luz de la revolución electrónica que nuestra sociedad ha experimentado en los últimos 20 años, con un desarrollo continuo de las tecnologías de la información y la comunicación, se han dedicado muchos esfuerzos de investigación al diseño de materiales electrónicos más eficientes, duraderos y baratos. Los materiales electrónicos más estudiados están basados, en general, en metales, polímeros, cerámicas, grafenos y/o “composites”.<sup>47</sup>

Las estrategias más avanzadas para abordar estos retos incluyen la nanoestructuración de cristales de Ge en nanopartículas<sup>48,49</sup> o nanohilos (nanowires, NW),<sup>43,44,50</sup> su dispersión en soportes de gran superficie,<sup>51,52</sup> y su encapsulación dentro de matrices porosas.<sup>53,54</sup> La síntesis controlada de nanopartículas de Ge con tamaños inferiores a 50 nm es importante para mejorar el rendimiento electrónico en diferentes aplicaciones. Por ejemplo, cuando se utilizan como electrodos en baterías de iones de litio, las partículas pequeñas de Ge pueden aliviar las tensiones físicas asociadas a la captación/liberación de Li.<sup>48,49,55</sup> Desgraciadamente, la aglomeración de nanopartículas muy pequeñas de Ge en condiciones de funcionamiento es un problema grave que compromete su capacidad electrónica global y dificulta su rendimiento en estos dispositivos.<sup>52,56</sup> Algunas propuestas para evitar la aglomeración de Ge no deseada son la síntesis de partículas tipo “core-shell” Ge@C o la encapsulación de nanopartículas de Ge en redes tridimensionales de grafeno.<sup>52,54</sup> En particular, la presencia de especies aromáticas de C en los compuestos híbridos de Ge@C puede mejorar las propiedades químicas, reducir la sinterización del metal y ofrecer un transporte de electrones y un contacto eléctrico superior entre las nanopartículas metálicas.<sup>57</sup> La síntesis de estos materiales suele implicar la

reducción con hidrógeno y/o gases inertes (es decir, N<sub>2</sub> o Ar) a altas temperaturas (por encima de 600 °C) de un precursor de Ge previamente depositado,<sup>49,54,58</sup> procedimiento que no permite controlar adecuadamente el tamaño de las partículas o el grado de encapsulación/dispersión en el compuesto final de Ge@C.

Dadas las características que presentan las zeolitas que contienen germanio, en esta parte del capítulo se presentan como precursores ideales para sintetizar materiales híbridos basados en Ge, con una conductividad y estabilidad extraordinaria. En primer lugar, el amplio intervalo de relaciones Si/Ge accesibles para las distintas zeolitas, junto con la naturaleza lábil de los átomos de Ge coordinados tetraédricamente en las estructuras zeolíticas,<sup>30,59,60</sup> permite la liberación controlada de cantidades de Ge mediante sencillos tratamientos post-sintéticos. En segundo lugar, la topología microporosa de la zeolita<sup>61</sup> puede ayudar a confinar automáticamente estas especies de Ge extra-red sin necesidad de protocolos adicionales de encapsulación. En tercer lugar, la presencia de moléculas orgánicas utilizadas como agentes directores de estructura orgánica (ADEOs) en los poros de las zeolitas ricas en Ge,<sup>62</sup> puede aprovecharse para preparar matrices híbridas orgánicas-inorgánicas conductoras que contengan carbones policíclicos de naturaleza aromática bien dispersos que pueden ser complementados por tratamientos térmicos post-sintéticos en presencia de olefinas ligeras.<sup>63</sup> En consecuencia, la preselección de la topología de los poros de la zeolita así como del contenido inicial de Ge puede utilizarse para controlar la distribución de las partículas de Ge extra-red, tanto en términos de encapsulación como de tamaño de partícula.

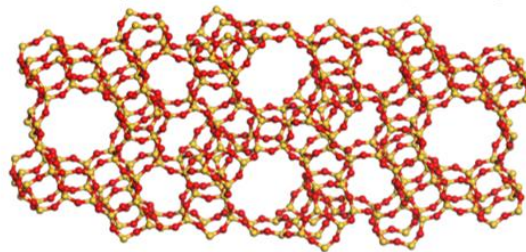
### **5.2.2. Síntesis y caracterización de compuestos híbridos basados en Ge a partir de zeolitas ricas en Ge**

Los átomos de Ge en coordinación tetraédrica dentro de las estructuras de las zeolitas son muy lábiles, particularmente en el caso de las zeolitas con alto contenido en Ge (por ejemplo, para relaciones Si/Ge

inferiores a 5).<sup>30,59,60</sup> Aunque normalmente se considera desfavorable para las aplicaciones catalíticas, esta característica puede ser óptima para crear partículas de Ge extra-red bien dispersas para aplicaciones electrónicas, ya que su tamaño y dispersión pueden ajustarse fácilmente en función de las propiedades físico-químicas iniciales de las zeolitas con Ge y de los tratamientos post-sintéticos realizados.

Para la formación de materiales con propiedades electrónicas se han seleccionado dos estructuras zeolíticas que pueden prepararse con elevado contenido en Ge (Si/Ge~2). Las zeolitas son ITQ-22 (IWW)<sup>64</sup> e ITQ-33 (ITT),<sup>59,60</sup> dos materiales con sistemas de canales multi-poro tridimensionales pero cuyas estructuras presentan densidades de red muy diferentes (ver la Figura 5.10).

A) IWW (12x10x8, densidad 16.6 T/1000Å<sup>3</sup>)



B) ITT (18x10x10, densidad 12.8 T/1000Å<sup>3</sup>)

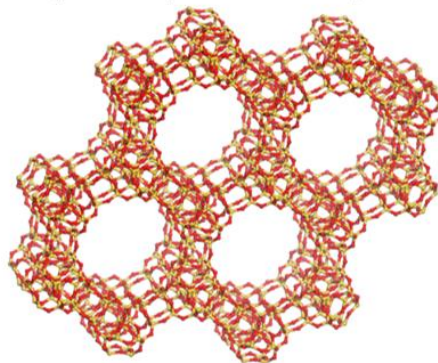


Figura 5.10. Estructuras de las zeolitas tipo IWW (A) e ITT (B)

Es importante señalar que la zeolita ITT, de poros extra-grandes, presenta una distribución homogénea de DA4s a lo largo de toda la estructura, mientras que la zeolita IWW contiene exclusivamente estos DA4s entre láminas de átomos de silicio. Esta característica estructural podría condicionar la estabilidad cristalina de las zeolitas y la formación de partículas metálicas de Ge tras los tratamientos post-sintéticos. Por tanto, la diferente distribución de estas unidades de construcción secundarias, que albergan preferentemente los átomos de Ge a lo largo de las estructuras ITT e IWW, podría ser un factor determinante en la formación de las nanopartículas de Ge.

Para estudiar los materiales híbridos electrónicos se han realizado primero diferentes tratamientos post-sintéticos sobre la zeolita ITQ-22 (IWW) de alto contenido en Ge (Si/Ge=2, IWW-2) y se ha evaluado su comportamiento como materiales conductores. Posteriormente, el tratamiento óptimo obtenido para el material IWW-2 se aplicará sobre otros materiales con diferente estructuras cristalinas o composición química.

#### **5.2.2.1. Formación del material híbrido con estructura IWW en origen y alto contenido en Ge (Si/Ge~2, IWW-2): estudio de los tratamientos post-sintéticos**

La estructura IWW presenta poros grandes y medianos interconectados (anillos de  $12 \times 10 \times 8$ , con aperturas de poro de  $\sim 6.5 \times 5.0 \times 3.5$  Å) y una densidad de red de  $16.6 \text{ T}/1000 \text{ Å}^3$ . La zeolita sin calcinar, preparada con relación Si/Ge = 2 (ver detalles de síntesis en el Procedimiento Experimental del capítulo 3 de la presente tesis doctoral), muestra un patrón de DRX característico de la topología IWW (ver IWW-2\_s.c. en la Figura 5.11).

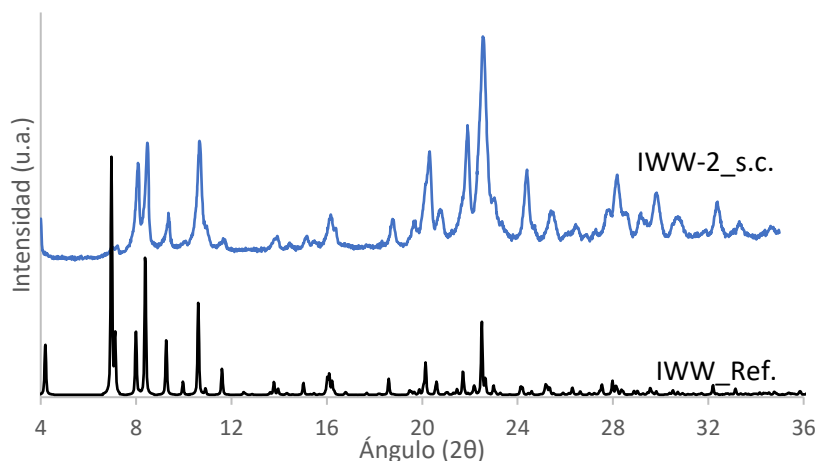


Figura 5.11. Patrón de DRX de la zeolita IWW-2\_s.c.

El análisis elemental de la zeolita IWW-2\_s.c. permite evaluar el contenido orgánico en el interior de los poros. En este caso, se observa un contenido del  $\sim 7.8\%$  en peso de C y  $\sim 1.6\%$  en peso de N (ver la Tabla 5.3), lo que resulta en una relación C/N $\sim 5$ , similar a la relación teórica de la molécula hexametonio utilizada como ADEO en la síntesis de este material. Este resultado permite deducir que las moléculas orgánicas se encuentran intactas en el sólido final tras quedar atrapadas dentro de los cristales de la zeolita durante el proceso de cristalización hidrotérmica. Por otro lado, el análisis químico indica que la relación molar Si/Ge en la zeolita original es  $\sim 2.5$  (ver Tabla 5.3), en buena concordancia con las descripciones previas en la bibliografía.<sup>64</sup>

Tabla 5.3. Análisis químico y análisis elemental de la zeolita IWW-2\_s.c.

Zeolita	Si/Ge	N (%peso)	C (%peso)	C/N
IWW-2_s.c.	2.5	1.58	7.76	5

El estudio por microscopía FESEM corrobora que el material IWW-2\_s.c. se encuentra como fase pura, apreciándose agregados de cristales formados por capas finas apiladas con un tamaño de  $\sim 3-4 \mu\text{m}$  en ausencia

de fase amorfa u otra fase cristalina a lo largo de toda la muestra (ver Figura 5.12).

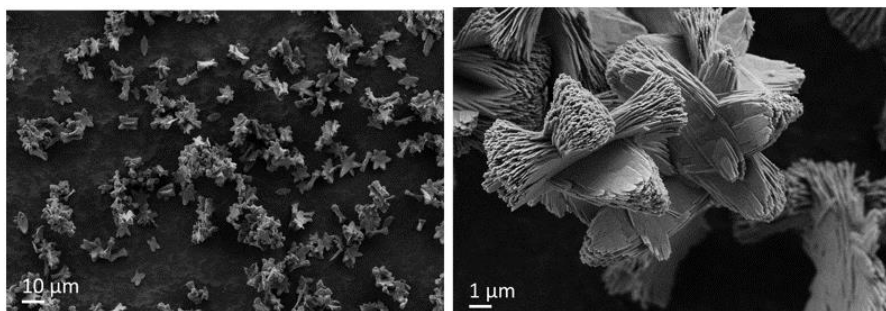


Figura 5.12. Imágenes FESEM de la zeolita IWW-2\_s.c.

Los dispositivos conductores híbridos óptimos basados en Ge requieren nanopartículas metálicas uniformes de Ge dispersadas sobre una fuente de C aromático policíclico conductor, como por ejemplo especies gráficas o grafénicas, para favorecer el transporte de electrones y el contacto eléctrico entre las nanopartículas de Ge. Teniendo en cuenta la presencia de las moléculas orgánicas ocluidas en los poros de la zeolita IWW, se planteó la hipótesis de realizar una simple reducción térmica a altas temperaturas (es decir, 580-700°C), para forzar simultáneamente la extracción de las especies de Ge de la estructura y su posterior agregación en nanopartículas metálicas bien dispersas, junto con la generación de especies aromáticas de C atrapadas a partir de la degradación del ADEO, satisfaciendo así ambos requisitos.

La estructura cristalina de la zeolita IWW-2 permanece prácticamente inalterada cuando se trata a 580 °C en N<sub>2</sub> (ver IWW-2\_N<sub>2</sub>-580 en la Figura 5.13), mientras que se observa una amorfización parcial cuando se trata en N<sub>2</sub> a temperaturas más altas, de 700°C (ver IWW-2\_N<sub>2</sub>-700 en la Figura 5.13).

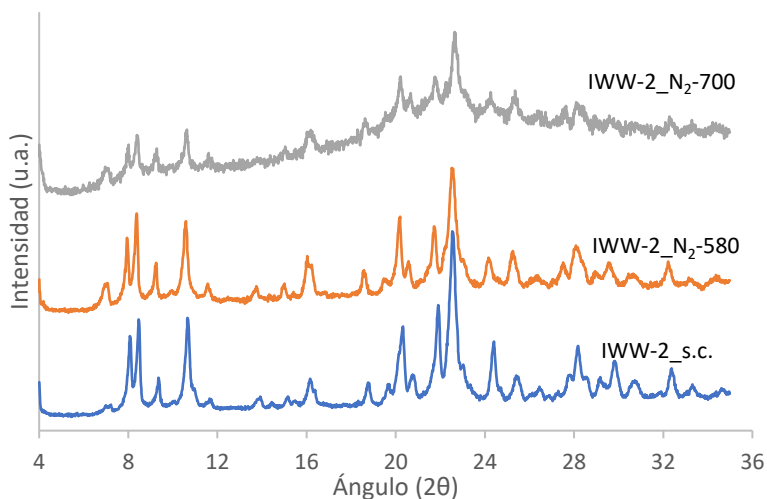


Figura 5.13. Patrones de DRX de las muestras IWW-2 tratadas en N<sub>2</sub> a distintas temperaturas.

Haciendo un análisis del contenido orgánico tras los tratamientos de reducción térmica en N<sub>2</sub> se observa que el contenido orgánico final en el material tratado es de sólo un ~1 % en peso de C (ver IWW-2\_N<sub>2</sub>-580 e IWW-2\_N<sub>2</sub>-700 en la Tabla 5.4), mucho menor que el del material IWW-2 inicial (~7.8 wt %C, ver IWW-2\_s.c. en la Tabla 5.4), a pesar de que el tratamiento térmico se realizó en condiciones no oxidantes.

Tabla 5.4. Análisis elemental de las zeolitas IWW-2 tras los tratamientos térmicos con N<sub>2</sub> a distinta temperatura

Zeolita	N (% peso)	C (% peso)
IWW-2_s.c.	1.58	7.76
IWW-2_N <sub>2</sub> -580	0.00	0.93
IWW-2_N <sub>2</sub> -700	0.00	1.35

Para evaluar la resistividad y conductividad de los distintos materiales preparados, se han realizado medidas con un voltaje determinado (1V) (ver detalles experimentales en el capítulo 3 de la presente tesis doctoral). No es de extrañar que la zeolita que contiene Ge tal y como fue preparada, sin tratar, se comporte como material aislante y no como

conductor (0.1 M $\Omega$ ·m), con valores de conductividad prácticamente insignificantes (ver IWW-2\_s.c. en la Tabla 5.5). Este resultado se podría explicar por el hecho de que las especies de Ge se encuentran aisladas en la red cristalina de la zeolita y, además, las moléculas orgánicas no aromáticas ocluidas dentro de los poros de la zeolita no pueden conducir la carga. Sin embargo, los tratamientos postsintéticos aplicados al material IWW-2 afectan claramente a las medidas de conductividad eléctrica. Se puede observar que los materiales tratados térmicamente con N<sub>2</sub> tienen un carácter más conductor conforme aumenta la temperatura de la etapa de reducción (ver Tabla 5.5), pero aún distan de ser un material con aplicaciones eléctricas destacables.

Tabla 5.5. Resistividad y conductividad de la zeolita IWW-2 tratada térmicamente con N<sub>2</sub>

<b>Zeolita</b>	<b>Resistividad (<math>\Omega</math>m)</b>	<b>Conductividad (S/m)</b>
<b>IWW-2_s.c.</b>	1.49 x 10 <sup>5</sup>	6.72 x 10 <sup>-6</sup>
<b>IWW-2_N<sub>2</sub>-580</b>	5.15 x 10 <sup>4</sup>	1.94x 10 <sup>-5</sup>
<b>IWW-2_N<sub>2</sub>-700</b>	1.08 x 10 <sup>3</sup>	9.25 x 10 <sup>-4</sup>

Para aumentar el contenido de carbono en los materiales finales, se decidió realizar los tratamientos térmicos en presencia de una olefina ligera, como el 1-buteno, que en estas condiciones puede experimentar reacciones de oligomerización y formar depósitos de carbono dentro de los materiales porosos (ver Procedimiento Experimental en el capítulo 3 de la presente tesis doctoral para más detalles).<sup>67,68</sup>

Tras exponer la muestra IWW-2 a una corriente diluida de 1-buteno a 580°C, la estructura cristalina se mantiene estable en su mayor parte (ver IWW-2\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-580 en la Figura 5.14), pero colapsa ampliamente tras ser tratada con 1-buteno a 700°C (ver IWW-2\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700 en la Figura 5.14). En ambos casos, se observa un pico muy intenso centrado en 27.5° en sus patrones de DRX, que se corresponde con la formación de partículas metálicas de germanio.<sup>58</sup>



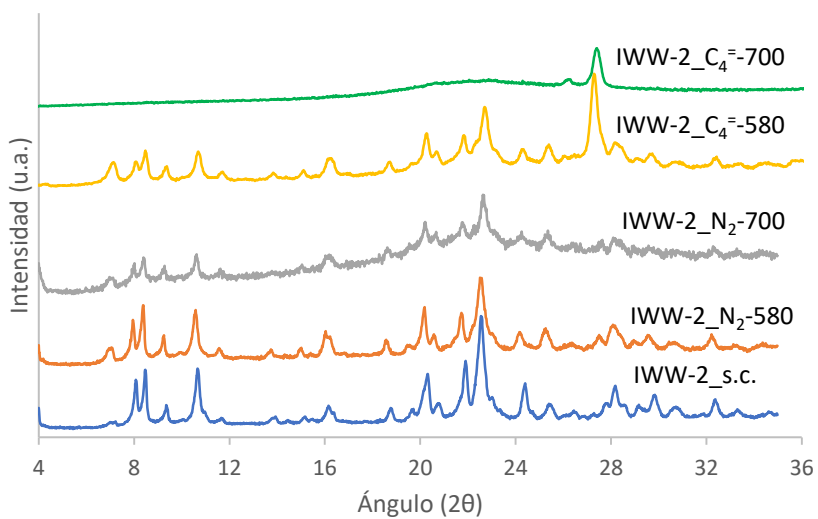


Figura 5.14. Patrones de DRX de las zeolitas IWW-2 tras ser tratadas en distintas atmósferas y temperaturas

La formación de nanopartículas se confirma con las imágenes obtenidas por FESEM, que revelan partículas de Ge con tamaños comprendidos entre 50 y 80 nm en la superficie externa (ver IWW-2\_C<sub>4</sub>-580°C e IWW-2\_C<sub>4</sub>-700°C en la Figura 5.15), siendo significativamente mayor la concentración de partículas obtenida para la muestra tratada a 700 °C.

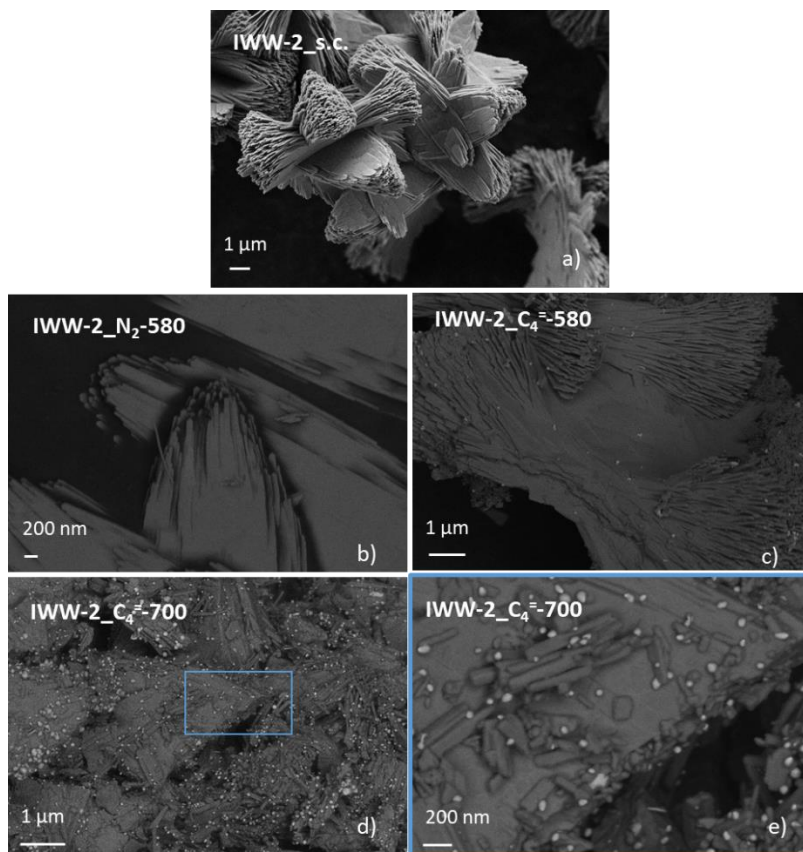


Figura 5.15. Imágenes FESEM de la zeolita IWW-2 sin calcinar (a), tratada térmicamente con  $N_2$  a  $580^\circ C$  (b), con 1-buteno a  $580^\circ C$  (c) y  $700^\circ C$  (d y e).

Curiosamente, una inspección más profunda de la muestra IWW-2\_C4-700°C mediante microscopía HR-TEM revela una distribución dual de las partículas de Ge, consistente en nanopartículas de Ge muy pequeñas, de  $\sim 5$  nm, encapsuladas en las partículas de sílice derivadas de la zeolita, y nanopartículas de Ge más grandes, de  $\sim 50-80$  nm, depositadas en la superficie externa de las mismas (ver la Figura 5.16a). Las nanopartículas de Ge más grandes presentan una estructura tipo “core-shell” Ge@C con una capa uniforme de recubrimiento de carbono de 5-10 nm de grosor (ver la Figura 5.16b, c). Esta capa de carbono puede ser fundamental para evitar su aglomeración indeseada y su oxidación a  $GeO_2$ .<sup>52,69</sup>

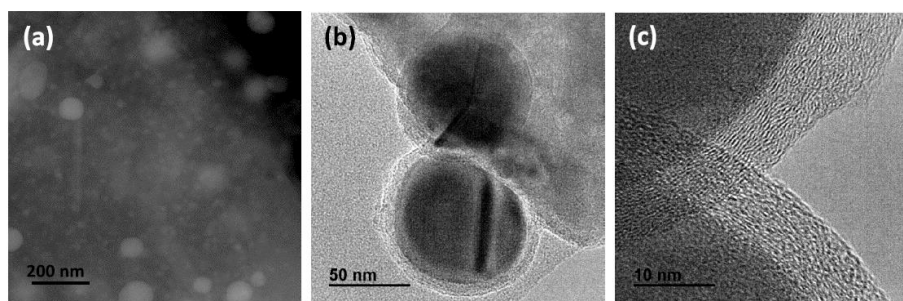


Figura 5.16. Imágenes HR-TEM de la IWW-2 tratada térmicamente con 1-buteno a 700°C

El análisis elemental de la muestra IWW-2\_C4<sup>-</sup>-700 °C presenta un contenido de carbono de ~7.7 % en peso, sustancialmente mayor que el obtenido para las muestras IWW-2 tratadas en condiciones inertes con N<sub>2</sub> (~1 % en peso C, ver la Tabla 5.6).

Tabla 5.6. Análisis elemental de las zeolitas IWW-2 tratadas térmicamente con N<sub>2</sub> y 1-buteno a distintas temperaturas

<b>Zeolita</b>	<b>N (% peso)</b>	<b>C (% peso)</b>
<b>IWW-2_s.c.</b>	1.58	7.76
<b>IWW-2_N<sub>2</sub>-580</b>	0.00	0.93
<b>IWW-2_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-580</b>	0.00	1.72
<b>IWW-2_N<sub>2</sub>-700</b>	0.00	1.35
<b>IWW-2_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700</b>	0.00	7.65

El análisis de las especies carbonosas formadas en las muestras IWW-2\_N<sub>2</sub><sup>-</sup>-700 °C e IWW-2\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700 °C se realizó por espectroscopía Raman. Ambas mostraron dos señales bien definidas centradas en ~1580 y 1350 cm<sup>-1</sup>, que son características de los átomos de carbono sp<sup>2</sup> en capas gráficas (banda G) y de carbono desordenado o de estructuras gráficas defectuosas (banda D), respectivamente (ver IWW-2\_N<sub>2</sub><sup>-</sup>-700 e IWW-2\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700 en la Figura 5.17).<sup>70</sup> La mayor intensidad observada para la banda G en el espectro Raman correspondiente a la muestra IWW-2\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700 °C sugiere un mayor

grado de orden gráfico tras el tratamiento en 1-buteno que en la muestra tratada únicamente con N<sub>2</sub> a la misma temperatura.

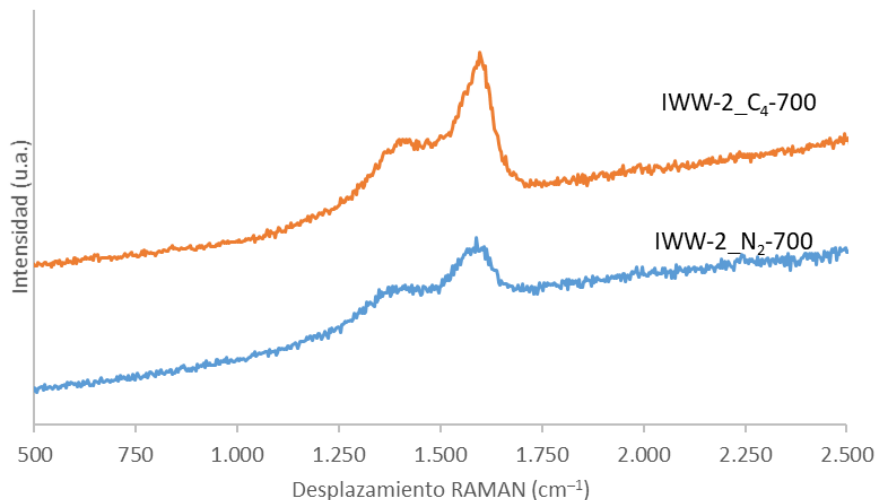


Figura 5.17. Espectros Raman de la zeolita IWW-2 tratada térmicamente con N<sub>2</sub> y 1-buteno a 700°C

Al igual que antes, se han llevado a cabo las medidas de resistividad y de conductividad en las muestras tratadas con 1-buteno y se han comparado con los materiales tratados en N<sub>2</sub> (ver Tabla 5.7). Los valores de conductividad de las zeolitas que contienen Ge después de ser tratadas a 580°C (en N<sub>2</sub> y 1-buteno) siguen siendo bastante bajos ( $<1 \times 10^{-4}$  S/m, ver IWW-2\_N<sub>2</sub>-580 °C e IWW-2\_C<sub>4</sub>-580 °C en la Tabla 5.7). Por el contrario, las conductividades medidas en las muestras tratadas a 700°C y, en particular, de la tratada en presencia de 1-buteno, es sustancialmente más alta, alcanzando valores de 2 S/m (ver IWW-2\_C<sub>4</sub>-700 °C en la Tabla 5.7). La sinergia entre las nanopartículas metálicas de Ge grandes y pequeñas dispersas en una matriz gráfica conductora induce, por tanto, notables propiedades conductoras al material final, a pesar de que la estructura cristalina original de la zeolita no se mantiene tras los tratamientos.

Tabla 5.7. Conductividad y resistividad de las zeolitas IWW-2 tratada térmicamente en N<sub>2</sub> y 1-buteno

Zeolita	Resistividad ( $\Omega\text{m}$ )	Conductividad (S/m)
IWW-2_s.c.	$1.49 \times 10^5$	$6.72 \times 10^{-6}$
IWW-2_N <sub>2</sub> -580	$5.15 \times 10^4$	$1.94 \times 10^{-5}$
IWW-2_C <sub>4</sub> <sup>=</sup> -580	$1.11 \times 10^6$	$9.04 \times 10^{-7}$
IWW-2_N <sub>2</sub> -700	$1.08 \times 10^3$	$9.25 \times 10^{-4}$
IWW-2_C <sub>4</sub> <sup>=</sup> -700	0.45	2.24

Además, se ha elaborado un perfil de conductividad de las muestras IWW-2\_N<sub>2</sub>-700 e IWW-2\_C<sub>4</sub><sup>=</sup>-700 (ver Figura 5.18). En este tipo de perfiles, cuanto más horizontal sea la representación, cumpliendo la ley de Ohm, mayor carácter aislante tiene el material.

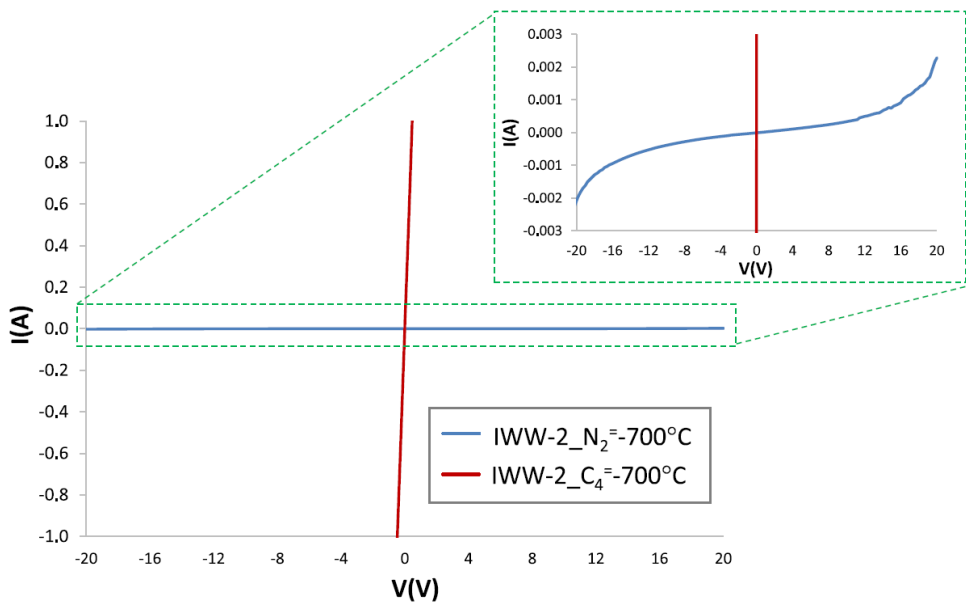


Figura 5.18. Perfil de conductividad de las zeolitas IWW-2 tratadas térmicamente en atmósferas de N<sub>2</sub> y 1-buteno a 700°C

Existen diferencias significativas al comparar los perfiles de conductividad eléctrica de la misma muestra que contiene Ge, IWW-2,

después de ser tratada a 700°C, pero bajo diferentes atmósferas (N<sub>2</sub> o 1-buteno). Como se observa en el gráfico I/V representado en la Figura 5.18, el material IWW-2 tratado a 700°C con buteno se comporta como un material conductor excepcional, mientras que el material IWW-2 tratado a 700°C con N<sub>2</sub> se comporta principalmente como un material aislante. Sin embargo, a pesar de su baja conductividad, una inspección más profunda de la curva I/V para el IWW-2\_N<sub>2</sub>-700°C revela un comportamiento de tipo semiconductor, donde se observa la presencia de dos regímenes bien definidos. El primero indica su comportamiento como resistor a bajas tensiones (intervalo [-20,0] V de la Figura 5.18) y, el segundo muestra su comportamiento, al menos de manera parcial, como material conductor a altas tensiones (ver intervalo [0,-20] V de la Figura 5.18). Se han descrito comportamientos semiconductores similares para otras zeolitas con metales, como la Co-FAU.<sup>71</sup> De este resultado se puede deducir que la mejor dispersión de las nanopartículas metálicas de Ge a lo largo de la muestra y el mayor contenido de C grafitico, son los factores responsables de la mayor conductividad observada para la IWW-2\_C<sub>4</sub>-700°C en comparación con IWW-2\_N<sub>2</sub>-700°C.

De los tratamientos anteriores sobre el material IWW-2, se podría concluir que el tratamiento térmico a 700°C en presencia de 1-buteno permite obtener una dispersión de Ge dual muy interesante con un contenido de C grafitico relativamente alto a lo largo de toda la muestra con claras implicaciones eléctricas en el material.

### **5.2.2.2. Síntesis de otros materiales híbridos: Estudio de las estructuras zeolíticas y relaciones Si/Ge**

#### **A) Zeolita ITT con relación Si/Ge=2 (ITT-2)**

La estructura ITT se caracteriza por tener poros extra-grandes y medianos interconectados (anillos de 18 × 10 × 10, con aperturas de poro de ~12.3 × 5.5 × 5.5 Å), lo que da lugar a conectividades de poro diferentes a las de la estructura IWW, y una densidad de red menor (12.4 T/1000 Å<sup>3</sup>). Teniendo esto en cuenta, se decidió sintetizar la zeolita ITQ-33 (ITT-2\_s.c.,

ver detalles experimentales en el Capítulo 3 de la presente tesis doctoral) con un contenido en Ge y en compuesto orgánico similar a la muestra IWW-2\_s.c. (ver Tabla 5.8).

Tabla 5.8. Análisis elemental y químico de la zeolita IWW-2 e ITT-2.

Zeolita	Si/Ge	wt % N	wt % C	C/N
IWW-2_s.c.	2.5	1.58	7.76	5
ITT-2_s.c.	2.5	1.37	6.64	5

Del mismo modo que en el caso de la zeolita IWW-2, se ha realizado el tratamiento post-sintético a 700°C en presencia de 1-buteno a este material rico en Ge y con estructura ITT. La estructura cristalina del material ITT-2 también colapsó tras el tratamiento a 700°C con 1-buteno, observándose solamente un pico intenso centrado en 27.5° en su patrón de DRX, lo que indica la formación de partículas metálicas de Ge (ver ITT-2\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700 en la Figura 5.19).

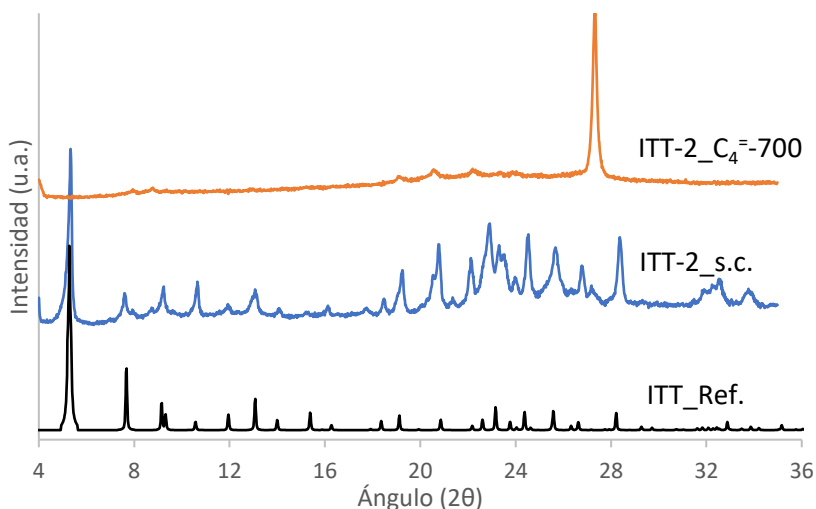


Figura 5.19. Patrones de DRX de las zeolitas ITT-2 sin tratar y tratadas térmicamente con 1-buteno a 700°C

Las imágenes FE-SEM y STEM muestran la formación de partículas de Ge más grandes que las observadas anteriormente para IWW-2, con tamaños

medios que oscilan entre 80 y 120 nm (ver ITT-2\_C<sub>4</sub><sup>=</sup>-700 °C en la Figura 5.20). La combinación de poros más grandes y menor densidad de red en la zeolita ITT (~12 Å y 12.4 T/1000 Å<sup>3</sup>, respectivamente) ofrecería menos restricciones de difusión a los átomos de Ge extra-red una vez extraídos de la estructura en comparación con la zeolita IWW (~6.5 Å y 16.1 T/1000 Å<sup>3</sup>), favoreciendo su aglomeración.

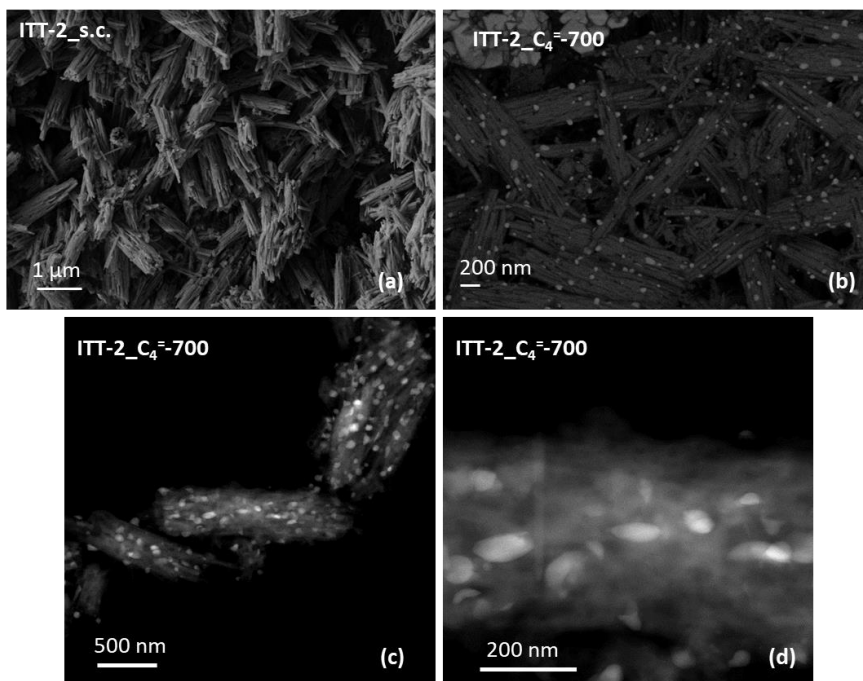


Figura 5.20. Imágenes FESEM (a y b) y STEM (c y d) de la zeolita ITT-2 tratada térmicamente con 1-buteno a 700°C

Como se ha mencionado previamente, la zeolita ITT de poros extra-grandes presenta una distribución homogénea de DA4s a lo largo de toda la estructura, mientras que la zeolita IWW contiene exclusivamente estos DA4s entre las láminas de átomos de silicio. Además, la topología de poros más abierta de la zeolita ITT favorece las reacciones de oligomerización de olefinas, lo que da lugar a un contenido de C notablemente mayor (~23 % en peso de C, ver ITT-2\_C<sub>4</sub><sup>=</sup>-700 en la Tabla 5.9) en comparación con el obtenido para la muestra IWW-2 tratada con la olefina a alta temperatura.



Tabla 5.9. Análisis elemental de las zeolitas IWW-2 e ITT-2 tratadas térmicamente con N<sub>2</sub> y 1-buteno a distintas temperaturas

Zeolita	N (% peso)	C (% peso)
IWW-2_s.c.	1.58	7.76
IWW-2_N <sub>2</sub> -580	0.00	0.93
IWW-2_C <sub>4</sub> <sup>-</sup> -580	0.00	1.72
IWW-2_N <sub>2</sub> -700	0.00	1.35
IWW-2_C <sub>4</sub> <sup>-</sup> -700	0.00	7.65
ITT-2_s.c.	1.37	6.64
ITT-2_C <sub>4</sub> <sup>-</sup> -700	0.00	22.94

Las especies carbonosas formadas en las muestras ITT-2\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700°C se analizaron por espectroscopía Raman. Al igual que para la muestra IWW-2\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700, el espectro Raman de la ITT-2\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700 tiene dos señales bien definidas centradas en ~1580 y 1350 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a átomos de carbono sp<sup>2</sup> en capas gráficas (banda G), y a carbono desordenado y/o estructuras gráficas defectuosas (banda D), respectivamente (ver Figura 5.21).<sup>70</sup> La mayor intensidad observada para la banda G en el espectro Raman de la muestra ITT sugiere un mayor grado de orden gráfico en la muestra.

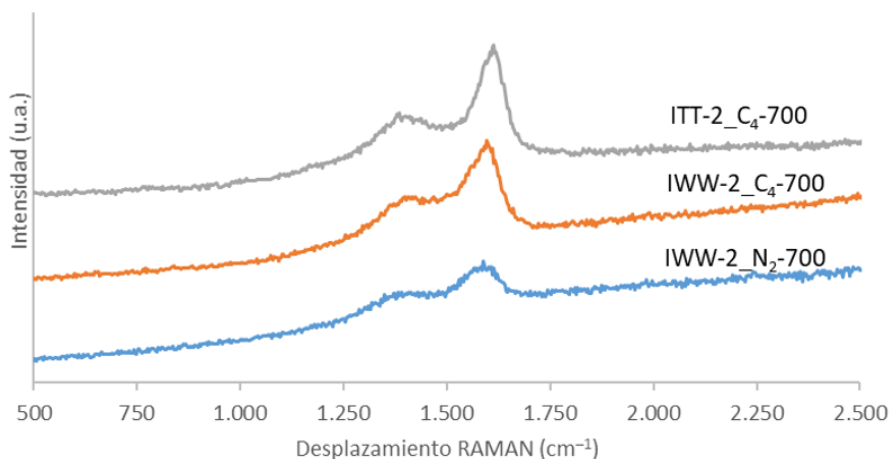


Figura 5.21. Espectros Raman de la zeolita IWW-2 tratada térmicamente con N<sub>2</sub> y 1-buteno a 700°C y de la zeolita ITT-2 tratada térmicamente con 1-buteno a 700°C

## B) Zeolita IWW con relación Si/Ge=4 (IWW-4)

Dado que el coste es una cuestión muy importante a la hora de diseñar materiales híbridos basados en Ge para dispositivos electrónicos, se ha investigado el uso de precursores de IWW con la mitad de contenido de Ge (Si/Ge~4, IWW-4, ver los detalles de la síntesis en el Procedimiento Experimental del capítulo 3 de la presente tesis doctoral). Aunque una disminución del contenido de Ge podría afectar negativamente a las propiedades de conductividad, también podría ofrecer una mejor dispersión a lo largo de la estructura de IWW, resultando en una mejor distribución y uniformidad después del tratamiento térmico y mejorando, en última instancia, la conducción eléctrica.

El material IWW-4, presenta el patrón de DRX característico de la estructura IWW (véase IWW-4\_s.c. en la Figura 5.22). Al igual que en las zeolitas presentadas previamente, después de tratar el material IWW-4\_s.c. a 700°C en presencia de 1-buteno, la estructura cristalina inicial colapsa y muestra la presencia de un pico a 27.5°, asociado con especies de Ge metálico (ver IWW-4\_C<sub>4</sub>-700 °C en la Figura 5.22).

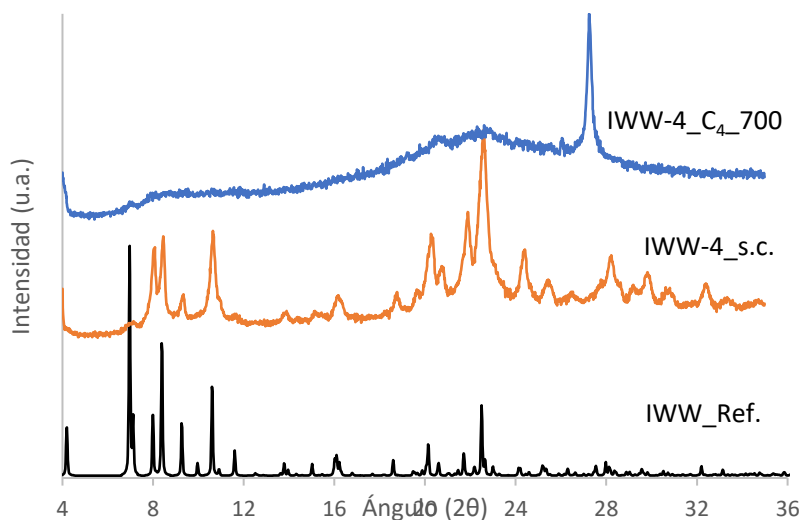


Figura 5.22. Patrón de DRX de la zeolita IWW-4 tratada térmicamente con 1-buteno a 700°C

De forma similar a la muestra IWW-2, los cristales también están formados principalmente por capas finas apiladas de  $\sim 4 \mu\text{m}$  (ver las imágenes de FESEM para el material IWW-4\_s.c. en la Figura 5.23a). Las imágenes HR-TEM muestran la formación de partículas homogéneas de Ge@C con tamaños medios entre 30 y 60 nm (ver las imágenes FE-SEM y HR-TEM en la Figura 5.23b, c y d), junto con la presencia de partículas pequeñas atrapadas de  $\sim 5 \text{ nm}$  dentro de las partículas de sílice (ver la Figura 5.23e).

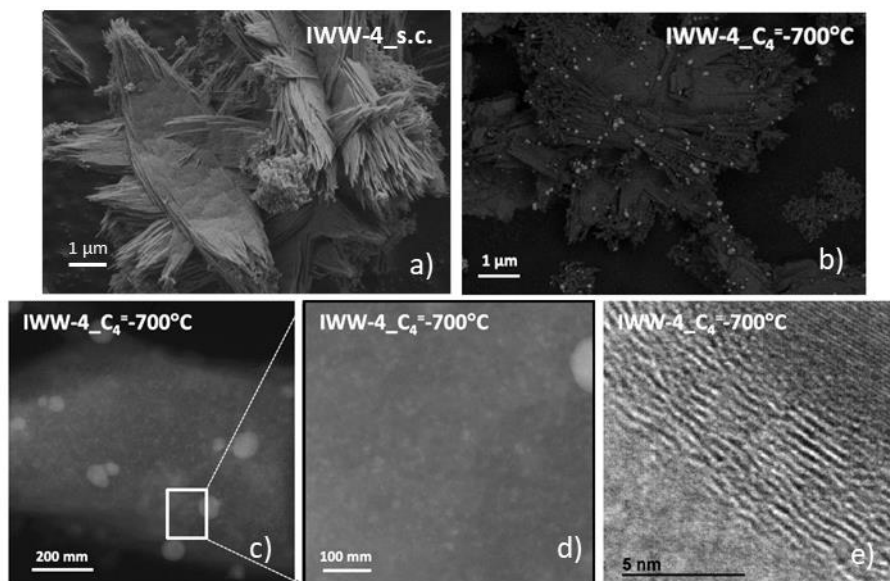


Figura 5.23. Imágenes FESEM de la muestra IWW-4 sin tratar (a) y tratada térmicamente con 1-buteno a  $700^\circ\text{C}$  (b), e imágenes HR-TEM de la zeolita IWW-4 tratada térmicamente con 1-buteno a  $700^\circ\text{C}$  (c, d y e)

El análisis elemental de la muestra IWW-4\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>700 °C reveló un contenido de carbono de  $\sim 13 \%$  en peso, valor ligeramente superior al obtenido en la muestra IWW-2-C<sub>4</sub><sup>-</sup>700 (ver la Tabla 5.10). Posiblemente, el hecho de facilitar en este caso la formación de partículas de Ge en su forma nanocrystalina ( $\sim 5 \text{ nm}$ ), podría favorecer la deposición de un mayor contenido de C en la superficie de las mismas.

Tabla 5.10. Análisis elemental de zeolitas tratadas con 1-buteno a 700°C

Zeolita	N % en peso	C % en peso
IWW-2_s.c.	1.58	7.76
IWW-2_C <sub>4</sub> <sup>-</sup> -700	0.00	7.65
ITT-2_s.c.	1.37	6.64
ITT-2_C <sub>4</sub> <sup>-</sup> -700	0.00	22.94
IWW-4_s.c.	1.42	7.04
IWW-4_C <sub>4</sub> <sup>-</sup> -700	0.00	12.95

Las espectroscopía Raman de la muestra IWW-4\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700 también muestra dos señales bien definidas centradas en  $\sim 1580$  y  $1350$   $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a especies gráficas similares a las observadas en las muestras IWW-2 e ITT-2 tratadas con 1-buteno a 700°C (ver Figura 5.24).

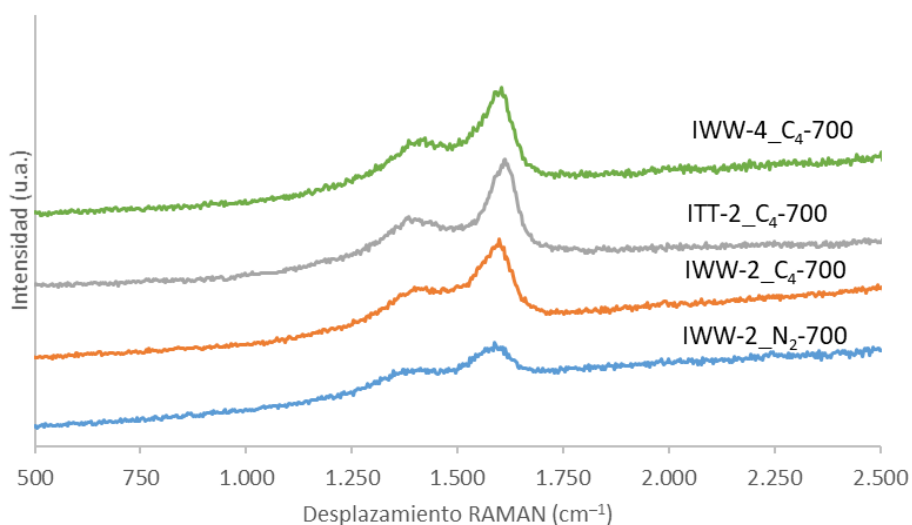


Figura 5.24. Espectros Raman de la zeolita IWW-2 tratada térmicamente con N<sub>2</sub> y 1-buteno a 700°C y de las zeolitas ITT-2 e IWW-4 tratadas térmicamente con 1-buteno a 700°C

### 5.2.2.3. Síntesis de otros materiales con efectos comparativos: MFI y grafeno

A efectos de comparación, también se sintetizó un material de poro medio tipo Silicalita-1 (estructura MFI) sin germanio para evaluar su

comportamiento como material conductor tras ser tratado con 1-buteno a 700 °C (ver los detalles de la síntesis en el Procedimiento Experimental del capítulo 3 de la presente tesis doctoral). Los patrones de DRX de la muestra antes y después del tratamiento post-sintético se representan en la Figura 5.25. En ambos casos, el material presenta la estructura cristalina de la zeolita MFI, y no se observa la aparición de picos adicionales tras la exposición a la olefina a elevada temperatura.

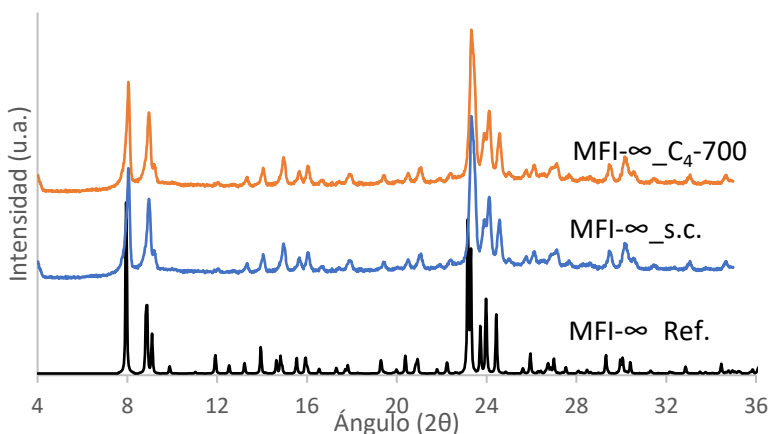


Figura 5.25. Patrones de DRX de la Silicalita-1 sin Ge antes y después del tratamiento con 1-buteno a 700°C

Las imágenes de FESEM revelan una distribución homogénea de partículas esféricas con un tamaño de 100 nm y la ausencia de material amorfo a lo largo de la muestra tras el tratamiento (ver Figura 5.26).

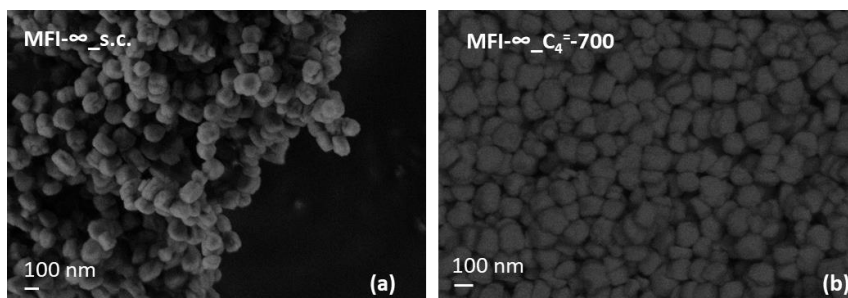


Figura 5.26. Imágenes FESEM de la zeolita MFI antes y después del tratamiento térmico con 1-buteno a 700°C

La muestra MFI tratada tiene un contenido de C de  $\sim 7\%$  en peso (Tabla 5.11) y la formación de especies gráficas con alto grado de orden como revela el espectro Raman (ver la Figura 5.27).

Tabla 5.11. Análisis elemental de las zeolitas en su forma sin tratar y tras ser tratadas térmicamente con 1-buteno a  $700^\circ\text{C}$

Zeolita	wt %N	wt %C
IWW-2_s.c.	1.58	7.76
IWW-2_C <sub>4</sub> <sup>-</sup> -700	0.00	7.65
ITT-2_s.c.	1.37	6.64
ITT-2_C <sub>4</sub> <sup>-</sup> -700	0.00	22.94
IWW-4_s.c.	1.42	7.04
IWW-4_C <sub>4</sub> <sup>-</sup> -700	0.00	12.95
MFI- $\infty$ _C <sub>4</sub> <sup>-</sup> -700	0.00	6.65

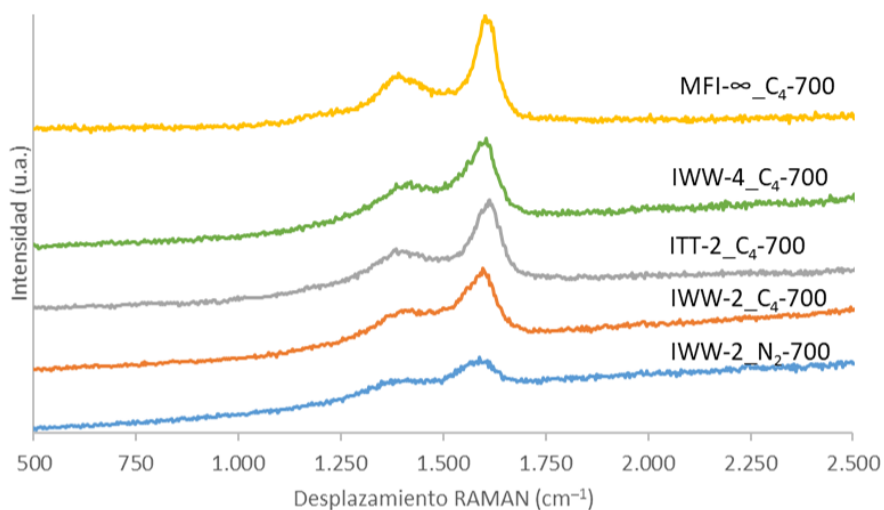


Figura 5.27. Espectros Raman de la zeolita IWW-2 tratada térmicamente con  $\text{N}_2$  y 1-buteno a  $700^\circ\text{C}$  y de las zeolitas ITT-2, IWW-4 y MFI- $\infty$  tratadas térmicamente con 1-buteno a  $700^\circ\text{C}$

Además, se han preparado dos materiales de grafeno basados en Ge, también con fines comparativos. Por un lado, se ha preparado un Ge-SiO<sub>2</sub>/grafeno, con una composición química similar a la de la muestra de

IWW-4\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700 °C (21.4 % en peso de GeO<sub>2</sub>, 65.7 % en peso de SiO<sub>2</sub> y 12.9 % en peso de grafeno, ver Procedimiento Experimental en el capítulo 3 de la presente tesis doctoral para más detalles). Por otro lado, se ha preparado una muestra de Ge/grafeno con un contenido global de Ge similar al presente en IWW-4\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700 °C, pero sin incluir SiO<sub>2</sub> (21.4 % en peso de GeO<sub>2</sub> y 78.6 % en peso de grafeno, ver Procedimiento Experimental en el capítulo 3 de la presente tesis doctoral para más detalles).

### 5.2.3. Medidas de conductividad

Las resistividades y conductividades de todos los materiales preparados en esta parte del capítulo se resumen en la Tabla 5.12.

Tabla 5.12. Análisis elemental y conductividades de los distintos materiales preparados en este capítulo

<b>Zeolita</b>	<b>N (% peso)</b>	<b>C (% peso)</b>	<b>Resistividad (Ωm)</b>	<b>Conductividad (S/m)</b>
<b>IWW-2_s.c.</b>	1.58	7.76	1.49 x 10 <sup>5</sup>	6.72 x 10 <sup>-6</sup>
<b>IWW-2_N<sub>2</sub>-580</b>	0.00	0.93	5.15 x 10 <sup>4</sup>	1.94x 10 <sup>-5</sup>
<b>IWW-2_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-580</b>	0.00	1.72	1.11 x 10 <sup>6</sup>	9.04 x 10 <sup>-7</sup>
<b>IWW-2_N<sub>2</sub>-700</b>	0.00	1.35	1.08 x 10 <sup>3</sup>	9.25 x 10 <sup>-4</sup>
<b>IWW-2_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700</b>	0.00	7.65	0.45	2.24
<b>ITT-2_s.c.</b>	1.37	6.64	∞	0.00
<b>ITT-2_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700</b>	0.00	22.94	0.81	1.23
<b>IWW-4_s.c.</b>	1.42	7.04	3.50 x 10 <sup>5</sup>	2.85 x 10 <sup>-6</sup>
<b>IWW-4_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700</b>	0.00	12.95	0.53	1.90
<b>IWW-4_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700 (6 meses)</b>	0.00	13.95	0.56	1.77
<b>MFI-∞_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700</b>	0.00	6.65	3.17	0.32
<b>Grafeno</b>	-		0.34	2.98
<b>Ge/grafeno</b>	-		1.06	0.94
<b>Ge-SiO<sub>2</sub>/grafeno</b>	-		348.4	2.87 x 10 <sup>-3</sup>

Como podría esperarse, se observan valores insignificantes de conductividad para los materiales zeolíticos sin ningún tratamiento (0.1-0.3 M $\Omega$ -m, ver IWW-2\_s.c., ITT-2\_s.c. e IWW-4\_s.c. en la Tabla 5.12). Como se ha mencionado, las especies de Ge aisladas en las estructuras de las zeolitas junto con las moléculas orgánicas no aromáticas dentro de los poros de la zeolita no son capaces de conducir la carga. Por el contrario, las medidas de conductividad aumentan de manera drástica cuando las muestras se tratan a 700 °C, en especial, en presencia de 1-buteno, alcanzando valores de 1-3 S/m (ver IWW-2\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700 °C, ITT-2\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700 °C e IWW-4\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700 °C en la Tabla 5.12), que son comparables a materiales conductores disponibles en el mercado, como el grafeno (~3 S/m, ver la Tabla 5.12).

Además, se elaboraron perfiles de conductividad para todos los materiales con la finalidad de comparar los resultados con el grafeno comercial.

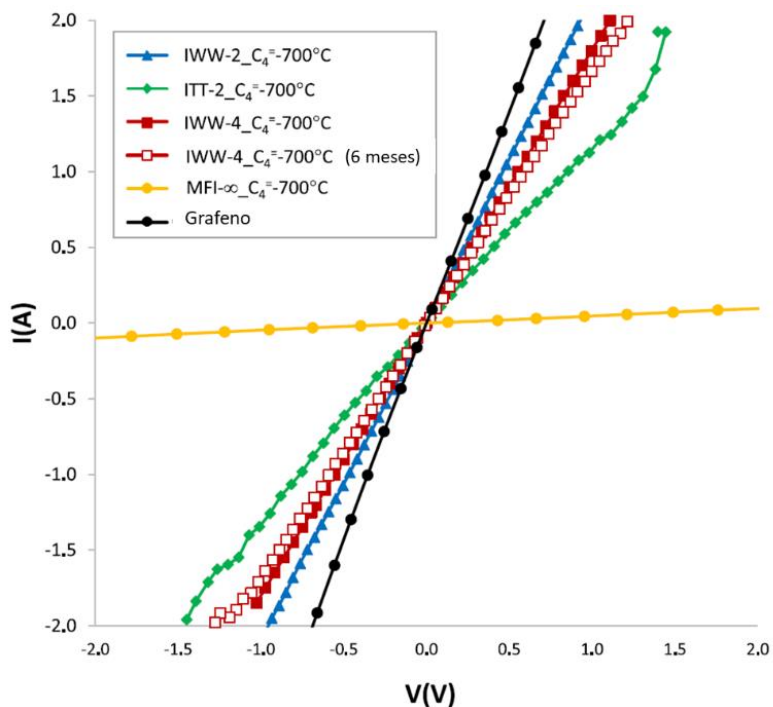


Figura 5.28. Perfil de conductividad de las zeolitas tratadas con 1-buteno a 700 °C



En la Figura 5.28 se observa que el material ITT-2\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700°C se comporta como un excelente material conductor, pero su perfil I/V presenta menores intensidades de corriente a un voltaje determinado que el IWW-2\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700°C, a pesar del contenido notablemente mayor de C aromático en el material ITT-2 tratado (22.9 y 7.6 % en peso de C para ITT-2\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700°C e IWW-2\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700°C, respectivamente, ver la Tabla 5.12). Este resultado indica claramente que la mejor dispersión del Ge a lo largo del material híbrido basado en Ge tiene una mayor influencia en las propiedades electrónicas del compuesto que el contenido de C grafitico. Esta conclusión se ve respaldada por los resultados obtenidos con la muestra preparada con mucho menos contenido de Ge, IWW-4, con un perfil de conductividad I/V muy similar al de la muestra IWW-2, tras ser tratada ambas con 1-buteno a 700°C (ver IWW-2\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700°C e IWW-4\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700°C en la Figura 5.28). La mayor dispersión de Ge en IWW-4\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700 °C observada por microscopía (ver Figura 5.23) es coherente con los elevados valores de conductividad incluso cuando contiene sólo la mitad de Ge. En particular, esta muestra presenta perfiles de conductividad prácticamente idénticos incluso después de haber sido almacenada durante 6 meses en condiciones ambientales, lo que evidencia la buena estabilidad del material.

A efectos de comparación, se sintetizó un material de Silicalita-1, de poro medio (estructura MFI), sin Ge, para evaluar su conductividad tras ser tratado con 1-buteno a 700°C. Este material presenta una conductividad considerablemente menor en comparación con las zeolitas con Ge tratadas en las mismas condiciones (ver la Figura 5.28), lo que confirma la necesidad de incorporar nanopartículas metálicas de Ge bien dispersas para obtener materiales conductores eficientes.

Finalmente, se han añadido a la comparativa dos materiales preparados con base de grafeno. Por un lado, la muestra Ge-SiO<sub>2</sub>/grafeno presenta un valor de conductividad de  $\sim 2.87 \times 10^{-3}$  S/m, sustancialmente inferior al medido para el material IWW-4\_C<sub>4</sub><sup>-</sup>-700°C ( $\sim 1.9$  S/m, ver la Tabla 5.12). Por otro lado, la muestra Ge/grafeno presenta un valor de

conductividad de  $\sim 0.94$  S/m, inferior a los valores medidos para el grafeno puro ( $\sim 2.98$  S/m) y la muestra IWW-4\_C4<sup>-</sup>-700°C ( $\sim 1.90$  S/m) (ver la Tabla 5.12). Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de contar con una zeolita rica en Ge como precursor inicial del material conductor que permita la formación de compuestos híbridos de Ge con propiedades fisicoquímicas únicas y, en consecuencia, con mejores prestaciones de conductividad.

#### 5.2.4. Conclusiones

Los materiales electrónicos basados en germanio han recibido recientemente una notable atención, gracias a sus propiedades eléctricas excepcionales. No obstante, se requiere de procedimientos eficientes en su preparación que permita buenas dispersiones y estabilidades de las partículas de Ge.

Como propuesta a este desafío, se han seleccionado varias estructuras zeolíticas como matrices dispersantes del germanio, y se han obtenido precursores interesantes para el diseño de materiales conductores. Para el estudio se ha realizado la síntesis de dos zeolitas con diferente densidad de red, ITQ-22 (IWW) e ITQ-33 (ITT), en las que es posible controlar el contenido en Ge e incorporarlo en concentraciones elevadas al sólido final. Estos materiales han sido sometidos a diversos tratamientos post-sintéticos a diferentes temperaturas (580 y 700°C) y atmósferas controladas (N<sub>2</sub> y 1-buteno), y los compuestos híbridos basados en Ge resultantes se han analizado mediante diferentes técnicas para revelar la naturaleza, el tamaño, la dispersión y la estabilidad de las nanopartículas metálicas de Ge en la estructura final, y se han evaluado como materiales conductores. La dispersión de las nanopartículas metálicas de Ge se ve influida por el tratamiento térmico post-sintético, la topología de los poros de la zeolita de origen y la relación molar inicial Si/Ge. En concreto, en las muestras tratadas con la olefina ligera a temperatura elevada (700°C), se observa una distribución dual de partículas pequeñas metálicas en el soporte junto con partículas metálicas más grandes. En particular, las muestras IWW-2\_C4<sup>-</sup>-700

e IWW-4\_C<sub>4</sub>-700 presentan una carcasa de especies carbonosas alrededor de las partículas más grandes de germanio generadas tras el tratamiento post-sintético. Este encapsulamiento permite proteger las partículas metálicas frente a la oxidación y sinterización del germanio. Se ha demostrado que las zeolitas IWW e ITT presentan una conductividad comparable a la del grafeno tras ser tratadas con 1-buteno a 700°C. En concreto la estructura IWW, y en particular la sintetizada con una relación molar Si/Ge=4, mantiene una excelente conductividad pese a presentar la mitad de Ge en comparación a la IWW sintetizada con una relación de Si/Ge=2. Este material mantiene niveles comparables de conductividad a los de la muestra recién preparada tras 6 meses de exposición ambiental, lo que confirma su estabilidad. El tratamiento post-sintético de los precursores de zeolitas basadas en Ge abre una interesante vía de investigación para diseñar compuestos híbridos eficientes basados en Ge, que podrían tener importantes implicaciones, por ejemplo, en la preparación de electrodos para baterías de iones de litio.

### 5.3. Referencias

1. Liu, L. & Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **118**, 4981–5079 (2018).
2. Liu, L. & Corma, A. Confining isolated atoms and clusters in crystalline porous materials for catalysis. *Nat. Rev. Mater.* **6**, 244–263 (2021).
3. Jones, J. *et al.* Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping. *Science* **353**, 150–154 (2016).
4. Gates, B. C., Flytzani-Stephanopoulos, M., Dixon, D. A. & Katz, A. Atomically dispersed supported metal catalysts: perspectives and suggestions for future research. *Catal. Sci. Technol.* **7**, 4259–4275 (2017).
5. Narsimhan, K., Iyoki, K., Dinh, K. & Román-Leshkov, Y. Catalytic Oxidation of Methane into Methanol over Copper-Exchanged Zeolites with Oxygen at Low Temperature. *ACS Cent. Sci.* **2**, 424–429 (2016).
6. Wang, A., Li, J. & Zhang, T. Heterogeneous single-atom catalysis. *Nat. Rev. Chem.* **2**, 65–81 (2018).
7. Vajda, S. *et al.* Subnanometre platinum clusters as highly active and selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. *Nat. Mater.* **8**, 213–216 (2009).
8. Kwon, G. *et al.* Size-Dependent Subnanometer Pd Cluster (Pd<sub>4</sub>, Pd<sub>6</sub>, and Pd<sub>17</sub>) Water Oxidation Electrocatalysis. *ACS Nano* **7**, 5808–5817 (2013).
9. Hansen, T. W., DeLaRiva, A. T., Challa, S. R. & Datye, A. K. Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening? *Acc. Chem. Res.* **46**, 1720–1730 (2013).
10. Simonsen, S. B. *et al.* Direct Observations of Oxygen-induced Platinum Nanoparticle Ripening Studied by In Situ TEM. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7968–7975 (2010).
11. Wang, N. *et al.* In Situ Confinement of Ultrasmall Pd Clusters within Nanosized Silicalite-1 Zeolite for Highly Efficient Catalysis of Hydrogen Generation. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 7484–7487 (2016).

12. Liu, L. *et al.* Generation of subnanometric platinum with high stability during transformation of a 2D zeolite into 3D. *Nat. Mater.* **16**, 132–138 (2017).
13. Zhang, J. *et al.* Sinter-resistant metal nanoparticle catalysts achieved by immobilization within zeolite crystals via seed-directed growth. *Nat. Catal.* **1**, 540–546 (2018).
14. Goel, S., Zones, S. I. & Iglesia, E. Encapsulation of Metal Clusters within MFI via Interzeolite Transformations and Direct Hydrothermal Syntheses and Catalytic Consequences of Their Confinement. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 15280–15290 (2014).
15. Serna, P. & Gates, B. C. Zeolite-Supported Rhodium Complexes and Clusters: Switching Catalytic Selectivity by Controlling Structures of Essentially Molecular Species. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 4714–4717 (2011).
16. Liu, L. *et al.* Regioselective generation and reactivity control of subnanometric platinum clusters in zeolites for high-temperature catalysis. *Nat. Mater.* **18**, 866–873 (2019).
17. Rasmussen, K. H., Mielby, J. & Kegnæs, S. Towards Encapsulation of Nanoparticles in Chabazite Through Interzeolite Transformation. *ChemCatChem* **10**, 4380–4385 (2018).
18. Liu, L. *et al.* Evolution and stabilization of subnanometric metal species in confined space by in situ TEM. *Nat. Commun.* **9**, 574 (2018).
19. Paolucci, C. *et al.* Dynamic multinuclear sites formed by mobilized copper ions in NO<sub>x</sub> selective catalytic reduction. *Science* **357**, 898–903 (2017).
20. Dinh, K. T. *et al.* Continuous Partial Oxidation of Methane to Methanol Catalyzed by Diffusion-Paired Copper Dimers in Copper-Exchanged Zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 11641–11650 (2019).
21. Liu, L. *et al.* Determination of the Evolution of Heterogeneous Single Metal Atoms and Nanoclusters under Reaction Conditions: Which Are the Working Catalytic Sites? *ACS Catal.* **9**, 10626–10639 (2019).
22. Liu, L. & Corma, A. Evolution of Isolated Atoms and Clusters in Catalysis. *Trends Chem.* **2**, 383–400 (2020).

23. Moliner, M., Gabay, J., Kliewer, C., Serna, P. & Corma, A. Trapping of Metal Atoms and Metal Clusters by Chabazite under Severe Redox Stress. *ACS Catal.* **8**, 9520–9528 (2018).
24. Moliner, M. *et al.* Reversible Transformation of Pt Nanoparticles into Single Atoms inside High-Silica Chabazite Zeolite. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 15743–15750 (2016).
25. Bello, E. *et al.* Deactivation and regeneration studies on Pd-containing medium pore zeolites as passive NO<sub>x</sub> adsorbers (PNAs) in cold-start applications. *Microporous Mesoporous Mater.* **302**, 110222 (2020).
26. Ivanova, A. S. *et al.* Metal–support interactions in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* **97**, 57–71 (2010).
27. Wiebenga, M. H. *et al.* Deactivation mechanisms of Pt/Pd-based diesel oxidation catalysts. *Catal. Today* **184**, 197–204 (2012).
28. Johns, T. R. *et al.* Relating adatom emission to improved durability of Pt–Pd diesel oxidation catalysts. *J. Catal.* **328**, 151–164 (2015).
29. Xie, Y. *et al.* Aging of Commercial Diesel Oxidation Catalysts: A preliminary Structure/Reactivity Study. *Top. Catal.* **59**, 1039–1043 (2016).
30. Jiang, J., Yu, J. & Corma, A. Extra-Large-Pore Zeolites: Bridging the Gap between Micro and Mesoporous Structures. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 3120–3145 (2010).
31. Corma, A., Díaz-Cabañas, M. J., Rey, F., Nicolopoulos, S. & Bolehya, K. ITQ-15: The first ultralarge pore zeolite with a bi-directional pore system formed by intersecting 14- and 12-ring channels, and its catalytic implications. *Chem. Commun.* 1356–1357 (2004).
32. Paillaud, J.-L., Harbuzaru, B., Patarin, J. & Bats, N. Extra-Large-Pore Zeolites with Two-Dimensional Channels Formed by 14 and 12 Rings. *Science* **304**, 990–992 (2004).
33. Corma, A., Díaz-Cabañas, M. J., Jordá, J. L., Martínez, C. & Moliner, M. High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18- and 10-member rings. *Nature* **443**, 842–845 (2006).
34. Sun, J. *et al.* The ITQ-37 mesoporous chiral zeolite. *Nature* **458**, 1154–1157 (2009).

35. Corma, A. *et al.* Extra-large pore zeolite (ITQ-40) with the lowest framework density containing double four- and double three-rings. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107**, 13997–14002 (2010).
36. Jiang, J. *et al.* Synthesis and Structure Determination of the Hierarchical Meso-Microporous Zeolite ITQ-43. *Science* **333**, 1131–1134 (2011).
37. Blasco, T. *et al.* Preferential Location of Ge in the Double Four-Membered Ring Units of ITQ-7 Zeolite. *J. Phys. Chem. B* **106**, 2634–2642 (2002).
38. Li, Q., Navrotsky, A., Rey, F. & Corma, A. Thermochemistry of (GeSi<sub>1-x</sub>)O<sub>2</sub> zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **64**, 127–133 (2003).
39. Gao, F. *et al.* Framework Stabilization of Ge-Rich Zeolites via Postsynthesis Alumination. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16580–16586 (2009).
40. El-Roz, M. *et al.* Ultra-fast framework stabilization of Ge-rich zeolites by low-temperature plasma treatment. *Chem. Sci.* **5**, 68–80 (2013).
41. Liu, X., Kasian, N. & Tuel, A. New insights into the degermanation process of ITQ-17 zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **190**, 171–180 (2014).
42. Xu, H. *et al.* Post-Synthesis Treatment gives Highly Stable Siliceous Zeolites through the Isomorphous Substitution of Silicon for Germanium in Germanosilicates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 1355–1359 (2014).
43. Wang, D. *et al.* Surface Chemistry and Electrical Properties of Germanium Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11602–11611 (2004).
44. Kennedy, T. *et al.* High-Performance Germanium Nanowire-Based Lithium-Ion Battery Anodes Extending over 1000 Cycles Through in Situ Formation of a Continuous Porous Network. *Nano Lett.* **14**, 716–723 (2014).
45. Wang, D., Chang, Y.-L., Liu, Z. & Dai, H. Oxidation Resistant Germanium Nanowires: Bulk Synthesis, Long Chain Alkanethiol Functionalization, and Langmuir–Blodgett Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11871–11875 (2005).

46. Tabet, N., Al-Sadah, J. & Salim, M. Growth of oxide layer on germanium (011) substrate under dry and wet atmospheres. *Surf. Rev. Lett.* **06**, 1053–1060 (1999).
47. Liu, C., Li, F., Ma, L.-P. & Cheng, H.-M. Advanced Materials for Energy Storage. *Adv. Mater.* **22**, E28–E62 (2010).
48. Cui, G. *et al.* A Germanium–Carbon Nanocomposite Material for Lithium Batteries. *Adv. Mater.* **20**, 3079–3083 (2008).
49. Li, W. *et al.* Germanium nanoparticles encapsulated in flexible carbon nanofibers as self-supported electrodes for high performance lithium-ion batteries. *Nanoscale* **6**, 4532–4537 (2014).
50. Seo, M.-H. *et al.* High performance Ge nanowire anode sheathed with carbon for lithium rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.* **4**, 425–428 (2011).
51. Hwang, I.-S. *et al.* A binder-free Ge-nanoparticle anode assembled on multiwalled carbon nanotube networks for Li-ion batteries. *Chem. Commun.* **48**, 7061–7063 (2012).
52. Xue, D.-J. *et al.* Improving the Electrode Performance of Ge through Ge@C Core–Shell Nanoparticles and Graphene Networks. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 2512–2515 (2012).
53. Yang, C., Jiang, Y., Liu, X., Zhong, X. & Yu, Y. Germanium encapsulated in sulfur and nitrogen co-doped 3D porous carbon as an ultra-long-cycle life anode for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **4**, 18711–18716 (2016).
54. Mo, R., Rooney, D., Sun, K. & Yang, H. Y. 3D nitrogen-doped graphene foam with encapsulated germanium/nitrogen-doped graphene yolk-shell nanoarchitecture for high-performance flexible Li-ion battery. *Nat. Commun.* **8**, 13949 (2017).
55. Mathur, S. *et al.* One-Step Chemical Vapor Growth of Ge/SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> Nanocables. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9746–9752 (2007).
56. Yang, S., Feng, X., Ivanovici, S. & Müllen, K. Fabrication of Graphene-Encapsulated Oxide Nanoparticles: Towards High-Performance Anode Materials for Lithium Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 8408–8411 (2010).



57. Yu, Y. *et al.* Encapsulation of Sn@carbon Nanoparticles in Bamboo-like Hollow Carbon Nanofibers as an Anode Material in Lithium-Based Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 6485–6489 (2009).
58. Ren, J.-G. *et al.* Germanium–graphene composite anode for high-energy lithium batteries with long cycle life. *J. Mater. Chem. A* **1**, 1821–1826 (2013).
59. Eliášová, P. *et al.* The ADOR mechanism for the synthesis of new zeolites. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 7177–7206 (2015).
60. Rodríguez-Fernández, A., Llopis, F. J., Martínez, C., Moliner, M. & Corma, A. Increasing the stability of the Ge-containing extra-large pore ITQ-33 zeolite by post-synthetic acid treatments. *Microporous Mesoporous Mater.* **267**, 35–42 (2018).
61. Davis, M. E. & Lobo, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chem. Mater.* **4**, 756–768 (1992).
62. Moliner, M., Rey, F. & Corma, A. Towards the Rational Design of Efficient Organic Structure-Directing Agents for Zeolite Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 13880–13889 (2013).
63. Kim, K. *et al.* Lanthanum-catalysed synthesis of microporous 3D graphene-like carbons in a zeolite template. *Nature* **535**, 131–135 (2016).
64. Corma, A., Rey, F., Valencia, S., Jordá, J. L. & Rius, J. A zeolite with interconnected 8-, 10- and 12-ring pores and its unique catalytic selectivity. *Nat. Mater.* **2**, 493–497 (2003).
65. Moliner, M., Díaz-Cabañas, M. J., Fornés, V., Martínez, C. & Corma, A. Synthesis methodology, stability, acidity, and catalytic behavior of the 18×10 member ring pores ITQ-33 zeolite. *J. Catal.* **254**, 101–109 (2008).
66. Baldovi, H. G., Valencia, S., Alvaro, M., Asiri, A. M. & Garcia, H. Highly fluorescent C-dots obtained by pyrolysis of quaternary ammonium ions trapped in all-silica ITQ-29 zeolite. *Nanoscale* **7**, 1744–1752 (2015).
67. Lu, H. *et al.* Zeolite-templated nanoporous carbon for high-performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **6**, 10388–10394 (2018).
68. Díaz-Rey, M. R. *et al.* Efficient Oligomerization of Pentene into Liquid Fuels on Nanocrystalline Beta Zeolites. *ACS Catal.* **7**, 6170–6178 (2017).

69. Ng, S.-H. *et al.* Highly Reversible Lithium Storage in Spheroidal Carbon-Coated Silicon Nanocomposites as Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 6896–6899 (2006).
70. Wu, J.-B., Lin, M.-L., Cong, X., Liu, H.-N. & Tan, P.-H. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 1822–1873 (2018).
71. Álvaro, M. *et al.* Electrical Conductivity of Zeolite Films: Influence of Charge Balancing Cations and Crystal Structure. *Chem. Mater.* **18**, 26–33 (2006).

## Capítulo 6.

# Control de centros metálicos aislados en la red zeolítica: implicaciones de la sustitución isomórfica de átomos de Ge

### **6.1. Aumento de la estabilidad hidrotérmica de la zeolita ITQ-33 con alto contenido en germanio: sustitución isomórfica de Ge por Si**

#### **6.1.1. Introducción**

Se ha comentado en la introducción que la adición de germanio en el medio de síntesis favorece la formación de zeolitas con baja densidad de red y, en general, de zeolitas con grandes poros debido a la estabilización de unidades secundarias de construcción tipo DA4, DA3 y A3, en las que se requieren ángulos de enlace alrededor de 130°, que son favorables al introducir germanio.<sup>1-9</sup> No obstante, el germanio tiende a salirse de la red en condiciones de temperatura y humedad tras la calcinación del ADEO, debido a la facilidad de hidrólisis de los enlaces Ge-O y, en función de la cantidad de germanio y el tipo de estructura cristalina, su presencia resulta perjudicial para la estabilidad de la zeolita, pudiendo incluso llegar a suponer la pérdida total de la cristalinidad del material en condiciones ambientales.<sup>10</sup> En los

últimos años, se han descrito distintas metodologías con el fin de incrementar la estabilidad de estos silicogermanatos cristalinos, tan prometedores para la industria por la presencia de sus grandes poros, pero que presentan la desventaja de su limitada estabilidad tras la combustión del agente director de estructura orgánico y su exposición posterior a condiciones húmedas.<sup>11-14</sup>

Una forma de combatir esta limitación es realizar tratamientos post-sintéticos de sustitución isomórfica de Ge por Si en el silicogermanato para obtener zeolitas estables de alto contenido en sílice con una estructura cristalina análoga al silicogermanato de partida.<sup>11-14</sup> Una sustitución isomórfica permite introducir un átomo en la posición de otro presente originalmente en la red de la zeolita, aprovechando la diferencia de afinidad que poseen, pretendiendo evitar que se modifique la red estructural y mejorar las propiedades físico-químicas del material, tales como su estabilidad hidrotérmica o sus propiedades ácidas, entre otras.

Entre los diferentes tratamientos post-sintéticos descritos en la bibliografía, uno de los procedimientos más versátiles para realizar la sustitución isomórfica del germanio por especies de silicio, particularmente en germano-silicatos con alto contenido en germanio, es el tratamiento en medio alcohólico ácido utilizando una fuente soluble de silicio, como por ejemplo, el tetraetilortosilicato (TEOS).<sup>14</sup> Por otro lado, cálculos teóricos de DFT indican que precursores derivados de cloruro serían excelentes candidatos para llevar a cabo tratamientos de sustitución isomórfica por vía gaseosa para la estabilización de silicogermanatos mediante la incorporación de aluminio y/o silicio son los derivados de cloruro.<sup>15</sup>

A diferencia de los trabajos presentados en la bibliografía, en los que se aplican tratamientos para la estabilización de silicogermanatos en estructuras tipo ITQ-17 (BEC, 12×12×12),<sup>11,13</sup> ITQ-15 (UTL, 14×12),<sup>2</sup> o ITQ-24 (IWR, 12×10×10),<sup>14</sup> el objetivo de este capítulo es intentar mejorar la estabilidad de la zeolita ITQ-33 (ITT, 18×10×10-T, ver Figura 6.1). Este caso

particular se puede considerar un desafío mayor que los anteriores, debido a que presenta no sólo una apertura de poro más grande, sino también un mayor contenido en germanio en el material de partida (Si/Ge  $\sim$  2). Cabe destacar que la zeolita ITQ-33 es interesante para diversas aplicaciones industriales de gran importancia, entre ellas la de craqueo catalítico,<sup>4</sup> ya que el poro de mayor tamaño es óptimo para la formación de moléculas en el rango del diésel y los poros de 10 miembros permiten la formación de olefinas ligeras de alto valor añadido, como propileno. Sin embargo, su uso en aplicaciones industriales está limitado por el alto contenido en germanio y su baja estabilidad.

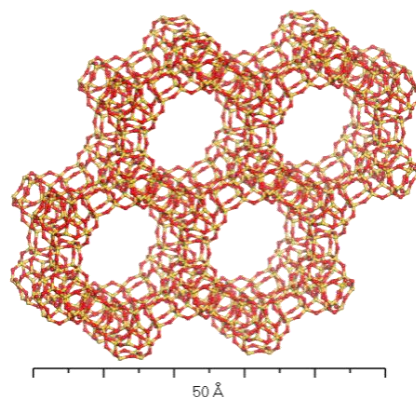


Figura 6.1. Estructura ITT

En este capítulo se han estudiado diferentes tratamientos ácidos post-sintéticos en la zeolita ITQ-33 para sustituir selectivamente la mayor parte de los átomos de Ge por átomos de Si con el objetivo principal de mejorar su estabilidad hidrotérmica. Las muestras de ITQ-33 tratadas resultantes se han caracterizado mediante diferentes técnicas para evaluar sus propiedades fisicoquímicas, incluyendo Difracción de Rayos X en Polvo (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), adsorción de N<sub>2</sub> y Ar, análisis químico por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP) y Resonancia Magnética Nuclear de Angulo Mágico de <sup>27</sup>Al y <sup>29</sup>Si (RMN-MAS), entre otras. Finalmente, se ha estudiado el comportamiento catalítico de la zeolita ITQ-33 modificada para la reacción de craqueo catalítico de gasoil de vacío, y se ha comparado su comportamiento catalítico con el de la zeolita ITQ-33 de partida, con alto contenido en Ge.

### 6.1.2. Características de la zeolita ITQ-33

La zeolita ITQ-33 es una zeolita tridimensional, con estructura ITT, multiporo, que combina la presencia de poros extra-grandes (18-T, 10 Å, ver Figura 6.1), con poros medios interconectados (10-T, ~5.5 Å), y cuyas unidades secundarias de construcción principales son de tipo DA4 y MEL (ver Figura 6.2).<sup>4</sup>

Las síntesis de la zeolita ITQ-33 descritas en la bibliografía hasta la fecha se limitan a relaciones de Si/Ge bajas (Si/Ge=2), lo que limita su estabilidad hidrotérmica.<sup>4,16,17</sup> La estructura de la zeolita ITQ-33 viene definida por distintas unidades secundarias de construcción, donde predominan los dobles anillos de 4 miembros (ver círculo azul y línea discontinua en azul de la Figura 6.3), así como anillos de 3 miembros (ver círculo verde y línea discontinua en verde de la Figura 6.3) presentes en las tres direcciones de la zeolita. La formación de estas unidades de construcción de ángulos T-O-T bajos se ve favorecida cuando el germanio está presente en, al menos, uno de los vértices de las subunidades, ya que los ángulos Ge-O-Ge o Ge-O-Si presentan valores de ~130°, mientras que las subunidades libres de Ge, como Si-O-Si o Al-O-Si presentan mayores ángulos de enlace de ~145°.<sup>8</sup> Todo ello hace que el germanio esté presente en las tres direcciones espaciales de la estructura de la zeolita ITQ-33 y, como consecuencia, cuando se expone a condiciones ambientales después de haber eliminado el material orgánico del interior de sus poros y cavidades, la estructura colapsa prácticamente en su totalidad.<sup>16</sup>

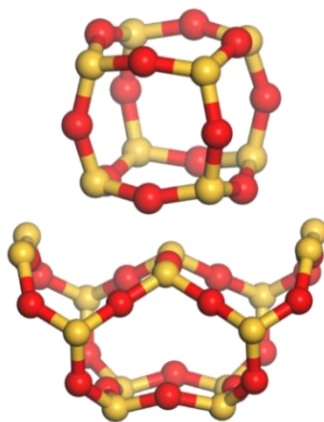


Figura 6.2. Unidades de construcción tipo DA4 (arriba) y MEL (abajo)

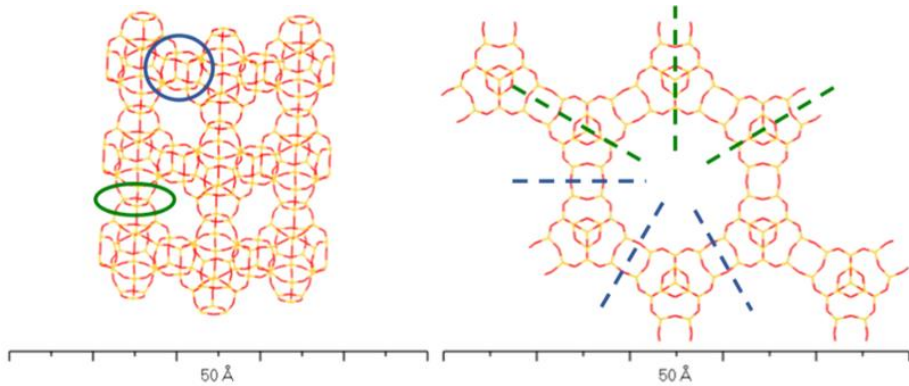


Figura 6.3. Estructura ITQ. Dobles anillos de 4 (azul) y anillos de 3 miembros (verde)

La zeolita ITQ-33 se ha preparado según el procedimiento descrito en el capítulo 3 de la presente tesis doctoral, dedicado a procedimientos experimentales. El material obtenido en su forma sin calcinar, rico en germanio (ITT-33\_s.c.), se caracteriza primero mediante difracción de RX. El difractograma revela que se ha obtenido la estructura ITT pura, tal y como indica la concordancia con el patrón de DRX que facilita la IZA (ITT-33\_IZA, ver Figura 6.4).

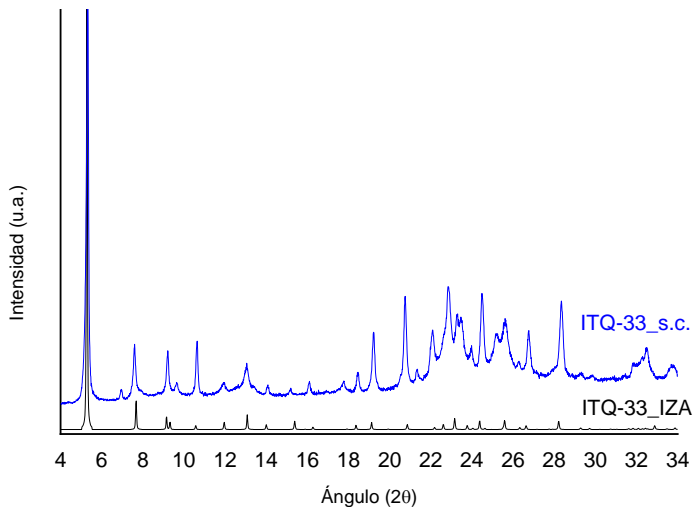


Figura 6.4. Patrón de DRX de la zeolita ITQ-33

El estudio por microscopía FESEM corrobora que el material ITT se encuentra como fase pura, apreciándose la formación de cristales homogéneos con un tamaño de  $0.2 \times 1 \mu\text{m}$  en ausencia de fase amorfa a lo largo de toda la muestra (ver Figura 6.5).

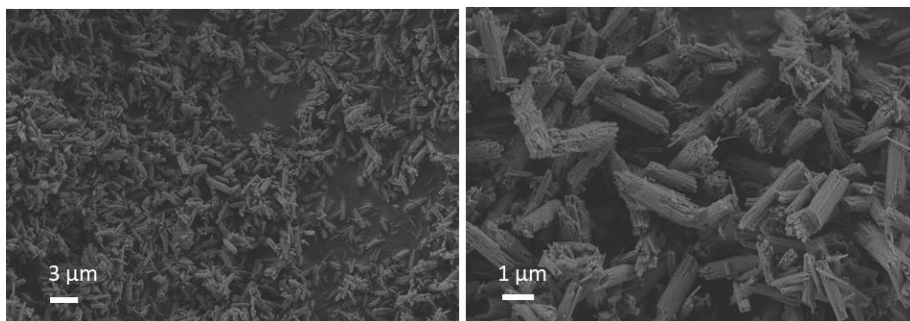


Figura 6.5. Imágenes FESEM de la zeolita ITQ-33

El análisis elemental de la zeolita ITQ-33 sin calcinar permite cuantificar la presencia de  $\sim 15\%$  de compuestos orgánicos dentro de los poros de la zeolita, mientras que el análisis por ICP indica que las relaciones molares de Si/Ge y (Si + Ge)/Al en las zeolita ITQ-33 original son  $\sim 2$  y  $\sim 20$ , respectivamente (ver Tabla 6.1), en buena concordancia con los valores dados en la bibliografía.<sup>4,16</sup>

Tabla 6.1. ICP y contenido orgánico

Muestra	Relaciones molares			Relaciones másicas				
	Si/Ge	(Si+Ge) /Al	%Ge molar	%N	%C	%H	% Total	C/N
ITQ-33_OT	2.1	20.4	32%	1.93	9.47	2.31	13.71	5.7

Si la muestra ITQ-33 con elevado contenido en Ge se introduce inmediatamente bajo una atmósfera inerte ( $\text{N}_2$  o Ar) después del tratamiento de calcinación, la estructura cristalina se conserva, siendo posible analizar las propiedades texturales de este material mediante adsorción de  $\text{N}_2$ . En la Tabla 6.2, la zeolita ITQ-33 después de ser calcinada y almacenada en una atmósfera libre de humedad, ITQ-33\_Calc\_ $\text{N}_2$ , muestra un área BET y un



volumen de microporo de 631 m<sup>2</sup>/g y 0.28 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. Sin embargo, si esta zeolita ITQ-33 calcinada con elevado contenido en Ge, se expone a condiciones ambientales durante 7 días, ITQ-33\_Calc\_7d, el material pierde totalmente la estructura cristalina debido a la hidrólisis de los enlaces Ge-O, obteniéndose una estructura completamente amorfa (ver Figura 6.6) y dando como resultado un área BET y un volumen de microporo de 200 m<sup>2</sup>/g y 0.08 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente (ver la Tabla 6.2).

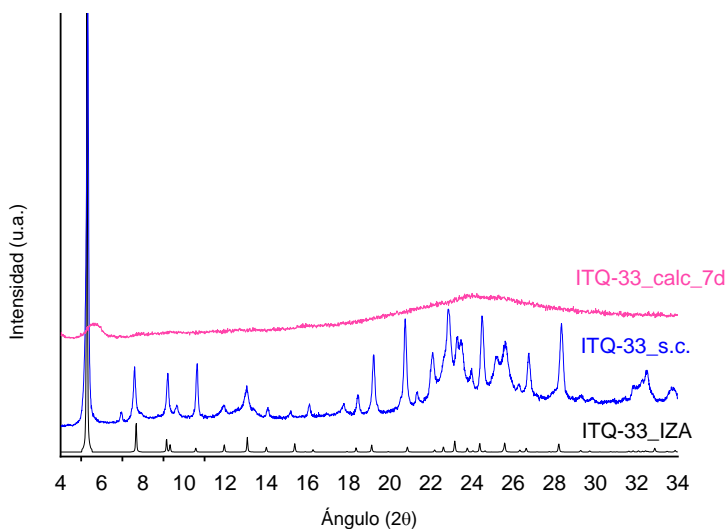


Figura 6.6. Patrón de DRX de la ITQ-33 calcinada y expuesta en condiciones ambientales 7 días

Tabla 6.2. Propiedades texturales de la zeolita ITQ-33 tras calcinación

Muestra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Microporo (m <sup>2</sup> /g)	Área Externa (m <sup>2</sup> /g)	Volumen del microporo (cm <sup>3</sup> /g)
ITQ-33_Calc_N <sub>2</sub>	631	588	43	0.28
ITQ33_Calc-7d	200	176	23	0.08

Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de ambas ITQ-33 ponen de manifiesto esa pérdida de microporo (ver Figura 6.7). Es importante resaltar que para una relación Si/Ge≈2, uno de cada tres átomos de la red cristalina es germanio y, por tanto, cuando éste pasa a ocupar posiciones octaédricas el colapso de la estructura es más que evidente.

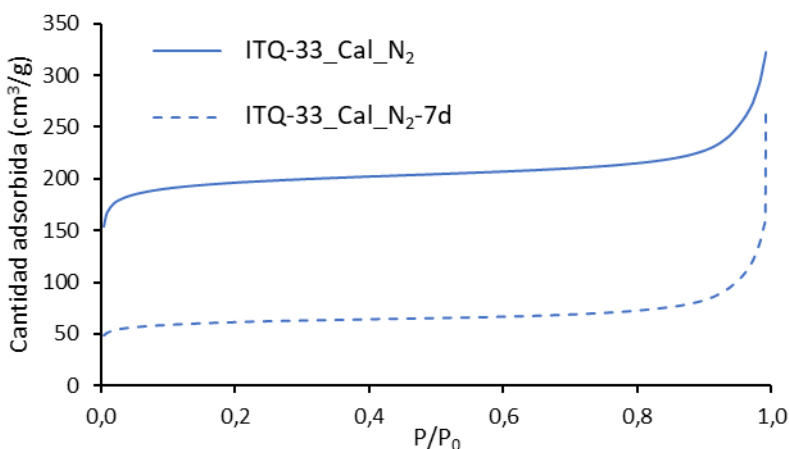


Figura 6.7. Isotherma de adsorción de N<sub>2</sub> de las ITQ-33 calcinadas y expuestas a atmósferas inerte o condiciones ambientales tras 7 días

### 6.1.3. Resultados de la estabilización de la zeolita ITQ-33 mediante tratamientos post-sintéticos en fase líquida

Como hemos mencionado, la combinación de anillos de 3-T y dobles anillos de 4-T en los diferentes planos, así como la presencia de estas unidades de construcción en todas las direcciones de la zeolita donde al menos uno de los vértices está compuesto por germanio, implica que el intercambio por silicio para lograr que el material tenga estabilidad hidrotermal, debe realizarse siguiendo una metodología de sustitución isomórfica en condiciones muy controladas.

Recientemente se ha descrito un método post-sintético para reducir el contenido de germanio en la estructura de diferentes silico-germanatos, en concreto, para las estructuras IM-12 (UTL), ITQ-24 (IWR), IM-20 (UWY), e ITQ-17 (BEC).<sup>11-14</sup> Este tratamiento post-sintético permite reemplazar los átomos de germanio de las estructuras cristalinas por átomos de silicio mediante la aplicación de un tratamiento ácido a alta temperatura junto a la adición de una fuente de silicio. Para ello, se mezcla una cantidad del silico-germanato en una disolución 1 M de ácido clorhídrico disuelto en etanol hasta formar una suspensión homogénea. Posteriormente, se añade

tetraetil-ortosilicato (TEOS) como fuente de silicio a la mezcla, volviéndose a homogeneizar. Finalmente, se introduce la suspensión en un autoclave de acero inoxidable provisto de una funda de teflón, dejándolo en agitación durante 24 horas a 170°C. Una vez pasado dicho periodo, se lava con abundante agua destilada, y el sólido restante se deja secar. Con el fin de incrementar las relaciones de Si/Ge, este procedimiento se repite hasta 3 o 4 veces.

A la vista de este trabajo previo, se plantea si dicho tratamiento post-sintético podría aplicarse a otras zeolitas más complejas, como la zeolita ITQ-33, con poros de mayor tamaño y mayor contenido de Ge. Por ello, se procede a aplicar el tratamiento post-síntesis a la zeolita ITQ-33, llevando a cabo una optimización de las condiciones del tratamiento con el objetivo de mantener la máxima cristalinidad de la estructura zeolítica ITQ-33, sustituyendo el máximo germanio posible y minimizando la pérdida de aluminio, con el fin de mantener la acidez Brønsted del material para su posterior aplicación catalítica.

Teniendo esto en cuenta, el material ITQ-33 con alto contenido en Ge se ha modificado post-sintéticamente utilizando diferentes procedimientos ácidos con el objetivo de estudiar el efecto de estos tratamientos en la estabilidad de dicho material. En este sentido, la zeolita ITQ-33 se ha tratado en disoluciones con diferentes concentraciones de HCl en etanol (de 0.1 a 1 M), conteniendo también tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de silicio, a diferentes temperaturas (150-175°C). Las zeolitas ITQ-33 modificadas se han caracterizado mediante diferentes técnicas, incluyendo DRX, FESEM, adsorción de N<sub>2</sub> y Ar, ICP y RMN de sólidos de <sup>27</sup>Al para evaluar sus propiedades fisicoquímicas.

#### **6.1.3.1. Estudio de la influencia del medio ácido y temperatura**

En un primer lugar, se ha estudiado la sustitución isomórfica utilizando ácido clorhídrico disuelto en etanol en una concentración 1 M. El sólido se mezcla con la disolución ácida y se deja en agitación durante media

hora. Después se añade la fuente de silicio (TEOS) y se vuelve a dejar en agitación durante 15 minutos. La mezcla resultante se somete a una temperatura de 175°C en agitación durante 24 horas. Una vez pasado este tiempo, se filtra con abundante agua y se seca (ITQ-33\_1T-A). El procedimiento se encuentra más detallado en la sección experimental descrita en el Capítulo 3 de la presente tesis doctoral.

El sólido obtenido tras el tratamiento ácido se caracteriza mediante DRX, observándose la aparición de un pico de gran intensidad en torno a 26° en el patrón de difracción, cuya procedencia corresponde a la formación de una fase densa de germanio (ver Figura 6.8, 1T\_A). Este pico de difracción indicaría que el germanio extraído de la red no es eliminado eficazmente durante el tratamiento, y acaba depositándose como una fase cristalina densa en la superficie de los cristales de la zeolita ITQ-33 tratada.

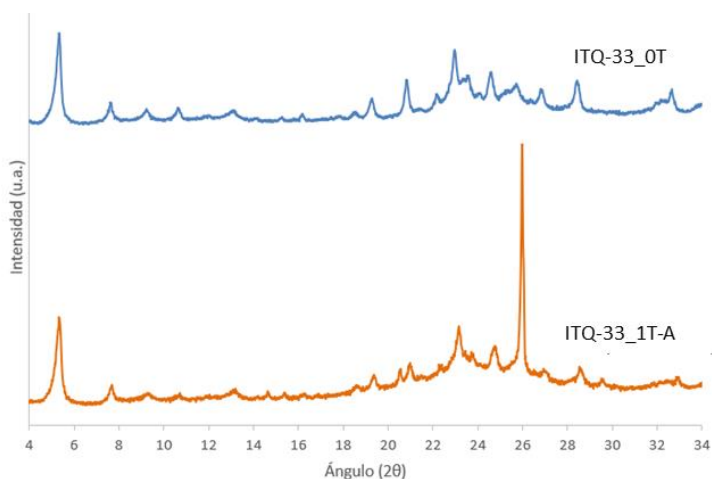


Figura 6.8. Patrones de difracción de RX de la zeolita ITQ-33 sin calcinar y tras ser tratada con HCl 1 M en EtOH a 175°C

No obstante, si se analiza con más detenimiento los patrones de DRX de la muestra tratada y de partida, se puede apreciar un ligero desplazamiento de los picos ( $\approx 0.1^\circ$ ), tal y como puede verse con más detalle en la ampliación mostrada en la Figura 6.9. Este ligero desplazamiento podría deberse a la sustitución parcial de germanio por átomos de silicio en la red

cristalina y, dado que estos dos átomos no tienen el mismo tamaño, la celda unidad de la estructura se vería afectada y, en consecuencia, también el ángulo de incidencia del patrón de DRX.

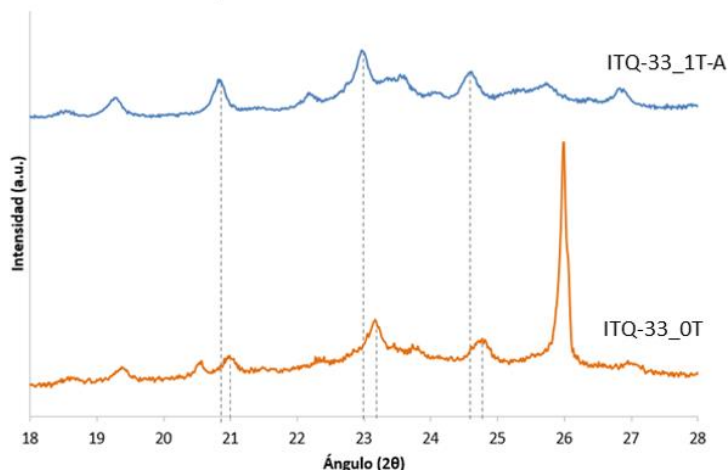


Figura 6.9. Ampliación de los patrones de difracción de RX de la zeolita ITQ-33 sin calcinada y tras ser tratada con HCl 1 M en EtOH a 175°C

Con el fin de evitar la precipitación de la fase densa de germanio, se decide aplicar tratamientos más “suaves” para la extracción de los átomos de germanio. En este sentido, se propone modificar la concentración del ácido (0.1 a 1 M) y la temperatura del tratamiento (150 y 175°C). Desde este momento, para facilitar la comprensión de los tratamientos empleados, se decide emplear la siguiente nomenclatura:

- ITQ-33\_OT: Zeolita ITQ-33 sin ningún tratamiento.
- ITQ-33\_1T-B: Zeolita ITQ-33 tratada en una etapa con una concentración 0.1 M HCl en etanol, añadiendo TEOS y empleando una temperatura de 175°C durante 24h.
- ITQ-33\_1T-C: Zeolita ITQ-33 tratada en una etapa con una concentración 1 M HCl en etanol, añadiendo TEOS y empleando una temperatura de 150°C durante 24h.

Tras realizar los tratamientos propuestos, los sólidos obtenidos se caracterizan por DRX (ver Figura 6.10), y en los difractogramas no se aprecian restos de la fase densa de  $\text{GeO}_2$  en ninguno de los casos.

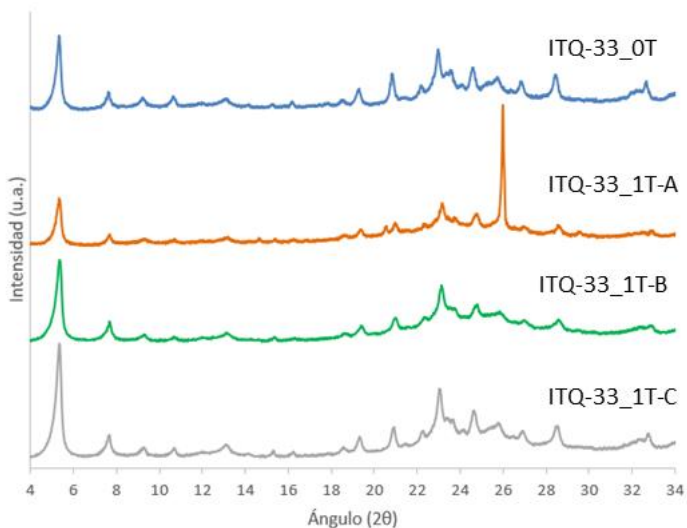


Figura 6.10. Patrones de DRX de las zeolitas ITQ-33 tratadas con HCl 1 M a  $150^\circ\text{C}$  y HCl 0.1 M a  $175^\circ\text{C}$

Si se analiza con un mayor detenimiento las zeolitas modificadas con los diferentes tratamientos, se puede observar un desplazamiento de los picos en los patrones de difracción de rayos X. Al igual que en el caso anterior, este desplazamiento podría deberse al cambio de composición química que sufre la celda unidad, que produce una modificación en los ángulos de enlace, cambio que se refleja en un desplazamiento en los patrones de DRX (ver Figura 6.11).

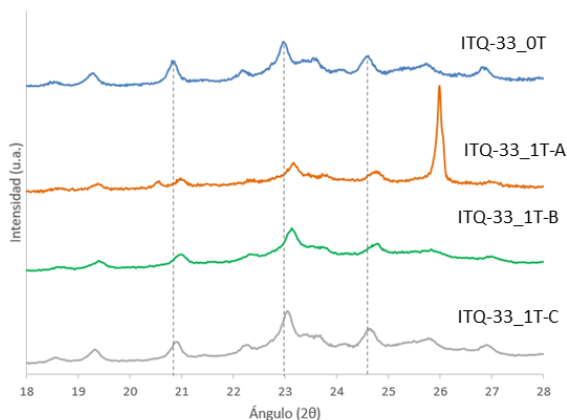


Figura 6.11. Ampliación de los patrones de DRX de las zeolitas ITQ-33 modificadas con distintos tratamientos.

Las muestras tratadas se caracterizan mediante análisis químico (ICP), con el objetivo de conocer fehacientemente su composición química tras los diferentes tratamientos post-sintéticos aplicados (Tabla 6.3).

Tabla 6.3. Análisis químicos de las zeolitas ITQ-33 tras los diferentes tratamientos

Descripción	Si/Ge	(Si+Ge)/Al	%Ge molar
ITQ-33_OT	2.1	20.4	32%
ITQ-33_1T-B	3.2	23.7	24%
ITQ33_1T-C	3.2	21.9	24%

Tras los tratamientos efectuados, se ha eliminado una cantidad de germanio significativa de la estructura zeolítica, pasando de un 32% molar en el material de partida a un contenido de un 24% molar tras ambos tratamientos. No obstante, el contenido de Ge en el material zeolítico todavía es considerable, así que, en primer lugar, se procede a estudiar si esta eliminación parcial de germanio es suficiente para incrementar la estabilidad hidrotérmica de la estructura. Para ello, se vuelven a caracterizar las muestras tratadas mediante DRX tras la calcinación del material y la exposición a temperatura y humedad ambiental (ver Figura 6.12 para el

tratamiento 0.1 M en etanol a 175°C y Figura 6.13 para el tratamiento 1 M en etanol a 150°C).

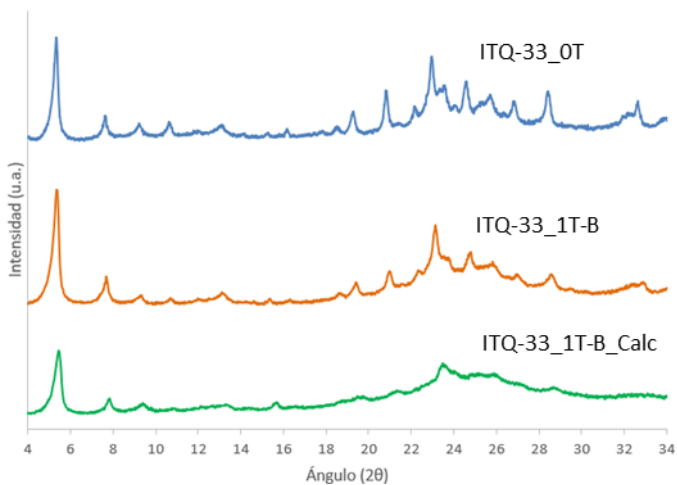


Figura 6.12. Patrones de DRX de la zeolita ITQ-33 tras el tratamiento 0.1 M en etanol a 175°C

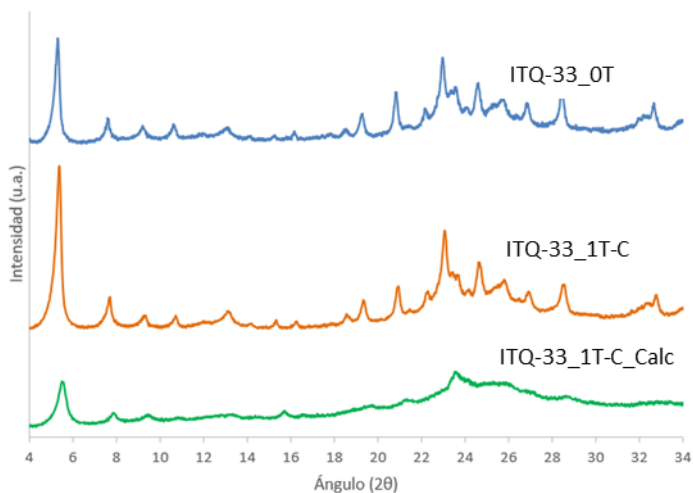


Figura 6.13. Patrones de DRX de la zeolita ITQ-33 tras el tratamiento 1 M en etanol a 150°C

En ambos casos se observa un comportamiento similar, presentando los materiales ITQ-33 tratados con ácido a distintas temperaturas una limitada estabilidad tras ser calcinados, tal y como muestran los patrones de DRX de dichos materiales tratados tras la calcinación (ver 1T-B\_Calc y 1T-



C\_Calc en la Figura 6.12 y Figura 6.13, respectivamente). Estos resultados indican que la relación Si/Ge obtenida en ambos casos ( $\approx 3.2$ ), es todavía demasiado baja para aportar una buena estabilidad hidrotérmica cuando los materiales calcinados se exponen a condiciones de humedad ambiental.

No obstante, en este punto es importante conocer si los átomos de aluminio introducidos en el material de partida se mantienen después de los tratamientos, ya que su presencia definirá las propiedades ácidas de Brønsted de los materiales. Tal y como se refleja en la Tabla 6.3, el contenido de Al se mantiene prácticamente constante tras cada tratamiento post-sintético.

En vista de los resultados, se plantea la realización de varias etapas post-sintéticas consecutivas al material con el fin de intentar incrementar de una manera efectiva la relación Si/Ge, manteniendo, en la medida de lo posible, el contenido de Al. El tratamiento elegido es el de 1 M HCl en etanol a 150°C, ya que mantiene más aluminio en el material, en comparación con el material modificado con el tratamiento 0.1 M HCl en etanol a 175°C.

#### **6.1.3.2. Estudio de varias etapas post-sintéticas consecutivas (1 M HCl en etanol, 150°C)**

La zeolita ITQ-33 se somete al tratamiento post-sintético de 1 M HCl en etanol con la adición de TEOS como fuente de silicio, el cual lleva a cabo en un autoclave a 150°C durante 24 horas en dinámico, y a continuación, el sólido resultante se filtra, se lava con etanol y se seca. Este procedimiento se repite hasta 3 veces de manera consecutiva. Para nombrar las muestras se utiliza la siguiente nomenclatura:

- ITQ-33\_1T-C: Zeolita ITQ-33 tratada en una etapa con una concentración 1 M HCl en etanol, añadiendo TEOS y empleando una temperatura de 150°C durante 24h.
- ITQ-33\_2T-C: Zeolita ITQ-33 tratada en dos etapas con una concentración 1 M HCl en etanol, añadiendo TEOS y empleando una temperatura de 150°C durante 24h.

- ITQ-33\_3T-C: Zeolita ITQ-33 tratada en tres etapas con una concentración 1 M HCl en etanol añadiendo TEOS y empleando una temperatura de 150°C durante 24h.

Tras los distintos tratamientos consecutivos se puede observar que la estructura cristalina mantiene prácticamente inalterado el patrón de difracción de la zeolita ITQ-33, sin observarse la formación de ninguna fase densa de Ge (ver Figura 6.14).

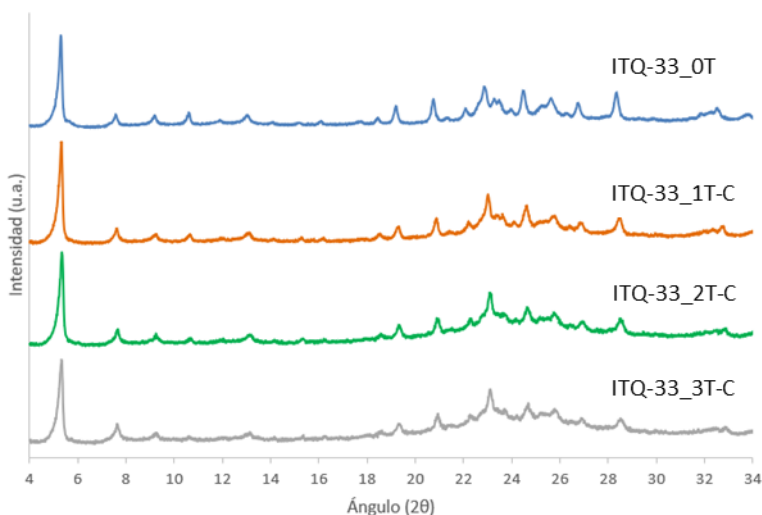


Figura 6.14. Patrones de DRX de la zeolita ITQ-33 tras diferentes etapas post-sintéticas a 150°C 1 M HCl en etanol

Tal y como sucede tras los tratamientos ácidos, también se observa el desplazamiento de los picos en los patrones de DRX en polvo tras la aplicación de cada tratamiento consecutivo (ver Figura 6.15).

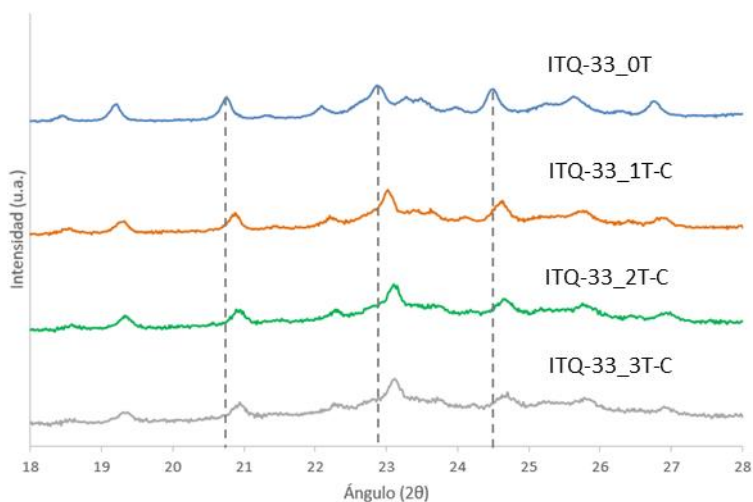


Figura 6.15. Ampliación de los patrones de DRX de la zeolita ITQ-33 tras diferentes etapas post-sintéticas a 150°C 1 M HCl en etanol

Al igual que en el apartado anterior, la composición química de los materiales se analiza mediante ICP. Cada etapa post-sintética permite incrementar la relación Si/Ge, logrando una relación final de Si/Ge  $\approx 7.4$  tras el tercer tratamiento. Esto significa que se ha podido eliminar una gran parte del germanio de la estructura de la zeolita ITQ-33, pasando de un contenido en germanio inicial de  $\approx 32\%$  a  $\approx 11\%$  (ver Tabla 6.4).

Tabla 6.4. Análisis químico de las zeolitas ITQ-33 tras varios tratamientos ácidos

Descripción	Si/Ge	(Si+Ge)/Al	%Ge molar
ITQ-33_0T	2.2	19.9	32%
ITQ-33_1T-C	3.9	24.7	21%
ITQ-33_2T-C	5.8	26.4	15%
ITQ-33_3T-C	7.5	28.4	11%

Además, tras los distintos tratamientos consecutivos, la zeolita ITQ-33 resultante, ITQ-33-3T\_C, también presenta la mayoría de las especies de Al iniciales, lo cual permite predecir que dicho material tratado podría

presentar una acidez de Brønsted adecuada para su aplicación como catalizador.

La zeolita ITQ-33 modificada tras tres tratamientos ácidos, se calina con el fin de evaluar su estabilidad térmica e hidrotérmica al exponerla a condiciones ambientales. En la Figura 6.16 se comparan los patrones de DRX de la zeolita ITQ-33 sin tratar y tras tres tratamientos, en ambos casos antes y después de su calcinación.

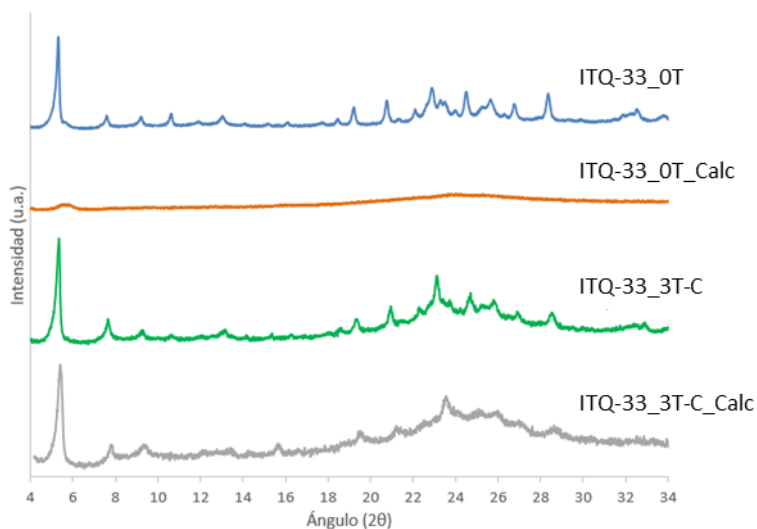


Figura 6.16. Comparativa de los patrones de DRX de las muestras de ITQ-33 sin tratamientos ácidos y tras 3 tratamientos ácidos, antes y después de calcinar

La diferencia de estabilidad del material calcinado después de la aplicación de los 3 tratamientos con respecto al material calcinado sin la aplicación de ningún tratamiento es más que significativa. La estructura tras la aplicación de los tratamientos mantiene mayoritariamente la cristalinidad, claramente que se ha aumentado la estabilidad térmica e hidrotérmica del material. A continuación, se procede a realizar una caracterización más profunda mediante otras técnicas de los materiales obtenidos, con el fin de conocer con más detalle sus propiedades físico-químicas.

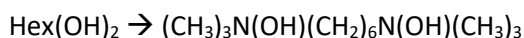
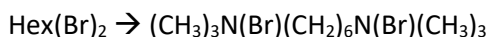
### 6.1.3.3. Caracterización de las propiedades físico-químicas de las zeolitas ITQ-33 tratadas.

Mediante análisis elemental se ha evaluado el contenido orgánico (ADEO) que se encuentra en el interior de los poros de cada zeolita antes de las etapas de calcinación.

Tabla 6.5. Análisis elemental de las zeolitas ITQ-33

Muestra	Porcentajes máxicos				Relaciones molares
	%N	%C	%H	%Total	C/N
ITQ-33_OT	1.93	9.47	2.31	13.71	5.7
ITQ-33_1T-C	1.26	6.13	1.90	9.29	5.7
ITQ-33_3T-C	0.58	2.70	1.08	4.36	5.4

Las moléculas orgánicas empleadas en la síntesis de la zeolita ITQ-33 presentan las siguientes fórmulas químicas:



En ambos casos la relación teórica C/N sería 6, que se corresponde en gran medida con los datos experimentales obtenidos por análisis elemental, tanto para la muestra de ITQ-33 original, como para las tratadas con ácido (ver Tabla 6.5). Este resultado indica que las moléculas de ADEO permanecen estables en el interior de los poros de la zeolita ITQ-33, aunque tras cada tratamiento ácido hay una eliminación parcial de la materia orgánica ocluida inicialmente, alcanzándose una extracción cercana al 32% o al 70% tras uno o tres tratamientos ácidos, respectivamente (ver Tabla 6.5).

Mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) se ha estudiado la morfología y el tamaño de los cristales de las muestras sintetizadas. Las imágenes obtenidas mediante de la zeolita ITQ-33 original y las de las tratadas con una disolución 1 M HCl en etanol a 150°C

una, dos y tres veces (ver Figura 6.17a, b, c y d respectivamente) muestran una distribución de cristales homogénea y similar, con tamaños promedio de  $0.2 \times 1 \mu\text{m}$ .

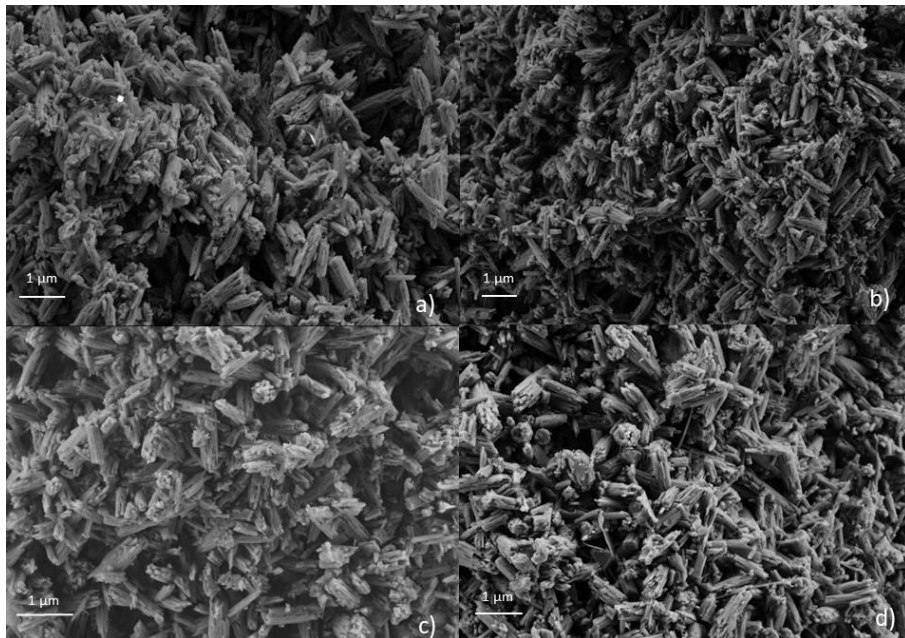


Figura 6.17. Imágenes FESEM de la zeolita ITQ-33 original (a), tras un tratamiento ácido (b), tras dos tratamientos ácidos (c), tras tres tratamientos ácidos (d).

Se han llevado a cabo medidas de adsorción de nitrógeno para determinar la superficie específica y el volumen de poro de los materiales. En el análisis se ha tenido especial cuidado de evitar al máximo el contacto con la humedad ambiental tras la calcinación de los materiales, ya que la exposición de las muestras con alto contenido en Ge a condiciones ambientales podría afectar negativamente en la estructura cristalina.

La comparación de las isotermas de adsorción obtenidas, representadas en la Figura 6.18, muestra que la capacidad de adsorción del material disminuye ligeramente tras cada etapa de desgermanización, indicando que existe una pequeña disminución de la superficie de microporo tras cada tratamiento ácido.

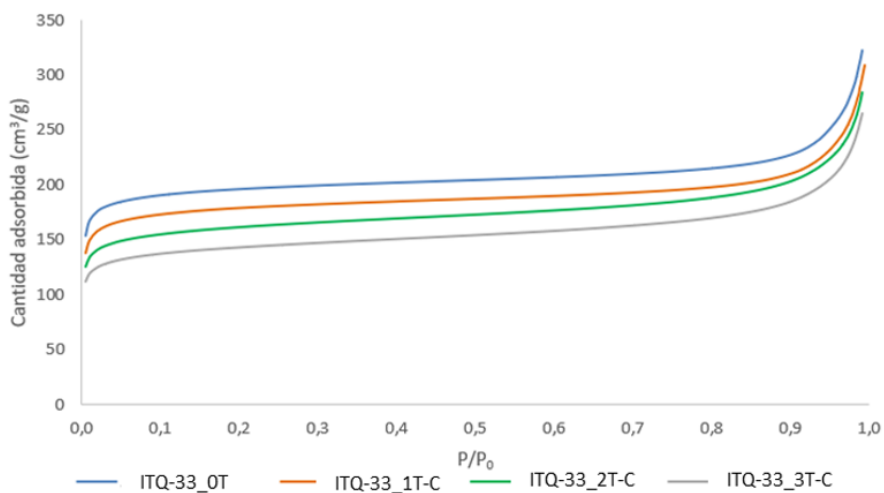


Figura 6.18. Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> para las zeolitas ITQ-33 tratadas con una disolución 1 M HCl a 150°C

La superficie interna del material y el volumen de microporo de las distintas zeolitas ITQ-33 tratadas a 1 M HCl a 150°C disminuyen paulatinamente a medida que se aplican los tratamientos post-sintéticos (ver Tabla 6.6), lo que indica que las modificaciones post-sintéticas están afectando ligeramente a la estructura microporosa de la zeolita ITQ-33 original. De hecho, tanto el colapso parcial de la estructura, como la no adecuada incorporación de los átomos de silicio en posiciones cristalográficas, podría explicar la disminución del volumen de microporo observada. Dado que los patrones de DRX no presentan una amorfización significativa, se puede intuir que la incorporación/precipitación de los átomos de silicio en el interior de la estructura cristalina podría ser la causa principal de la disminución de las propiedades microporosas. No obstante, la destrucción de una parte de la estructura cristalina no puede ser descartada por completo.

Tabla 6.6. Características texturales de las zeolitas ITQ-33 tratadas con una disolución 1 M HCl a 150°C

Descripción	Superficie BET (m <sup>2</sup> /g)	Área microporo (m <sup>2</sup> /g)	Superficie externa (m <sup>2</sup> /g)	Volumen microporo (cm <sup>3</sup> /g)
ITQ-33_0T	631	588	43	0.29
ITQ-33_1T-C	575	532	43	0.26
ITQ-33_2T-C	523	458	65	0.23
ITQ-33_3T-C	464	398	66	0.20

A pesar de haber disminuido ligeramente la capacidad de adsorción, es interesante conocer la estabilidad del material en contacto con las condiciones ambientales tras ser calcinado, motivo por el que se ha vuelto a realizar un estudio de adsorción de las zeolitas calcinadas tras haber estado expuestas una semana a condiciones de temperatura y humedad ambiente (ver Figura 6.19).

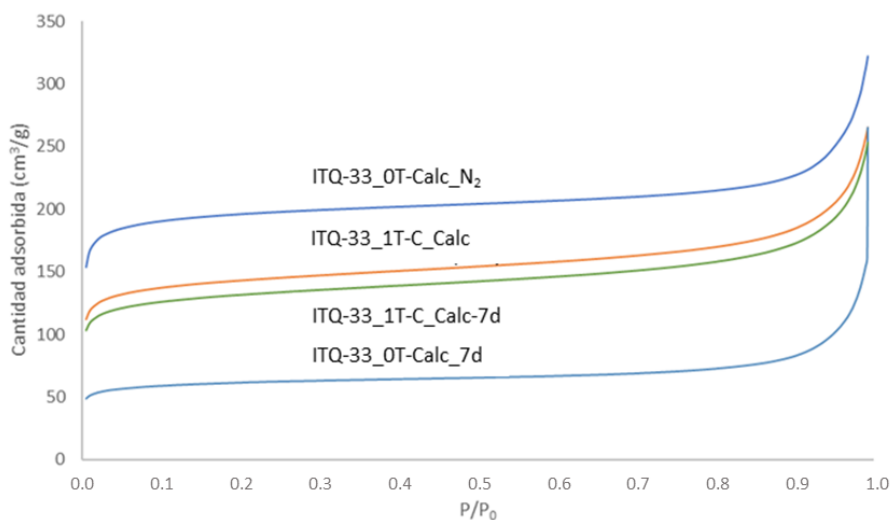


Figura 6.19. Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de las zeolitas ITQ-33 tras ser calcinadas y expuestas 7 días a condiciones ambientales

Cuando se aplican los tres tratamientos ácidos (1 M HCl en etanol añadiendo TEOS, a 150°C) y el sólido resultante calcinado se deja en



condiciones ambientales durante 1 semana, la capacidad de adsorción del mismo permanece casi inalterada (ver Figura 6.19). Este dato indudablemente es interesante, ya que muestra la gran estabilidad hidrotérmica alcanzada por la zeolita ITQ-33 tras los tratamientos post-sintéticos realizados, lo que podría permitir su regeneración en procesos catalíticos para su posterior reutilización.

El volumen de microporo del material sin tratar, una vez pasados 7 días en condiciones ambientales tras ser calcinado, disminuye drásticamente desde 0.29 a 0.09 cm<sup>3</sup>/g, mientras que el material tratado no modifica su capacidad de adsorción tras ser expuesto a estas mismas condiciones ambientales (ver Tabla 6.7). Estos resultados claramente confirman que la aplicación de los tratamientos post-sintéticos ha permitido aumentar la estabilidad térmica e hidrotérmica de la zeolita ITQ-33.

Tabla 6.7. Características texturales de las distintas zeolitas ITQ-33 tratadas con una disolución 1 M HCl a 150°C tras ser calcinadas y expuestas a condiciones ambientales durante una semana

Descripción	Superficie BET (m <sup>2</sup> /g)	Área microporo (m <sup>2</sup> /g)	Superficie externa (m <sup>2</sup> /g)	Volumen microporo (cm <sup>3</sup> /g)
ITQ-33_0T	631	588	43	0.29
ITQ-33_0T_7d	200	177	23	0.09
ITQ-33_3T	464	398	66	0.20
ITQ-33_3T_7d	427	362	65	0.18

Mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en estado sólido de <sup>27</sup>Al se ha estimado la proporción relativa de aluminio tetracoordinado en la red cristalina de zeolita, responsable de la formación de centros ácidos Brønsted, y que genera la presencia de una señal en torno a 54 ppm en el espectro RMN, y de aluminio en posiciones extra-red, presenta una señal en torno a 0 ppm.

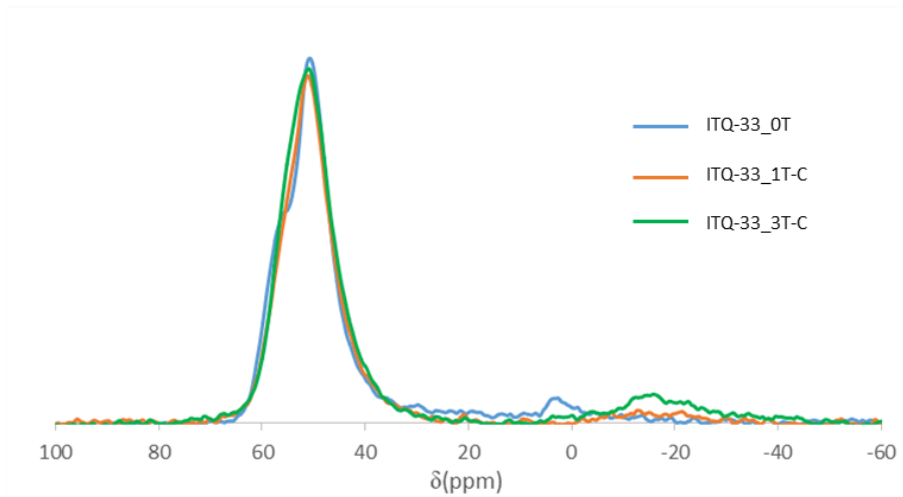


Figura 6.20. RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas ITQ-33 tras los diversos tratamientos

Tras la aplicación de los tratamientos ácidos, la mayor parte del aluminio que permanece en las muestras se encuentra como aluminio en posición tetraédrica en posiciones de la red cristalina (ver Figura 6.20). Esto permite pensar en el uso de las zeolitas ITQ-33 tratadas como posibles catalizadores ácidos en reacciones de interés industrial. Dicha acidez, junto a la mejora de su estabilidad hidrotérmica, podría ser beneficiosa para su aplicación como catalizador en la reacción de craqueo catalítico de gasoil de vacío, un proceso para el que la zeolita ITQ-33 presentó resultados prometedores pero una limitada estabilidad.<sup>4,16,18</sup>

#### 6.1.3.4. Estudio catalítico: Craqueo catalítico de gasoil de vacío

En este apartado se exponen los resultados obtenidos con la ITQ-33 desgermanizada en ensayos catalíticos correspondientes a la reacción de craqueo catalítico de gasoil de vacío. En la Figura 6.21, se muestra la conversión de gasoil de vacío obtenida frente a la relación catalizador/gasoil de vacío introducido (cat/oil), siendo la conversión la suma de las cuatro fracciones de producto obtenidos (gases, gasolina, diésel y coque).

Es importante resaltar que, en estas series de experimentos, que combinan ciclos de reacción-regeneración, la variación de cat/oil se consigue

manteniendo constante la cantidad de catalizador y aumentando el caudal del alimento introducido al sistema con el fin de disminuir el tiempo de contacto del alimento con el catalizador. El catalizador utilizado es el mismo en todos los experimentos, y entre las reacciones sucesivas se calcina a 540°C para eliminar el coque formado en cada reacción a un determinado cat/oil. El tiempo de contacto aumenta conforme disminuye el alimento de gasoil de vacío al sistema.

En este estudio se compara el comportamiento catalítico de cuatro catalizadores distintos:

- USY (CBV760). Esta zeolita se utiliza como material de referencia, ya que la zeolita USY se emplea comúnmente como catalizador principal para esta reacción. Dicho material presenta una relación Si/Al  $\approx$  26, similar a la obtenida en la ITQ-33 tratada (ver Tabla 6.4).
- ITQ-33-0T. Corresponde a la ITQ-33 sin la aplicación de ningún tratamiento post-sintético.
- ITQ-33-3T. Esta muestra hace referencia a la zeolita ITQ-33 tratada post-sintéticamente 3 veces consecutivas.
- SiO<sub>2</sub>. La conversión obtenida con este material no ácido proporciona la contribución de craqueo térmico en las condiciones experimentales empleadas.

Tal y como se muestra en la Figura 6.21, las zeolitas de interés (ITQ-33 con y sin tratamiento post-sintético) son activas para la conversión de gasoil de vacío, aunque la conversión obtenida es ligeramente inferior a la obtenida con la zeolita comercial USY.

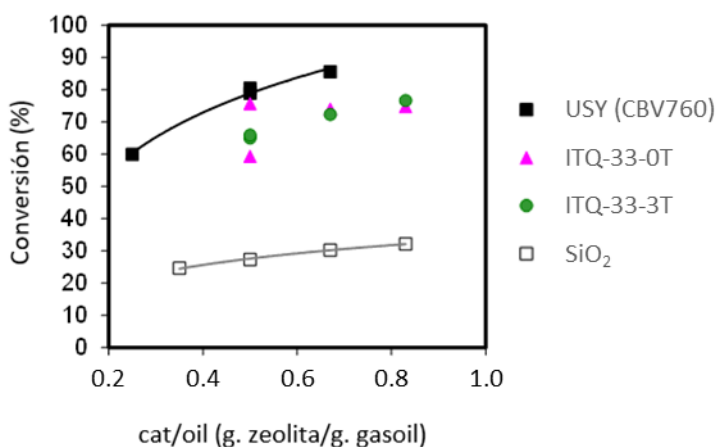


Figura 6.21. Conversión de la reacción de craqueo catalítico de gasoil de vacío con distintos catalizadores frente a distintas relaciones cat/oil

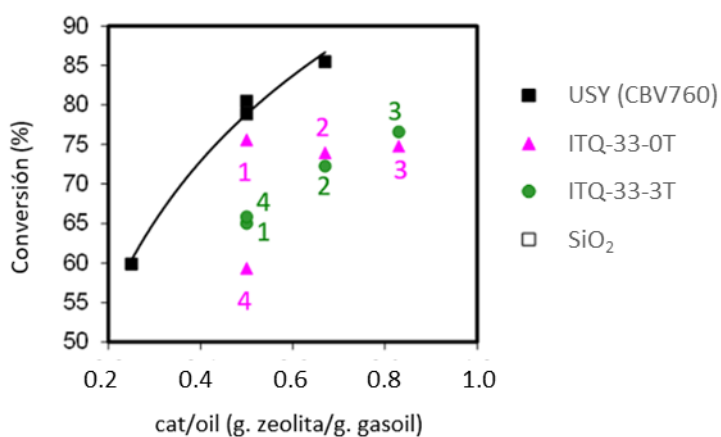


Figura 6.22. Ampliación de la conversión de la reacción de craqueo catalítico de gasoil de vacío con distintos catalizadores frente a distintas relaciones cat/oil

Se observa que la muestra a la que se le han aplicado los tratamientos post-sintéticos, ITQ-33-3T, aunque intrínsecamente menos activa que la ITQ-33-0T sin tratar, presenta un aumento de la conversión catalítica al incrementar la relación catalizador/gasoil de vacío, como cabría esperar. Además, tras la aplicación de tres ciclos de reacción-regeneración, se vuelve a realizar un experimento con el mismo cat/oil utilizado en el

primero de la serie (0.5 g/g) para comparar la estabilidad hidrotérmica del catalizador (ver Figura 6.21) y, como se puede observar, la conversión alcanzada es la misma (ver puntos verdes 1 y 4 en la Figura 6.22), poniendo en relevancia la excelente estabilidad hidrotérmica de la zeolita ITQ-33 tratada. La menor actividad de la zeolita ITQ-33-3T con respecto a la muestra no modificada se puede explicar por la disminución en el número de centros ácidos Brønsted como consecuencia de los tratamientos ácidos o por su menor volumen de microporo. Los resultados obtenidos con la zeolita ITQ-33 original, con una relación Si/Ge  $\approx 2$ , muestran que su actividad catalítica no aumenta al aumentar el tiempo de contacto (mayor relación catalizador/gasoil de vacío), e incluso que disminuye. Además, tras la aplicación de tres ciclos de reacción-regeneración, se vuelve a realizar un experimento con el cat/oil inicial (0.5 g/g), observándose un descenso notable de la actividad catalítica (ver puntos rosados 1 y 4 en la Figura 6.22). Esto se debe a la baja estabilidad hidrotérmica de la ITQ-33-0T, cuya estructura zeolítica no soporta los sucesivos ciclos de reacción-regeneración, durante los cuales colapsa parcial o totalmente.

Las selectividades obtenidas se comparan en la Tabla 6.8 a valores de conversión similares del orden del 76-78%. Los resultados muestran que las dos zeolitas ITQ-33 son más selectivas a diésel que la zeolita USY, y que la ITQ-33-3T produce más propileno (5.2% peso) que la USY de referencia o la muestra ITQ-33-0T sin modificar (4.8 y 3.2% en peso, respectivamente), a relaciones similares propileno/propano. La proporción de olefinas en la fracción de C<sub>4</sub> también es mayor en la ITQ-33 tratada que en la USY o en la ITQ\_33-0T, tal y como indican las relaciones  $C_4^= / C_4$  e  $i-C_4^= / iC_4$ .

Tabla 6.8. Selectividades para la reacción de craqueo catalítico de gasoil de vacío en la unidad MAT a 520 °C y 15 s de tiempo de reacción (TOS). Conversión del orden del 76-78 %

Catalizador	Cat/gasoil de vacío	Rendimientos (%)		Relación de olefina/parafina en LPG (% en peso/% en peso)			
		Diésel	Gasolina	C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	C <sub>3</sub> <sup>=</sup> /C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> <sup>=</sup> /C <sub>4</sub>	iC <sub>4</sub> <sup>=</sup> /iC <sub>4</sub>
USY (CBV760)	0.5	18.9	39.0	4.8	4.7	1.16	0.42
ITQ-33-0T	0.5	23.8	31.0	3.4	3.2	1.15	0.54
ITQ-33-3T	0.84	21.2	30.0	5.2	3.3	1.23	0.51

En cualquier caso, es muy importante resaltar la gran estabilidad alcanzada por la ITQ-33 tras ser tratada con ácido, incluso en condiciones de reacción tan severas como las necesarias para llevar a cabo la reacción de craqueo catalítico de gasoil de vacío.

#### 6.1.4. Resultados preliminares de la estabilización de la zeolita ITQ-33 mediante tratamiento post-sintético en fase vapor

En el apartado anterior se ha descrito la mejora de la estabilidad de la zeolita ITQ-33 mediante tratamientos post-sintéticos de desgermanización en fase líquida, alcanzándose una relación Si/Ge final alrededor de 7.5. Con el fin de incrementar la relación Si/Ge todavía más, se propone estudiar una vía post-sintética alternativa en fase gas en colaboración con investigadores del IFP Energies Nouvelles, aplicando una metodología previamente descrita por Elsy El Hayek.<sup>15</sup>

Para ello se propuso la extracción de germanio e incorporación de silicio simultáneamente en fase gas utilizando el siguiente procedimiento experimental. Primero, se calcina el material de partida a 550°C, y a continuación, se incorpora el SiCl<sub>4</sub>. La relación inicial SiCl<sub>4</sub>/Ge se fija en 3, introduciendo un caudal de N<sub>2</sub> con SiCl<sub>4</sub> de 0.2 NL·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup> zeolita. Una vez finalizado el tratamiento, se evalúa la cristalinidad del material obtenido (ITQ-33\_1T-D) tras exponerlo a una atmósfera de elevada humedad en un humidificador (aproximadamente 30%), durante 12 horas o durante 1 semana.

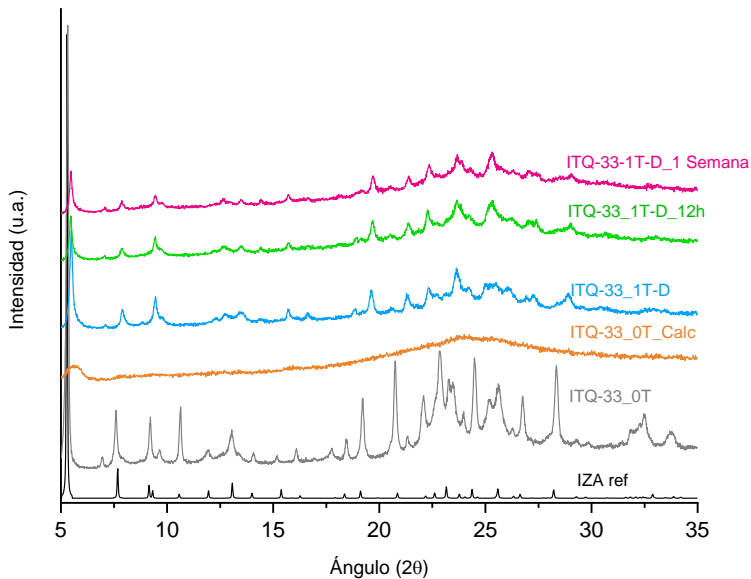


Figura 6.23. Patrones de DRX tras someter a la zeolita ITQ-33 a distintos tratamientos en fase gas

Los patrones de DRX de la zeolita ITQ-33 tras el tratamiento de estabilización en fase gas y su posterior almacenamiento bajo condiciones de humedad muestran la presencia de picos característicos de la zeolita ITQ-33, indicando que la estructura se mantiene constante al menos una parte. Con el fin de evaluar si se ha conseguido reemplazar de manera eficaz el Ge por Si, los distintos materiales se caracterizan mediante otras técnicas para conocer sus propiedades físico-químicas.

#### 6.1.4.1. Caracterización de las muestras tratadas

Primero se analiza por microscopía FESEM para comprobar si se ha visto afectada la morfología de los cristales. Tal y como se observa en la Figura 6.24 el material presenta una distribución de cristales homogénea, donde no se aprecian zonas preferentes que muestren formación de fase amorfa.

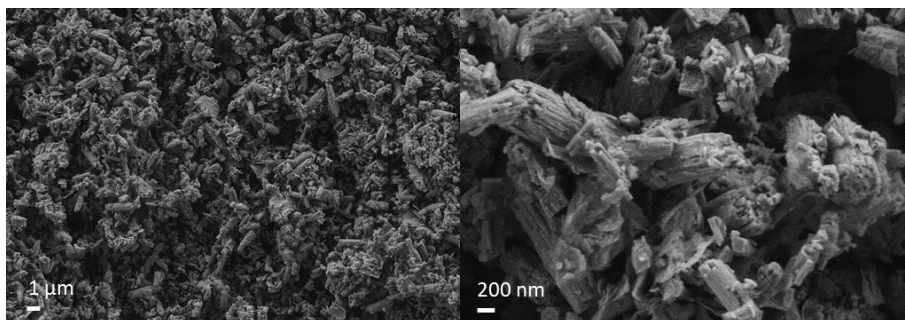


Figura 6.24. Imágenes FESEM de la zeolita ITQ-33 tras el tratamiento en fase gas con  $\text{SiCl}_4$

A continuación, se estudia la composición química de la muestra tratada, con el fin de conocer tanto la eficacia de la sustitución isomórfica de Ge por Si, como la estabilidad de los átomos de Al. En primer lugar, cabe destacar que la relación Si/Ge del material tratado es aproximadamente 20, lo cual significa que el contenido de Ge inicial se ha reducido sustancialmente, quedándose solo con un 5% del Ge presente en el material inicial. Además, el contenido de Al en la zeolita ITQ-33 tratada se mantiene en una relación  $\text{T}^{\text{IV}}/\text{Al}$  análoga al material de partida (ver Tabla 6.9).

Tabla 6.9. Análisis químico de la zeolita ITQ-33 tratada en fase gas con  $\text{SiCl}_4$

Descripción	Si/Ge	(Si+Ge)/Al	%Ge molar
ITQ-33_0T	2.4	12	30%
ITQ-33_1T-D	20	18	5%

Para conocer las propiedades texturales de la zeolita ITQ-33 tratada en fase gas con  $\text{SiCl}_4$ , los materiales obtenidos tras distintos tiempos de exposición a condiciones de humedad controlada, se caracterizan mediante adsorción de  $\text{N}_2$ . La zeolita ITQ-33 tratada presenta una disminución del volumen de microporo significativa, pero mantiene las propiedades texturales tras ponerla en contacto en condiciones húmedas 12 horas (ver Tabla 6.10 y Figura 6.25).



Tabla 6.10. Propiedades texturales de la zeolita ITQ-33 original y tras el tratamiento en fase vapor

Descripción	Superficie BET (m <sup>2</sup> /g)	Área microporo (m <sup>2</sup> /g)	Superficie externa (m <sup>2</sup> /g)	Volumen microporo (cm <sup>3</sup> /g)
ITQ-33_OT	630	587	43	0.29
ITQ-33_OT_7d	199	176	23	0.09
ITQ-33_1T-D	429	329	100	0.13
ITQ-33_1T-D_12h	393	313	80	0.12

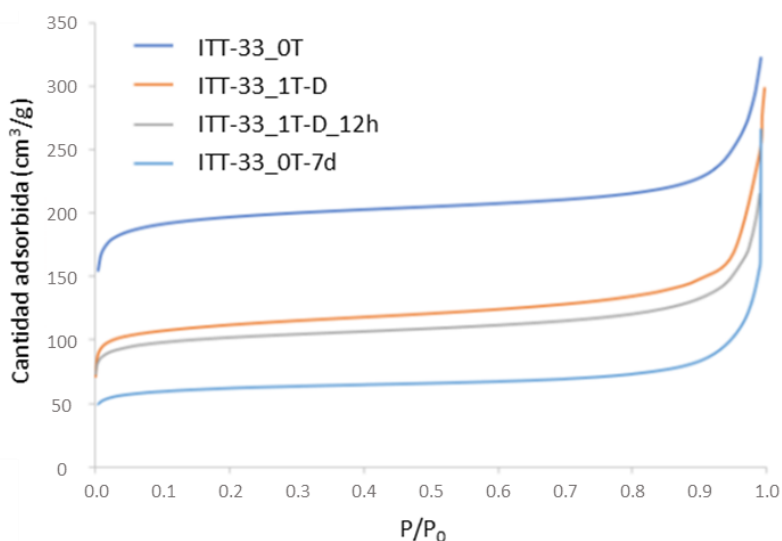


Figura 6.25. Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de la zeolita ITQ-33 original y tras el tratamiento en fase gas con SiCl<sub>4</sub>

Estos resultados sugieren que se deben modificar las condiciones del tratamiento en fase vapor con el fin de preservar la microporosidad en la zeolita ITQ-33 tratada.

#### 6.1.4.2. Modificación de las condiciones del tratamiento en fase gas

Se ha estudiado el efecto que tiene la modificación de la temperatura en la incorporación del SiCl<sub>4</sub> y, por tanto, la relación molar SiCl<sub>4</sub>/Ge. A modo de resumen se expone la siguiente tabla con los tratamientos aplicados:

Tabla 6.11. Otros tratamientos estudiados en fase gas

	Tratamiento E	Tratamiento F	Tratamiento G
Tª de incorporación de SiCl <sub>4</sub>	400°C	550°C	600°C
Cantidad de SiCl <sub>4</sub> /Ge	3	5	5
Caudal de N <sub>2</sub> con SiCl <sub>4</sub>	0.2 NL·h <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> zeolita	0.2 NL·h <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> zeolita	0.2 NL·h <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> zeolita
Tª de calcinación	550°C	550°C	550°C

Una vez realizados los distintos tratamientos, se evalúa la estabilidad de los sólidos obtenidos por difracción de RX. En todos los casos, aunque principalmente en los procedimientos F y G, se observan patrones de DRX mejor definidos, tanto tras el tratamiento en fase gas, como tras mantenerse 12 horas y una semana en el humidificador (ver Figura 6.27 y Figura 6.28).

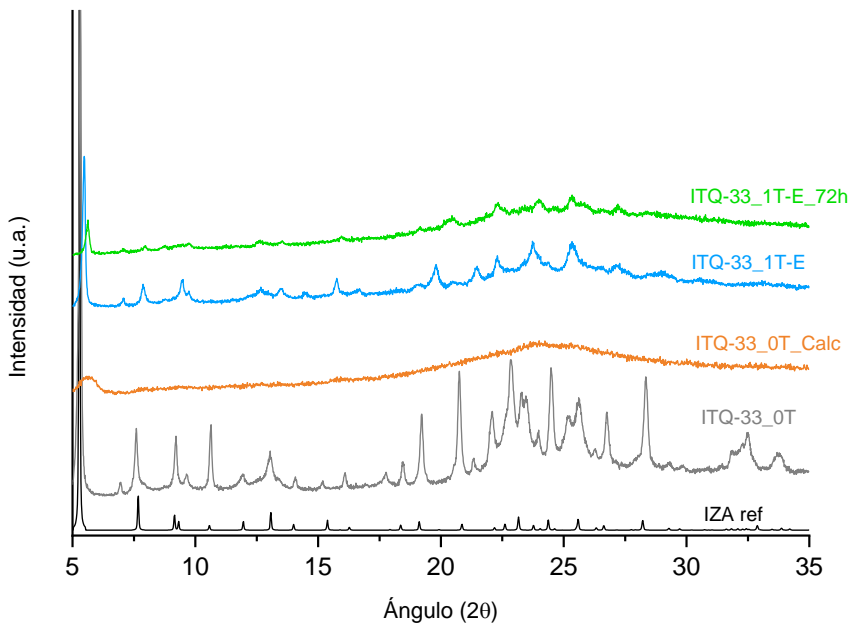


Figura 6.26. Patrones de DRX de la zeolita ITQ-33 tras tratarse de acuerdo al procedimiento E (ver Tabla 6.11) y exponerse a condiciones húmedas durante distintos periodos de tiempo

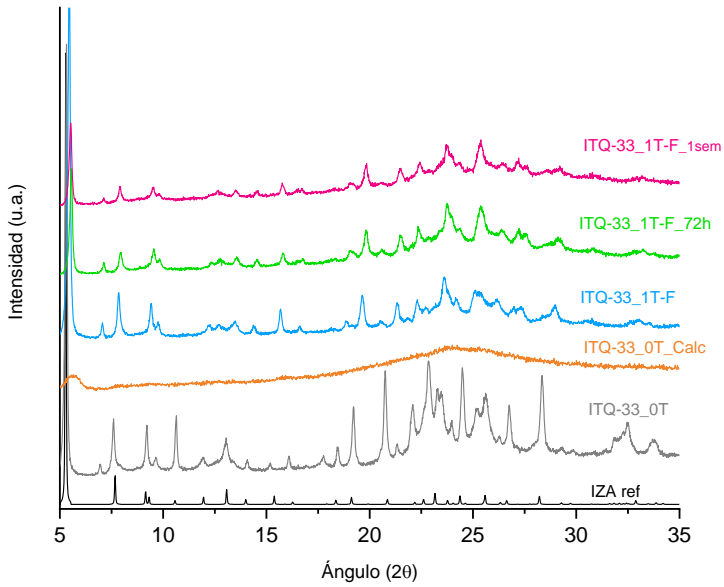


Figura 6.27. Patrones de DRX de la zeolita ITQ-33 tras tratarse de acuerdo al procedimiento F (ver Tabla 6.11) y exponerse a condiciones húmedas durante distintos periodos de tiempo

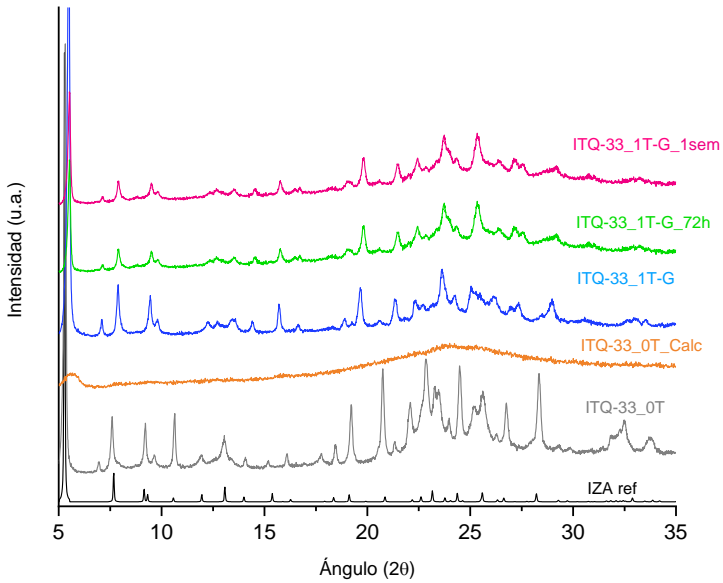


Figura 6.28. Patrones de DRX de la zeolita ITQ-33 tras tratarse de acuerdo al procedimiento G (ver Tabla 6.11) y exponerse a condiciones húmedas durante distintos periodos de tiempo

Así pues, parece que el aumento de la estabilidad de la zeolita ITQ-33 se ve favorecida al incrementar la temperatura utilizada para tratar de incorporar el Si y la relación molar de  $\text{SiCl}_4/\text{Ge}$ .

Los distintos materiales obtenidos también se han caracterizado por microscopía FESEM para confirmar que los cristales mantienen la morfología original, y descartar la presencia de fase amorfa tras los tratamientos realizados.

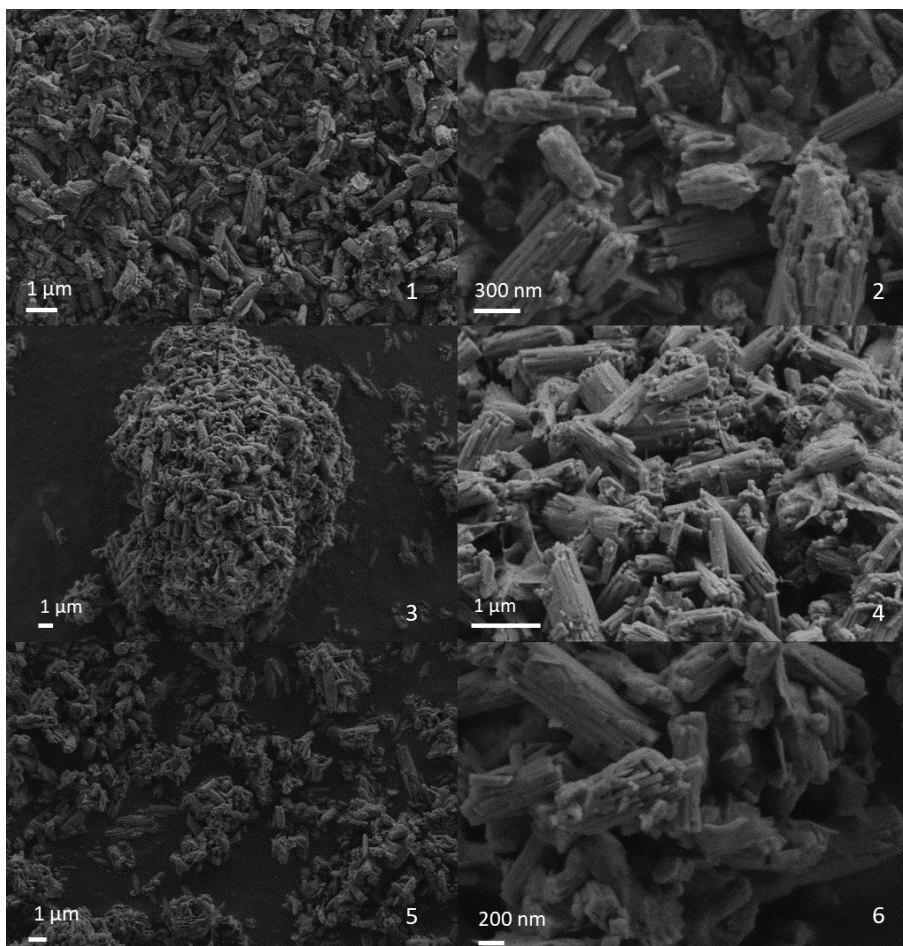


Figura 6.29. Imágenes FESEM de las muestras de ITQ-33 tras los tratamientos E (1,2), F (3, 4), G (5, 6)

La composición química de las zeolitas ITQ-33 modificadas se analizan mediante ICP. Cada etapa post-sintética permite incrementar la relación Si/Ge, logrando una relación final Si/Ge  $\approx$  80 en los experimentos F y G (Tabla 6.12). Esta relación final significa que se ha eliminado la gran mayoría de los átomos de Ge presentes en la zeolita ITQ-33 original, pasando de un contenido en germanio inicial de  $\approx$  30% a apenas un  $\approx$ 1%.

Tabla 6.12. ICP de las zeolitas ITQ-33 tras los tratamientos E, F, G

Descripción	Si/Ge	(Si+Ge)/Al	%Ge molar
ITQ-33_0T	2.4	12	30%
ITQ-33_1T-E	13	17	5%
ITQ-33_1T-F	75	26	1%
ITQ-33_1T-G	88	27	1%

A continuación, se han caracterizado las muestras de ITQ-33 tras los tratamientos F y G, mediante la adsorción de N<sub>2</sub> para conocer sus propiedades texturales. Cabe destacar que las medidas se han realizado dos meses después de haber realizado el tratamiento.

Tabla 6.13. Análisis textural de las zeolitas ITQ-33 tras ser tratadas con los tratamientos F y G

Descripción	Superficie BET (m <sup>2</sup> /g)	Área microporo (m <sup>2</sup> /g)	Superficie externa (m <sup>2</sup> /g)	Volumen microporo (cm <sup>3</sup> /g)
ITQ-33_0T	630	587	43	0.29
ITQ-33_0T_7d	199	176	23	0.09
ITQ-33_1T-F_2m	391	340	51	0.17
ITQ-33_1T-G_2m	422	366	55	0.18

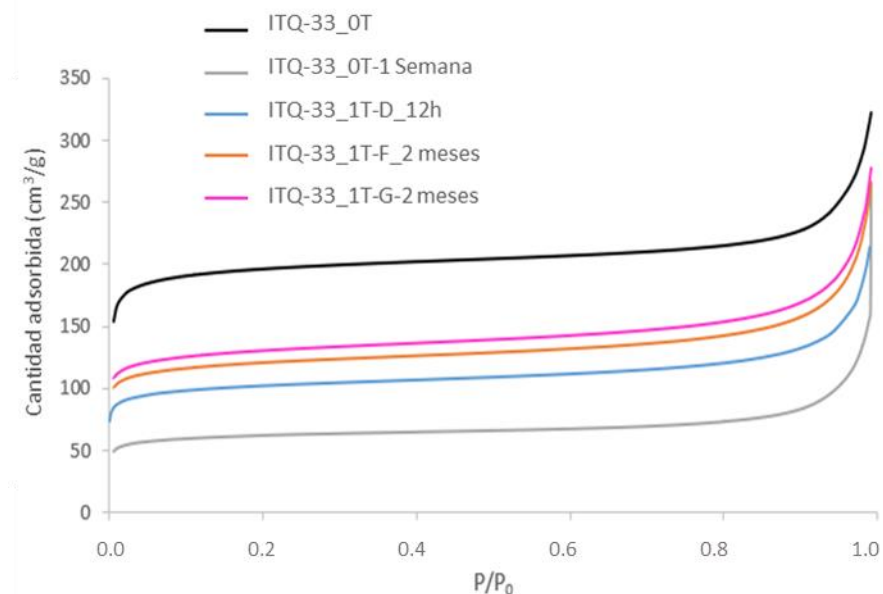


Figura 6.30. Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> de las zeolitas ITQ-33 tras ser tratadas en fase gas y expuestas a humedad controlada durante distintos tiempos

Los resultados mostrados en la Tabla 6.13 y en la Figura 6.30 evidencian el aumento de estabilidad hidrotérmica conseguida respecto a la muestra de origen. Tras dos meses en contacto con la humedad ambiental, la estructura mantiene un área de microporo de aproximadamente 350 m<sup>2</sup>/g y un volumen de microporo de 0.17 cm<sup>3</sup>/g. La disminución de área puede ser debida a la no perfecta incorporación de los átomos de silicio en posiciones cristalográficas o al colapso parcial de parte de la estructura. Sin embargo, tanto las imágenes obtenidas por microscopía FESEM, como los patrones de DRX no muestran una amorfización aparente. Por tanto, se podría proponer que la disminución del área y el volumen de microporo se debería principalmente a la incorporación/precipitación de átomos de silicio en el interior de la estructura cristalina. No obstante, es importante resaltar que la relación Si/Ge obtenida tras los tratamientos F y G en fase gas permite alcanzar valores considerablemente elevados, raramente alcanzados para materiales zeolíticos germanosilicatos con poros grandes o extra-grandes.

Por último, se estudia la coordinación en que se encuentra el aluminio en la estructura. Para ello, se caracteriza mediante espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido de  $^{27}\text{Al}$ . La relación molar final Si/Al medida por análisis químico es alrededor de 30 (ver Tabla 6.12). Desafortunadamente, el espectro de RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  del material tratado muestra que aproximadamente el 80% del aluminio se encuentra en posiciones fuera de red. Así, con el fin de eliminar la mayor parte de este Al extra-red se procede a lavar el sólido ITQ-33\_1T-G con una disolución de HCl 0.1 M. Tras el proceso de lavado, se consigue eliminar prácticamente todo el Al octaédrico (ver Figura 6.31), resultando en una relación molar (Si+Ge)/Al final de 98.

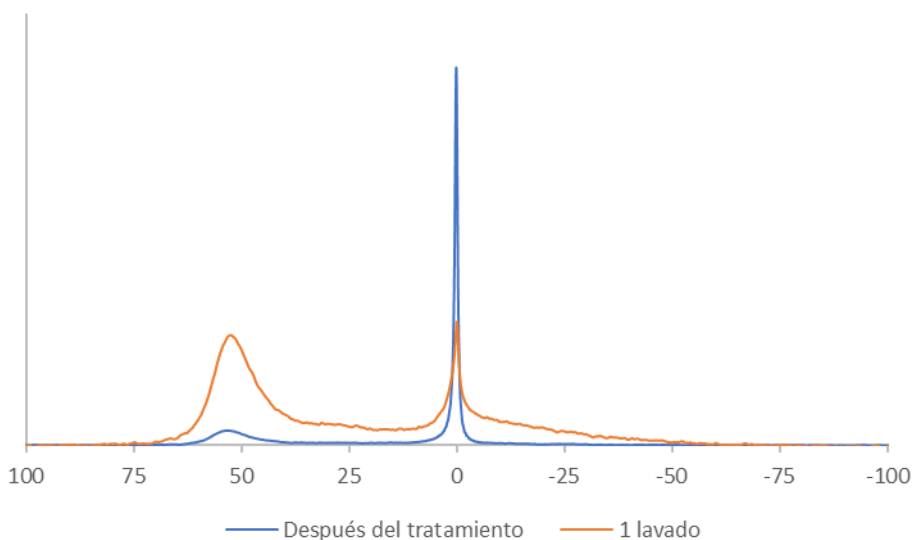


Figura 6.31. Espectro de RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas ITQ-33 tras los tratamientos F y G

### 6.1.5. Conclusiones

Las zeolitas de poro extra-grande resultan interesantes para su aplicación en diferentes procesos industriales, ya que moléculas voluminosas pueden difundir a través de los poros del material microporoso, favoreciendo

la formación de productos de gran demanda de mercado. Una de las metodologías de síntesis de zeolitas con poros extra-grandes más efectivas, requiere de la incorporación de átomos de germanio en la estructura zeolítica. No obstante, la estabilidad térmica o hidrotérmica de los silicogermanatos resulta comprometida y, como consecuencia, se ve reducida su aplicación industrial.

En la primera parte de este capítulo se ha estudiado la estabilización térmica e hidrotérmica de la zeolita ITQ-33 (estructura ITT) mediante la sustitución isomórfica del átomo de Ge por el átomo de Si en fase líquida. Para ello, se han realizado diferentes tratamientos post-sintéticos, en los que se han evaluado distintas variables, como la temperatura y la concentración de ácido, encontrando un óptimo que permite eliminar una gran cantidad de germanio evitando que la estructura de la muestra se vea comprometida. Se ha conseguido reducir el elevado contenido de germanio que de la muestra en origen, pasando de una relación Si/Ge  $\approx 2$  a una relación de  $\approx 7.5$ ), a la par que también se conserva la mayor parte del aluminio ((Si+Ge)/Al  $\approx 20$ ). Distintas técnicas de caracterización demuestran que la zeolita ITQ-33 tratada permanece prácticamente estable, incluso tras exponerse a condiciones ambientales de humedad. Las propiedades catalíticas de la zeolita ITQ-33 tratada se evalúan para la reacción de craqueo catalítico de gasoil vacío. Los ensayos catalíticos muestran que la zeolita ITQ-33 tratada es capaz de soportar varios ciclos de regeneración manteniendo la actividad catalítica inicial, mientras que la estructura de zeolita de partida no resiste las condiciones empleadas en la etapa de regeneración.

En cuanto a la selectividad a productos comparados a niveles de conversión similares, la zeolita ITQ-33 tratada mantiene la elevada selectividad a diésel observada para la ITQ-33 sin tratar y, además, presenta mayor selectividad a propileno y mayor selectividad a olefinas en la fracción de C<sub>4</sub> que la zeolita USY de referencia y la ITQ-33 sin modificar.



En la segunda parte del capítulo se ha estudiado la sustitución isomórfica de Ge por Si utilizando  $\text{SiCl}_4$  en fase gas. Con este tratamiento se consigue eliminar prácticamente por completo el Ge de la zeolita, manteniendo una buena estabilidad de la estructura inicial. No obstante, una caracterización más exhaustiva revela una pérdida de microporosidad y que una gran parte de los átomos de Al se han extraído de las posiciones cristalográficas tras el tratamiento. Esta extracción del aluminio tiene implicaciones directas en su actividad catalítica debido a la reducción significativa de los centros ácidos, por lo que se propone para próximos proyectos optimizar las condiciones de incorporación de Si en fase gas utilizando  $\text{SiCl}_4$  como precursor, con el fin de evitar la extracción no deseada de los sitios activos del material. Sin embargo, es destacable la elevada estabilidad adquirida incluso en condiciones desfavorables de humedad.

Este proceso de intercambio selectivo de átomos abre una vía muy interesante para incorporar otros heteroátomos en posiciones cristalográficas específicas. Hasta el momento, en este capítulo, se han mostrado dos ejemplos en los que se ha estudiado la sustitución de un gran número de átomos germanio por otros de silicio con el fin de mejorar la estabilidad de la zeolita ITQ-33. En cambio, otros germanosilicatos con contenidos bajos de Ge, y conociendo la predisposición de este átomo a colocarse en posiciones cristalográficas específicas, pueden permitir posicionar heteroátomos selectivamente que introduzcan otro tipo de propiedad al material, utilizando al germanio como átomo de sacrificio y dirigiendo al heteroátomo de interés a posicionamientos específicos.

## **6.2. Incorporación de centros con Acidez de Lewis en posiciones cristalográficas definidas utilizando átomos de sacrificio**

### **6.2.1. Introducción**

Uno de los grandes desafíos de la ciencia de los materiales microporosos consiste en incorporar selectivamente los centros activos en las posiciones de red o extra-red deseadas. En zeolitas, cada estructura tiene un tamaño de poro y/o cavidad diferente, por lo que la ubicación selectiva de los sitios activos es clave, a causa de los efectos geométricos y de confinamiento que pueden repercutir directamente en el comportamiento catalítico.

El diseño de catalizadores de naturaleza zeolítica con centros ácidos Brønsted se ha estudiado ampliamente en la bibliografía, así como los beneficios de situar selectivamente dichos centros en la estructura zeolítica.<sup>19,20</sup> Como se ha comentado en la introducción, el aluminio o el boro presentan una carga trivalente que genera una carga negativa en la estructura de la zeolita cuando se incorporan en la red cristalina, que es compensada por un catión orgánico o inorgánico. Por ello, se han propuesto diferentes vías de síntesis directa para la modificación de la localización de los centros ácidos tipo Brønsted, introduciendo un posicionamiento selectivo del aluminio o boro gracias a la modificación o mezcla de distintos cationes compensadores de carga,<sup>19-29</sup> resultando en materiales que presentan la misma estructura cristalina pero comportamientos catalíticos diferentes y únicos.

El posicionamiento selectivo de centros ácidos tipo Lewis aislados introduciendo metales tetravalentes como Sn, Zr o Hf en la red cristalina de la zeolita es más complicado, debido a que su incorporación no genera cargas negativas en la red y, por tanto, no requieren de cationes compensadores de carga que puedan afectar al equilibrio electrostático durante la

cristalización de zeolitas. En consecuencia, no se ha demostrado que sea posible dirigir estos heteroátomos a lugares cristalográficos específicos durante la síntesis de la zeolita utilizando enfoques sintéticos tradicionales, tales como procesos de síntesis directa.

No obstante, cabe destacar que la incorporación de centros ácidos de Lewis en la estructura de las zeolitas ha permitido diseñar catalizadores muy eficientes para activar y transformar moléculas oxigenadas como por ejemplo las derivadas de la biomasa.<sup>30-37</sup> Entre dichos centros ácidos de Lewis destacan los centros aislados con “coordinación” abierta, como los generados por los átomos de Sn o Zr, los cuales se definen como heteroátomos en red que no están completamente coordinados a los átomos de Si por puentes de oxígeno (ver Figura 6.32).<sup>30,31</sup>

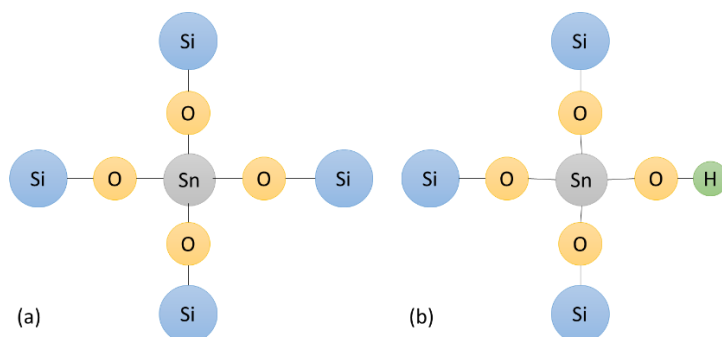


Figura 6.32. Esquema de sitio cerrado (a) y sitio abierto (b) en la red de una zeolita

La zeolita Sn-beta, que presenta centros aislados de estaño incorporados en la estructura BEA, se ha evaluado ampliamente como el catalizador paradigmático para muchas reacciones de moléculas bioderivadas, incluyendo la isomerización y epimerización de carbohidratos o la condensación aldólica, entre otras.<sup>32-37</sup> El uso de la zeolita con topología beta para albergar sitios aislados de ácidos de Lewis tiene su origen en su versatilidad sintética, ya que es una de las pocas estructuras de poro grande que puede prepararse bajo una amplia gama de condiciones de síntesis con un control preciso sobre el tamaño del cristal y la identidad de los heteroátomos.<sup>38,39</sup> La estructura cristalina de la zeolita beta es muy compleja,

ya que se encuentra formada por el intercrecimiento de dos polimorfos diferentes, BEA y BEB (proporción 50 : 50), cada uno de los cuales presenta 9 sitios tetraédricos cristalográficos distintos (sitios T; Figura 6.33a).<sup>40</sup> Utilizando la espectroscopía de absorción de rayos X (EXAFS), se propuso el posicionamiento preferente de los átomos de Sn en los sitios T5 y T6 (Figura 6.33b) en la Sn-beta sintetizada en medio fluoruro (Sn-beta(F)).<sup>41</sup> Por otro lado, se ha utilizado la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos de <sup>31</sup>P en estado sólido para identificar varias señales bien definidas correspondientes a la adsorción de óxido de trimetilfosfina (TMPO) en diferentes centros de Sn en las zeolitas beta, lo que sugiere la diversidad química de dichos sitios activos. Este trabajo estableció correlaciones entre diferentes desplazamientos químicos de <sup>31</sup>P y la actividad catalítica para las reacciones de isomerización de la glucosa y de condensación aldólica.<sup>42</sup> También se ha demostrado que los átomos de Sn adoptan diferentes coordinaciones dentro de la zeolita beta, a saber, centros de Sn "abiertos", que contienen tres enlaces a los átomos de oxígeno de la estructura y un ligando hidroxilo (es decir, Sn(OSi)<sub>3</sub>-OH), y sitios de Sn "cerrados", que contienen cuatro enlaces a los átomos de oxígeno de la estructura (es decir, Sn(OSi)<sub>4</sub>) (ver Figura 6.32).<sup>43</sup> Se ha demostrado que el número de sitios abiertos de Sn se correlaciona con las velocidades de reacción en las reacciones de Baeyer-Villiger y Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO).<sup>31,43</sup> Recientemente, se ha propuesto que los sitios abiertos de Sn se localizan preferentemente en los defectos presentes en las zeolitas beta<sup>44,45</sup> que se forman a partir del intercrecimiento de ambos polimorfos durante la cristalización.<sup>40,46</sup> A pesar de estos esfuerzos previos, el posicionamiento selectivo de los centros activos tipo ácido de Lewis distribuidos a través de los diferentes sitios T en la zeolita beta, y en las zeolitas en general, sigue siendo objeto de debate, y la perspectiva de desarrollar estrategias sintéticas para controlar dicho posicionamiento sigue siendo una tarea complicada pero muy atractiva desde el punto de vista de aplicación de estos materiales.

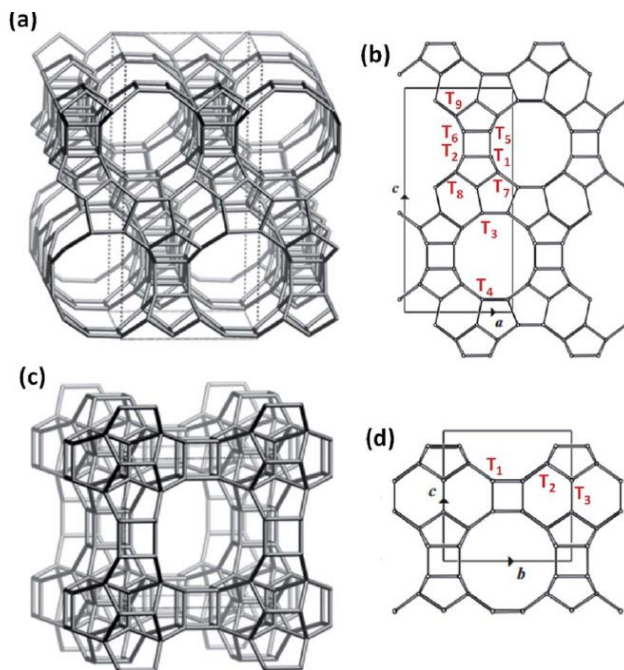


Figura 6.33. Estructuras de las zeolitas BEA (a) y BEC (c) y las diferentes posiciones cristalográficas T de las celdas unidades de BEA (b) y BEC (d)

Con este fin, en este capítulo se presenta una estrategia para incorporar selectivamente Sn en una estructura perteneciente a la familia de la zeolita beta, como es el polimorfo C de la beta (BEC),<sup>47</sup> así como las consecuencias catalíticas que ello puede presentar. La estrategia se basa en generar zeolitas BEC con bajas concentraciones de Ge en la red ( $\text{Si/Ge} > 150$ ), con la hipótesis de que el número limitado de átomos de Ge por celda unitaria se posicionaría preferentemente en los DA4s.<sup>48,49</sup> Estos átomos de Ge pueden ser sustituidos isomórficamente por Sn utilizando tratamientos post-sintéticos simples sin afectar a la integridad estructural de la zeolita. Dada la tensión estructural en estas posiciones generada por los ángulos de enlace tan cerrados en los DA4, los átomos de Sn existirían preferentemente con una configuración abierta.<sup>44</sup>

### 6.2.2. Síntesis y caracterización de la zeolita tipo BEC (ITQ-17) con bajos contenidos de Ge

La estructura BEC está formada por las mismas láminas zeolíticas que componen los polimorfos BEA y BEB de la zeolita Beta, pero apiladas en una disposición diferente, creando un sistema de poros grandes tridimensionales con canales rectilíneos (ver Figura 6.34). En consecuencia, el polimorfo BEC contiene sólo tres sitios T cristalográficos distintos (ver Figura 6.33d), la mitad de los cuales se encuentran en las unidades de construcción secundarias de dobles anillos de cuatro miembros (DA4). Esta característica fue la clave para sintetizar el material ITQ-17, el primer zeotipo tipo BEC obtenido experimentalmente.<sup>46,50</sup> En concreto, se utilizaron heteroátomos de Ge en los medios de síntesis (relación Si/Ge < 5) en combinación con diferentes agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) para cristalizar el polimorfo BEC, asumiendo que el Ge sería más estable que el Si para acomodar los ángulos más cerrados en los DA4. Recientemente, se ha descrito que un material Sn-BEC rico en Ge (Si/Ge < 5) es capaz de catalizar selectivamente la isomerización de la glucosa en metil-fructosa en presencia de metanol,<sup>51</sup> a diferencia del catalizador tipo Sn-Beta, que convierte la glucosa en metil-manosa a través de ambas vías de isomerización y epimerización en condiciones de reacción idénticas (120 °C). Esta diferencia se atribuyó a la ocupación preferente de centros activos aislados tipo ácidos de Lewis en los DA4 de la estructura BEC.<sup>51</sup>

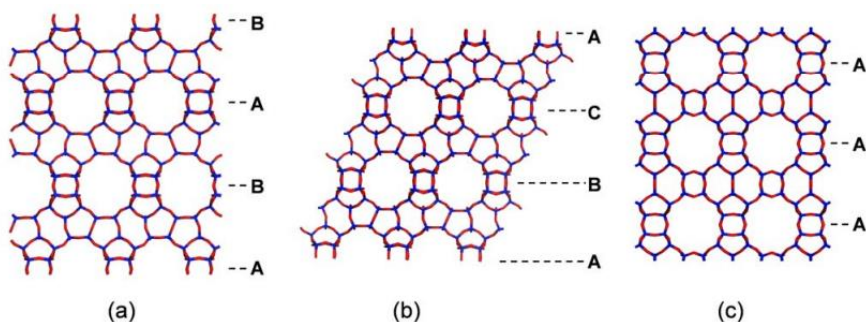


Figura 6.34. Estructuras de los polimorfos BEA y BEC donde se observa el distinto empaquetamiento

Aunque estos resultados recientes se pueden considerar prometedores, se ha visto en la primera parte de este capítulo que las zeolitas con elevado contenido en Ge son hidrotérmicamente inestables y sufren fácilmente una desgermanización incluso en presencia de humedad ambiental.<sup>52</sup> Sin embargo, hace unos años se describió la síntesis de la estructura BEC en su forma puramente silíceo, utilizando un ADEO específico (ver Figura 6.35) en presencia de aniones fluoruro, incorporándose éstos en el interior de los DA4 de la estructura BEC, sin requerir la incorporación de heteroátomos de Ge.<sup>52</sup>

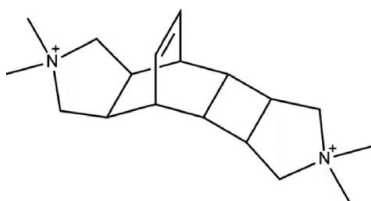


Figura 6.35. ADEO empleado para la síntesis de la zeolita BEC puramente silíceo

Se sabe que los heteroátomos de Ge ocupan preferentemente los sitios T en los DA4s antes de localizarse en otros sitios dentro de la zeolita.<sup>52,53</sup> Teniendo esto en cuenta, se propuso la síntesis de la estructura BEC utilizando el ADEO específico de la Figura 6.35, con una relación molar Si/Ge de 150, ya que es similar al contenido de Si/Sn utilizado en la Sn-beta(F) hidrofóbica tradicional<sup>49</sup> (detalles de las condiciones de síntesis de ambos materiales se pueden encontrar en el capítulo tres de la presente tesis doctoral).

Los patrones de difracción de RX muestran una cristalización completa del material Ge-BEC después de 4 días (ver Figura 6.36), mientras que las imágenes FESEM indican una formación homogénea de cristales con tamaños de partícula promedio entre 200-400 nm sin observarse zonas amorfas después de 4 días de síntesis (ver Figura 6.37).

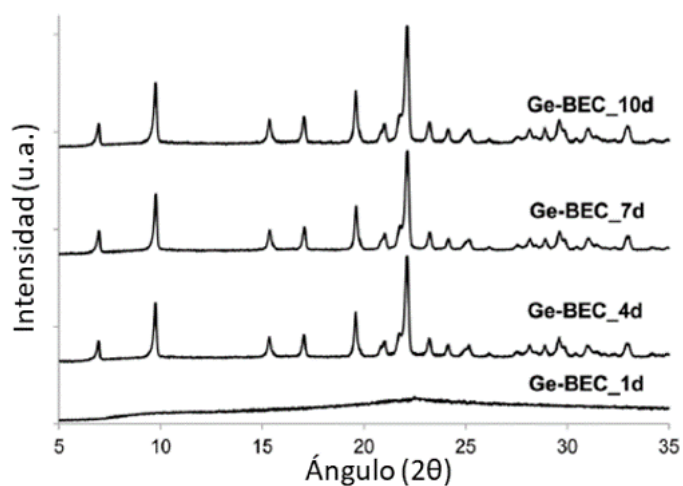


Figura 6.36. Patrones de DRX de Ge-BEC con diferentes tiempos de cristalización (1-10 días) con una relación molar Si/Ge de 150

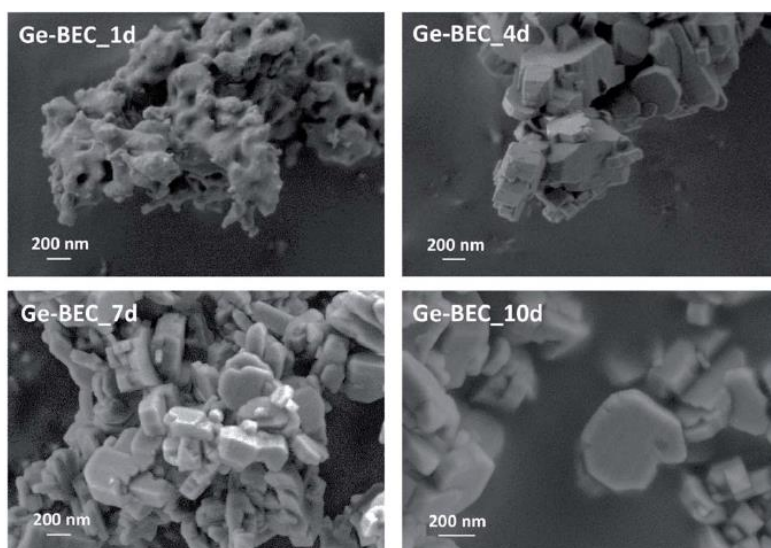


Figura 6.37. Imágenes FESEM de los materiales Sn-BEC después de diferentes tiempos de cristalización, desde 1 (Ge-BEC\_1d) hasta 10 (Ge-BEC\_10d) días

Los análisis químicos de las cuatro muestras tomadas en diferentes momentos del proceso de cristalización indican relaciones molares Si/Ge equivalentes, que oscilan entre 150 y 160 en todos los casos (Tabla 6.14).



Estos valores son análogos a los incorporados inicialmente en los geles de síntesis (Si/Ge ~ 150).

Tabla 6.14. Análisis químico de las muestras Ge-BEC tras varios tiempos de cristalización

Muestra	Si/Ge
Ge-BEC_1d	163
Ge-BEC_4d	153
Ge-BEC_7d	154
Ge-BEC_10d	155

Los espectros de RMN de sólidos de  $^{19}\text{F}$  de los materiales Ge-BEC preparados presentan dos señales bien localizadas a -38 y -20 ppm (ver Figura 6.38). Estas señales se han asignado a especies de fluoruro atrapadas dentro de unidades DA4 puramente silíceas y unidades DA4 que contienen un átomo de Ge, respectivamente.<sup>53</sup> La relación de las áreas integradas de estos dos picos se mantiene constante en ~10, incluso después de 4 días de cristalización. Considerando que el número de sitios T en los DA4 es el 50% del total de sitios T por celda unitaria (es decir, 16 de 32 T-átomos), los datos de RMN de sólidos de  $^{19}\text{F}$  se traducen en ~0.18 átomos de Ge por celda unitaria, lo que corresponde a una relación molar Si/Ge de ~170. Este valor concuerda con el valor de ~155 medido por el análisis químico (véase la Tabla 6.14), lo que sugiere que los átomos de Ge se estarían incorporando selectivamente en los DA4.

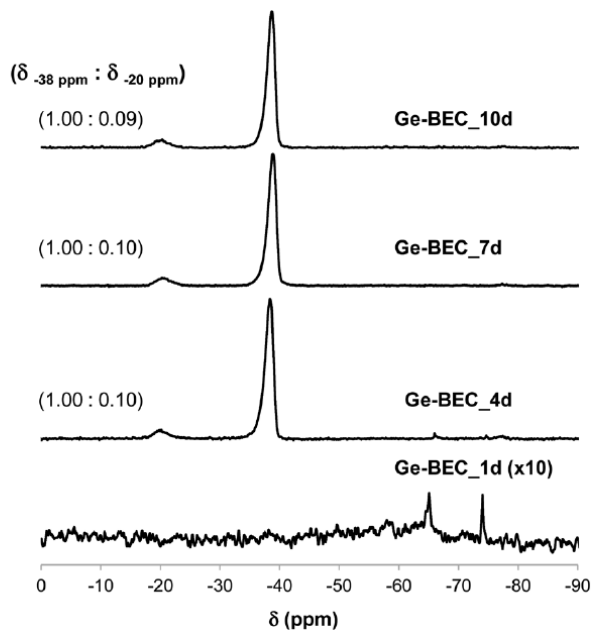


Figura 6.38. Espectros de RMN de sólidos de  $^{19}\text{F}$  de los materiales Ge-BEC sin calcinar tras de diferentes tiempos de cristalización. Las relaciones entre las señales medidas se incluyen entre paréntesis para todas las muestras Ge-BEC

El espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita Ge-BEC\_10d muestra tres señales centradas en -106, -110 y -117 ppm (ver Figura 6.39). Estas señales se asignan a átomos de Si en los tres sitios cristalográficos distintos en la estructura BEC, con una relación  $T_1:T_2:T_3$  de 2:1:1, respectivamente, lo que concuerda con la información cristalográfica.

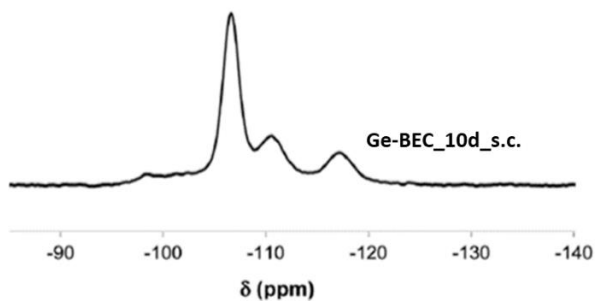


Figura 6.39. Espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra Ge-BEC\_10d sin calcinar (Ge-BEC\_10d\_s.c.)

### 6.2.3. Resultados del tratamiento post-sintético

Una vez preparado el material de partida, la estrategia empleada para generar muestras de BEC con posiciones de Sn controladas utilizando el anclaje post-sintético de Sn en muestras de BEC desgermanizadas se representa en la Figura 6.40. El germanio inicialmente ubicado en los DA4 se extrae mediante técnicas post-sintéticas de desgermanización dejando una vacante cristalográfica y, posteriormente, se inserta el metal deseado en el espacio generado.

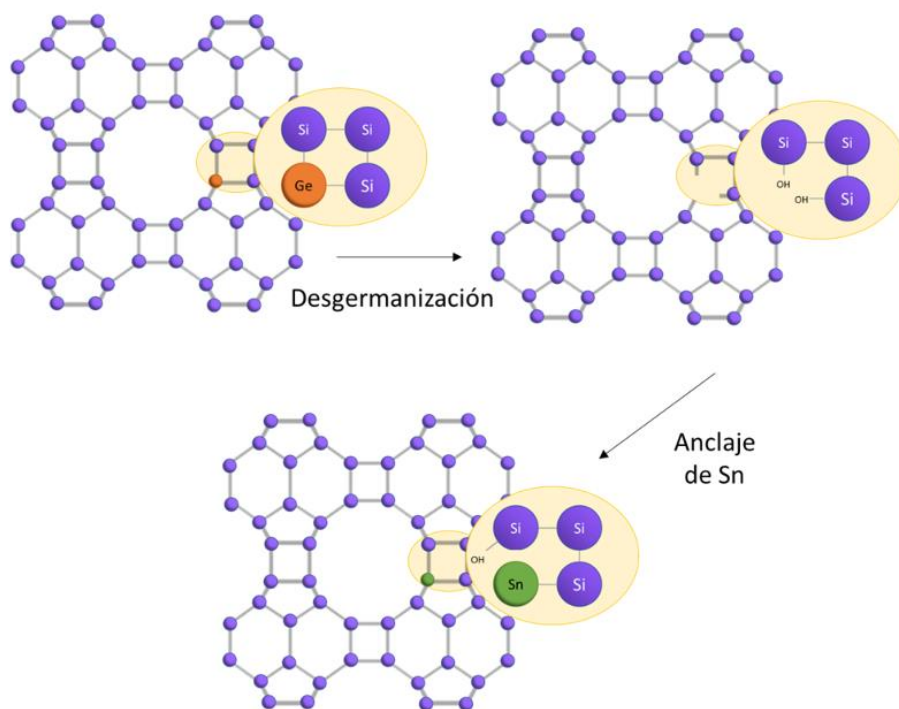


Figura 6.40. Procedimiento de síntesis para introducir selectivamente Sn en los DA4s de la zeolita BEC con alta relación de sílice

Así pues, el segundo paso consiste en la eliminación selectiva de las especies de Ge de la estructura BEC tras calcinación mediante el tratamiento en medio ácido. Para ello se mezclan 45 ml de HCl 0.01 M por cada 0.5 g de zeolita Ge-BEC calcinada. Se lleva a una temperatura de 100°C en condiciones

de reflujo y se vuelve a calcinar. El sólido resultante mantiene la estructura cristalina después de la desgermanización, tal y como se observa en el patrón de DRX (ver la Figura 6.41).

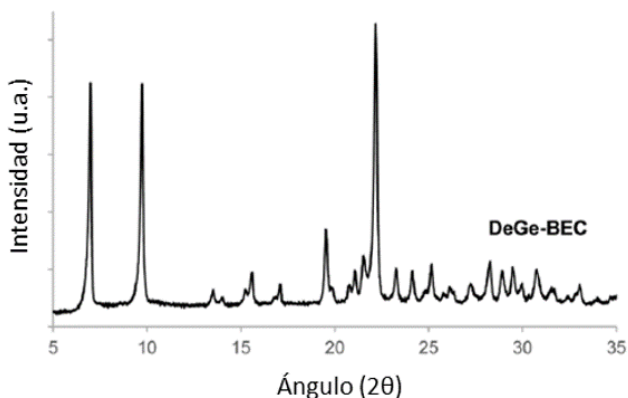


Figura 6.41. Patrón de DRX de BEC tras el proceso de desgermanizado (DeGe-BEC)

El análisis químico del sólido tratado indica una relación molar Si/Ge >600, confirmando la eliminación del Ge del material original (ver DeGeBEC en la Tabla 6.15). El espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra desgermanizada presenta una nueva banda centrada a -103 ppm (ver DeGe-BEC en la Figura 6.42), que puede asignarse a defectos creados ( $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ ) en la estructura BEC tras la eliminación de los heteroátomos de Ge. Los otros desplazamientos químicos localizados a -110, -112 y -117 ppm, se podrían asignar a las 3 señales de átomos de Si en distintas posiciones cristalográficas, observadas también en la muestra Ge-BEC de partida (ver la Figura 6.39), pero con diferencias en la posición de los picos. Estas diferencias entre ambas muestras se pueden atribuir a la relajación de la estructura tras la calcinación y eliminación de las moléculas orgánicas de ADEO ocluidas en el interior.

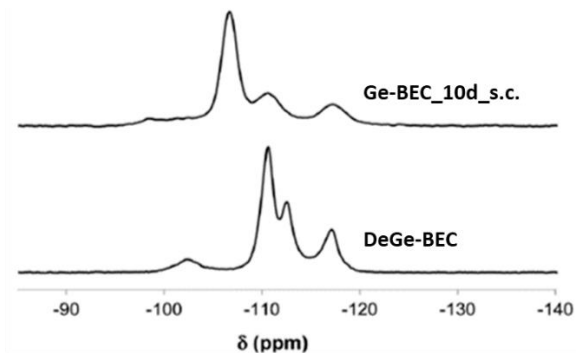


Figura 6.42. Espectros de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de las muestras Ge-BEC

El siguiente paso tras la desgermanización es la incorporación del Sn en la estructura BEC (ver Figura 6.40). Para ello, la zeolita DeGe-BEC se deshidrató a vacío a  $120^\circ\text{C}$  durante 2 horas y, a continuación, se realizó un anclaje de Sn en las vacantes generadas en el proceso de desgermanización utilizando  $\text{SnCl}_3\text{CH}_3$  con una relación molar teórica de Si/Sn de 100 en cloroformo anhidro ( $40\text{ ml g}^{-1}$  de zeolita) y, posteriormente, se calcinó, como se describe en la parte experimental (ver capítulo 3 de la presente tesis doctoral para más detalles).

#### 6.2.4. Caracterización y ensayo catalítico de las zeolitas con centros ácidos Lewis

El análisis químico revela una relación molar Si/Sn de 330, que corresponde a un  $\approx 0.6\%$  en peso de Sn/ $\text{TO}_2$  en el sólido (ver la Tabla 6.15). A efectos comparativos, se sintetizó una muestra de Sn-beta en medio fluoruro (Sn-beta(F)) con un contenido metálico similar al de la estructura BEC tratada (ver Tabla 6.15).

Tabla 6.15. Análisis químico de los distintos materiales sintetizados tipo Beta y BEC

Muestra	Si/Ge	Si/Sn	%wt Sn/ $\text{TO}_2$
Ge-BEC_10d	155	-	-
DeGe-BEC	>600	-	-
Sn-BEC	>600	330	0.60
Sn-Beta(F)	-	298	0.73

Curiosamente, el espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra Sn-BEC muestra una disminución sustancial de la señal centrada en -103 ppm después del procedimiento de anclaje de Sn (ver Figura 6.43), lo que sugiere la eliminación parcial de los defectos estructurales generados durante la desgermanización, gracias a la incorporación de estaño. El espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de la Sn-beta(F) presenta un mayor número de señales debido al mayor número de posiciones cristalográficas de la zeolita beta.

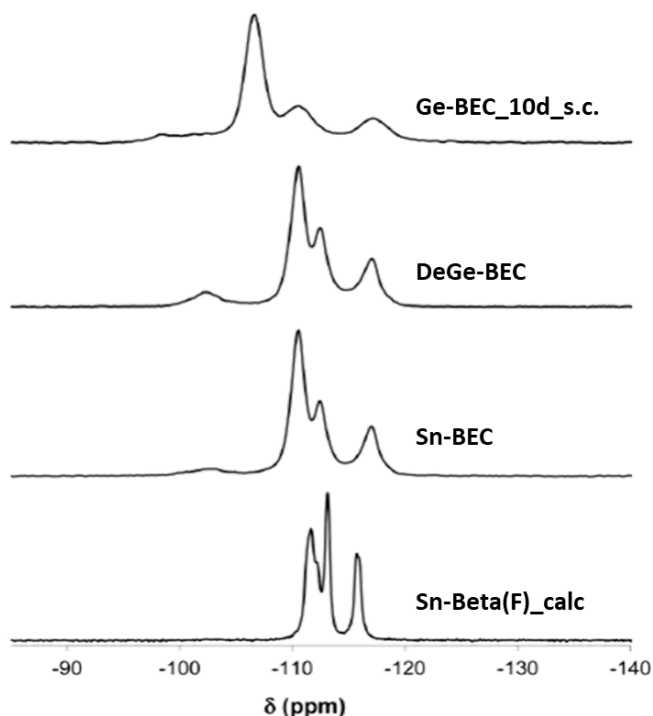


Figura 6.43. Espectros de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de los materiales tipo BEA y BEC

La incorporación del Sn en los defectos generados en DeGe-BEC se confirma a partir del espectro UV-Vis (ver Figura 6.44), que muestra una señal única de absorción centrada en 200 nm, que es característica de los átomos de Sn aislados en posiciones de red.<sup>54</sup> El espectro de UV-Vis de la muestra Sn-BEC también presenta señales de absorción débiles centradas cerca de 220 y 240 nm, que están ausentes en la Sn-beta(F) convencional, e

indican la presencia de cúmulos de  $\text{SnO}_x$  extra-red, que pueden formarse como resultado de un anclaje incompleto en los defectos de red del DeGe-BEC por el tricloruro de metilestaño(IV). No obstante, estos datos espectroscópicos demuestran que los métodos sintéticos descritos aquí dan lugar preferentemente a átomos de Sn que ocupan parcialmente los defectos presentes en las zeolitas DeGe-BEC. Una optimización del procedimiento de anclaje descrito aquí con otros precursores o condiciones debería conducir a la mejora de la eficiencia de la incorporación del Sn en la estructura zeolítica.

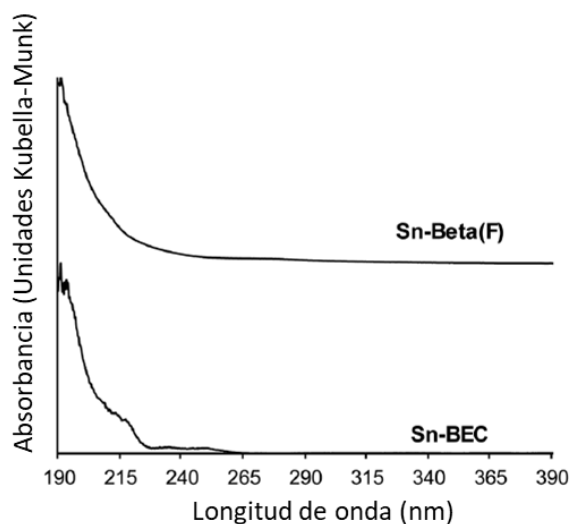


Figura 6.44. Espectro de UV-visible de las zeolitas Sn-beta(F) (arriba) y Sn-BEC (abajo) deshidratadas

El entendimiento de los entornos químicos y estructurales de las especies de estaño ancladas en la estructura BEC es necesario para evaluar adecuadamente su comportamiento como catalizador heterogéneo. Para ello, se han utilizado dos moléculas sonda, óxido de trimetilfosfina (TMPO) y acetonitrilo ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ), combinadas con las espectroscopias de RMN de sólidos de  $^{31}\text{P}$  y de infrarrojos por transformada de Fourier (IR-FT), respectivamente, para dilucidar la identidad de los sitios aislados ácidos de Lewis en la estructura (ver la sección Experimental en el capítulo 3 de la presente tesis

doctoral para más detalles).<sup>42</sup> Por un lado, el espectro de RMN de sólidos de  $^{31}\text{P}$  de la zeolita Sn-beta(F), con una relación molar Si/Sn de  $\approx 300$ , presenta al menos dos señales centradas en 58.9 y 55.2 ppm cuando se utilizan cargas intermedias de TMPO (TMPO/Sn  $\approx 0.5$ ; Figura 6.45).<sup>42</sup> En cambio, el material Sn-BEC presenta una única señal en el espectro de RMN de sólidos  $^{31}\text{P}$  centrada en 59.8 ppm al incorporar una carga similar de TMPO (TMPO/Sn  $\approx 0.5$ ; ver Figura 6.45). Este resultado sugiere la presencia de sitios ácidos de Lewis con un único entorno químico dentro de los cristales de Sn-BEC. Los espectros de la muestra de BEC desgermanizada sin Sn presentan sólo una señal amplia a 47.6 ppm, que podría asignarse a las moléculas de TMPO que interactúan con los grupos silanol de los defectos generados.<sup>55</sup>

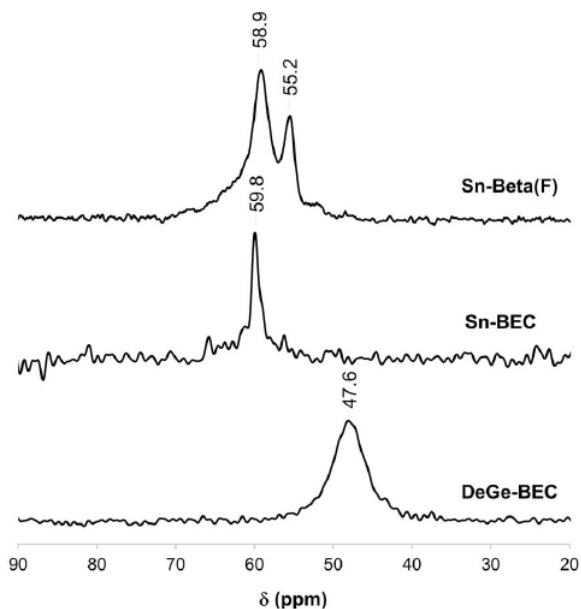


Figura 6.45. Espectros de RMN de sólidos de  $^{31}\text{P}$  tras tratar las muestras DeGe-BEC, Sn-BEC y Sn-beta(F) con TMPO (carga P/Sn=0.5)

Para correlacionar las señales observadas experimentalmente en los espectros de RMN de sólidos de  $^{31}\text{P}$  con los distintos sitios cristalográficos en BEC, se ha llevado cabo un estudio DFT detallado con el objetivo de evaluar las interacciones del TMPO con los átomos de Sn situados en los tres sitios T



distintos del BEC. Con efectos comparativos, también se consideran tres sitios T representativos en la estructura BEA ( $T_4$ ,  $T_5$  y  $T_7$ ; ver Figura 6.33). En todos los sitios T se consideraron tanto los sitios de Sn cerrados como los abiertos, así como los grupos silanol en las dos estructuras de la zeolita. El TMPO se adsorbe en los sitios de Sn formando aductos estables con distancias Sn-O optimizadas de  $\approx 2.1$  Å (ver Figura 6.46 y Figura 6.47) y con la longitud de enlace P-O aumentando en  $\approx 0.04$  Å con respecto al valor optimizado para la molécula aislada (1.493 Å). La interacción del TMPO con los grupos silanol conduce a una menor distorsión de TMPO adsorbido, con un alargamiento del enlace P-O de sólo 0.016 Å y unos desplazamientos químicos  $\delta^{31}\text{P}$  calculados de 43 y 40 ppm en BEC y BEA, respectivamente (ver Tabla 6.16).

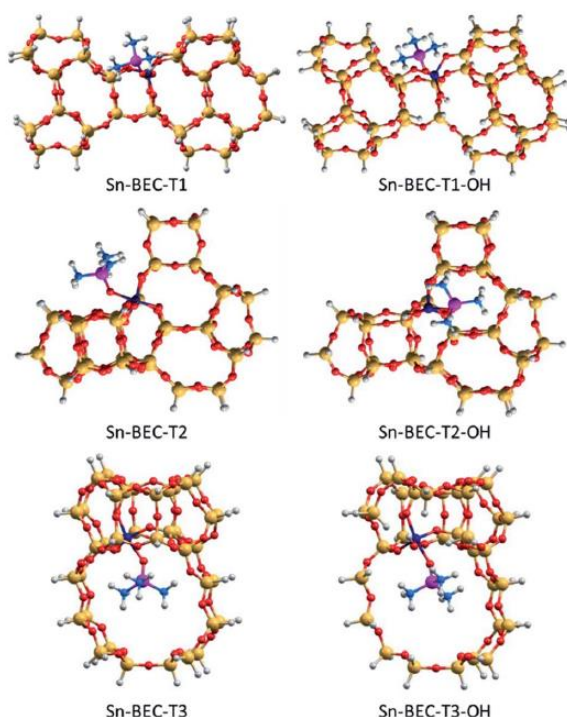


Figura 6.46. Estructuras de TMPO optimizadas por DFT interaccionando con sitios abiertos y cerrados en la estructura Sn-BEC. Los átomos Sn, Si, O, P, C e H se representan en azul oscuro, amarillo, rojo, morado, azul y blanco, respectivamente

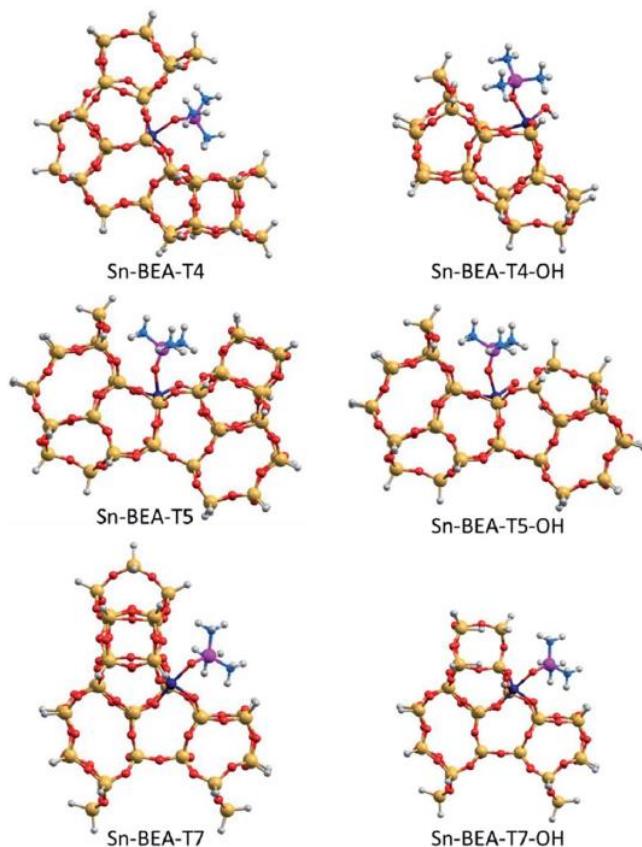


Figura 6.47. Estructuras de TMPO optimizadas por DFT interaccionando con sitios abiertos y cerrados en la estructura Sn-BEA. Los átomos Sn, Si, O, P, C e H se representan en azul oscuro, amarillo, rojo, morado, azul y blanco, respectivamente

Tabla 6.16. Desplazamientos químicos isotrópicos ( $\delta^{31\text{P}}$ ) y anchura de enlace optimizado ( $r$ ) calculado para la interacción TMPO con diferentes sitios de Sn y grupos silanoles en BEC y BEA

Catal.	Sitio	$\delta^{31\text{P}}$ (ppm)	$r$ (Å)	Catal.	Sitio	$\delta^{31\text{P}}$ (ppm)	$r$ (Å)
Sn-BEC	T <sub>1</sub>	61.7	1.539	Sn-BEA	T <sub>4</sub>	54.2	1.530
Sn-BEC	T <sub>1</sub> -OH	60.9	1.537	Sn-BEA	T <sub>4</sub> -OH	59.0	1.533
Sn-BEC	T <sub>2</sub>	65.4	1.542	Sn-BEA	T <sub>5</sub>	57.2	1.533
Sn-BEC	T <sub>2</sub> -OH	67.0	1.542	Sn-BEA	T <sub>5</sub> -OH	59.5	1.531
Sn-BEC	T <sub>3</sub>	62.3	1.536	Sn-BEA	T <sub>7</sub>	60.5	1.532
Sn-BEC	T <sub>3</sub> -OH	60.2	1.532	Sn-BEA	T <sub>7</sub> -OH	60.9	1.541
BEC	Si-OH	43.1	1.509	BEA	Si-OH	40.3	1.509

Como resultado, los cambios observados en el desplazamiento químico  $\delta^{31}\text{P}$  permiten la asignación de TMPO adsorbido al Sn en diferentes sitios T. Los desplazamientos químicos  $\delta^{31}\text{P}$  calculados para el TMPO interactuando con los átomos de Sn en los sitios  $T_1$  y  $T_3$  en Sn-BEC son similares (61.7 y 62.3 ppm, respectivamente), y disminuyen a 60.9 y 60.2 ppm cuando se consideran los sitios abiertos con un enlace Sn-OH hidrolizado (ver la Tabla 6.16 y la Figura 6.46). Los desplazamientos químicos  $\delta^{31}\text{P}$  en el sitio  $T_2$  son notablemente mayores, 65.4 y 67.0 ppm para los sitios cerrados y abiertos, respectivamente, y no coinciden con el espectro experimental de RMN de sólidos de  $^{31}\text{P}$  (ver Figura 6.45). Una comparación de los desplazamientos químicos  $\delta^{31}\text{P}$  calculados (ver Tabla 6.16) con los espectros experimentales de RMN de sólidos de  $^{31}\text{P}$  (ver Figura 6.45) sugiere que el Sn no ocupa la posición  $T_2$  en Sn-BEC, y confirma que el pico experimental a 59.8 ppm puede atribuirse principalmente al posicionamiento del Sn en los sitios  $T_1$ . Los desplazamientos químicos  $\delta^{31}\text{P}$  calculados indican que el Sn también podría ocupar sitios abiertos  $T_3$ -OH, pero esta posibilidad podría quedar excluida por los datos de RMN de sólidos de  $^{19}\text{F}$ , que indican la ocupación preferente del sitio  $T_1$  por el Ge y, por tanto, la incorporación del Sn en dichos sitios.

Entre los tres sitios T considerados dentro de Sn-BEA (ver Figura 6.47), los sitios cerrados en  $T_4$  y  $T_5$  conducen a desplazamientos químicos  $\delta^{31}\text{P}$  bajos, 54.2 y 57.2 ppm, respectivamente, que aumentan a 59.0 y 59.5 ppm, respectivamente, para los correspondientes sitios abiertos. Por el contrario, los desplazamientos químicos  $\delta^{31}\text{P}$  calculados para los sitios de Sn abiertos y cerrados en  $T_7$  son similares y están más desprotegidos que en  $T_4$  y  $T_5$  (60.9 y 60.5 ppm, respectivamente). Los desplazamientos químicos  $\delta^{31}\text{P}$  calculados para el TMPO adsorbido en sólo un subconjunto de los diferentes sitios T presentes en la estructura BEA, que es sólo uno de los polimorfos que componen los catalizadores Sn-Beta convencionales (por ejemplo, BEA y BEB), y la deconvolución de múltiples entornos químicos observados en los espectros experimentales de RMN de sólidos de  $^{19}\text{P}$  (ver Figura 6.45), ponen

de manifiesto la complejidad de asignar desplazamientos químicos en zeolitas con una amplia diversidad de sitios T.

Los centros ácidos de Lewis también se estudiaron mediante la combinación de espectroscopía FT-IR y la adsorción de acetonitrilo deuterado ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ), una molécula conocida para cuantificar los sitios de Sn abiertos y cerrados en las zeolitas.<sup>43,45</sup> Los espectros de IR medidos después de la adsorción de  $\text{CD}_3\text{CN}$  a diferentes concentraciones en las zeolitas BEC y beta(F) se muestran en la Figura 6.48. A bajas concentraciones de  $\text{CD}_3\text{CN}$  se observa una única banda característica de  $\text{CD}_3\text{CN}$  unido a sitios ácidos de Lewis de Sn abiertos ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2316 \text{ cm}^{-1}$ ) en los espectros de ambas zeolitas con Sn ( $\text{CD}_3\text{CN}/\text{Sn} < 0.2$ ), cuyo centro se desplaza hacia frecuencias menores con el aumento de la concentración, a medida que el  $\text{CD}_3\text{CN}$  ocupa los sitios ácidos de Lewis de Sn cerrados ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2308 \text{ cm}^{-1}$ ). Esto es coherente con resultados publicados en trabajos anteriores, que han demostrado que el  $\text{CD}_3\text{CN}$  se une preferentemente a los centros abiertos de Sn antes de coordinarse a otros sitios de adsorción en las zeolitas de Sn.<sup>43,45</sup> A concentraciones más altas ( $\text{CD}_3\text{CN}/\text{Sn} > 0.3$ ), se observan las bandas características del  $\text{CD}_3\text{CN}$  unido a los grupos de SiOH ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2275 \text{ cm}^{-1}$ ) y del  $\text{CD}_3\text{CN}$  en fase gas ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2265 \text{ cm}^{-1}$ ).

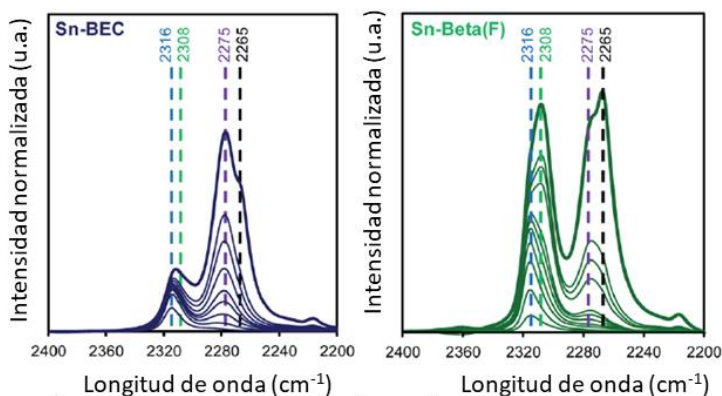


Figura 6.48. Espectros de FTIR de Sn-BEC (izquierda) y Sn-beta(F) (derecha) al incrementar la concentración de  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $0.1\text{-}0.7 \mu\text{mol}$  por dosis). Se muestran las líneas de referencia punteadas para sitios abiertos de Sn ( $2316 \text{ cm}^{-1}$ ), sitios de Sn cerrados ( $2308 \text{ cm}^{-1}$ ), grupos silanoles ( $2275 \text{ cm}^{-1}$ ), y fase gas de  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $2265 \text{ cm}^{-1}$ )

El número total de sitios ácidos de Lewis y la proporción de sitios de Sn abiertos y cerrados se ha cuantificado utilizando los coeficientes de extinción molar integrados previamente descritos para CD<sub>3</sub>CN adsorbido en zeolitas de Sn (ver Tabla 6.17).<sup>45</sup>

Tabla 6.17. Fracción de sitios de Sn con carácter ácido de Lewis (por mol de Sn) y fracción de sitios de Sn abiertos/cerrados en Sn-BEC y Sn-beta(F), calculados a partir de los espectros de FTIR usando CD<sub>3</sub>CN como molécula sonda

Especies	Sn-BEC	Sn-beta(F)
Sitio Ácido Lewis/Sn	0.47	0.81
Abierto/cerrado	1.40	0.54

La fracción de sitios de Sn con carácter ácido de Lewis (LAS/Sn = 0.81; por Sn total) y la relación de sitios abiertos/cerrados en Sn-beta(F) (abiertos/cerrados = 0.54) son similares a los valores esperados para las zeolitas Sn-beta sintetizadas en medio fluoruro.<sup>45</sup> Sn-BEC contiene una fracción menor de sitios ácidos de Lewis que la Sn-beta(F) (LAS/Sn = 0.47), lo que probablemente refleja la formación de una pequeña parte de clústeres de SnO<sub>x</sub> extra-red en la Sn-BEC (ver Tabla 6.17), pero contiene una mayor fracción de Sn en configuraciones abiertas (abierto/cerrado = 1.40) que las zeolitas convencionales Sn-beta(F) (abierto/cerrado = 0.54) y Sn-Ge-BEC preparadas mediante síntesis directa (abierto/cerrado = 0.13).<sup>37</sup> Nuestra hipótesis es que los sitios abiertos de Sn se forman preferentemente cuando el Sn se injerta post-sintéticamente en las vacantes cristalográficas generadas en zeolitas BEC desgermanizadas. Esto presumiblemente refleja la incapacidad del Sn para igualar la flexibilidad del Ge y formar cuatro enlaces con los átomos de O de las posiciones T<sub>1</sub> correspondientes a los DA4. En conjunto, los datos espectroscópicos y computacionales de las moléculas sonda adsorbidas (TMPO y CD<sub>3</sub>CN) indican que los métodos sintéticos descritos permiten introducir los átomos de Sn en sitios bien definidos en la estructura BEC, una estrategia de diseño que actualmente es inaccesible a zeolitas Sn-beta(F) convencionales.

Con el fin de evaluar los beneficios catalíticos de posicionar los centros “abiertos” en sitios específicos de la estructura BEC, se llevó a cabo la reacción MPVO utilizando como catalizadores la Sn-BEC y la Sn-beta(F) tradicional. Se midieron las velocidades iniciales normalizadas por sitio abierto de Sn,<sup>31</sup> para la reacción de reducción MPVO de ciclohexanona con butanol para formar 2-butanona y ciclohexanol, tanto en Sn-BEC como en Sn-beta(F) (ver condiciones experimentales en el capítulo 3 de la presente Tesis Doctoral). Los datos recogidos en la Tabla 6.18 muestran que las velocidades de formación de ciclohexanol (por Sn abierto) son  $\approx 3-4$  veces mayores en Sn-BEC que en el Sn-beta(F) para concentraciones bajas de ciclohexanona.

Tabla 6.18. Velocidades de formación de ciclohexanol por centro de Sn abierto para la reacción de MPVO entre el 2-butanol y ciclohexanona, utilizando la zeolita Sn-BEC y Sn-Beta(F) como catalizadores. Condiciones de reacción: T=100°C. *Concentración de ciclohexanona 0.03 mol/L*

Catalizadores	Velocidades de formación de ciclohexanol/ $10^{-3}$ (mol/mol Sn abierto·s)
Sn-beta (F)	143
Sn-BEC	563

### 6.2.5. Conclusiones

Se ha sintetizado la zeolita con estructura BEC con cantidades controladas de Ge (Si/Ge = 155) reduciendo el tiempo de cristalización. A continuación, se ha eliminado el germanio casi por completo generando defectos estructurales principalmente en una de las tres posibles posiciones cristalográficas, localizada en los DA4, manteniendo la estructura intacta. Después se han incorporado átomos de Sn con el objetivo de modificar las propiedades químicas del material. Los espectros de RMN de sólidos de <sup>19</sup>F y de <sup>29</sup>Si confirman la incorporación preferente de átomos de Ge en la unidad de construcción secundaria tipo DA4 de la estructura BEC y muestran que los defectos generados mediante el proceso de desgermanización (Si(OSi)<sub>3</sub>-OH), sirven como puntos de anclaje para los precursores de Sn.

Los espectros de RMN de sólidos de  $^{31}\text{P}$  y los cálculos DFT tras adsorber TMPO en la Sn-BEC con una relación  $\text{TMPO}/\text{Sn} = 0.5$  han revelado distintos desplazamientos químicos para el TMPO adsorbido en sitios de Sn abiertos y cerrados para los tres sitios T cristalográficos distintos en el BEC. Estos datos indican que los átomos de Sn se incorporan predominantemente en el sitio  $\text{T}_1$  de la estructura de BEC de acuerdo con la hipótesis inicial planteada. Los espectros de IR tras adsorber  $\text{CD}_3\text{CN}$  permiten cuantificar los centros de Sn abiertos y cerrados en las zeolitas, y revelan la formación preferencial de centros de Sn abiertos tras el anclaje de Sn en las zeolitas BEC desgermanizadas. El hecho que se generen mayoritariamente sitios abiertos de Sn en la zeolita BEC, podría implicar una mejor actividad catalítica para distintas reacciones catalizadas por ácidos de Lewis, como por ejemplo la reacción de MPVO.

Los resultados presentados aquí demuestran que los centros de Sn abiertos generados mediante sustitución isomórfica de átomos de Ge por Sn, preferentemente en los DA4, son activos para la reacción de MPVO entre el 2-butanol y la ciclohexanona. Además, la velocidad de reacción normalizada por centro activo de Sn abierto, a concentraciones bajas de la cetona, es  $\approx 3$  veces superior a cuando se utiliza la zeolita Sn-beta(F) convencional. Los datos presentados aquí ponen de relieve el potencial de las técnicas de síntesis basadas en la utilización de heteroátomos de sacrificio para posicionar selectivamente los centros catalíticamente activos en sitios T específicos dentro de una estructura de zeolita dada, y demuestran un método eficaz para controlar la ubicación de los sitios activos en zeolitas con precisión atómica. Esta nueva metodología de posicionamiento selectivo de sitios activos catalíticos a través de heteroátomos de sacrificio, como el Ge, puede generalizarse para el diseño de otras muchas zeolitas con metales coordinados tetraédricamente.

### 6.3. Referencias

1. Jiang, J., Yu, J. & Corma, A. Extra-Large-Pore Zeolites: Bridging the Gap between Micro and Mesoporous Structures. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 3120–3145 (2010).
2. Corma, A., Díaz-Cabañas, M. J., Rey, F., Nicolopoulos, S. & Boulahya, K. ITQ-15: The first ultralarge pore zeolite with a bi-directional pore system formed by intersecting 14- and 12-ring channels, and its catalytic implications. *Chem. Commun.* 1356–1357 (2004).
3. Paillaud, J.-L., Harbuzaru, B., Patarin, J. & Bats, N. Extra-Large-Pore Zeolites with Two-Dimensional Channels Formed by 14 and 12 Rings. *Science* **304**, 990–992 (2004).
4. Corma, A., Díaz-Cabañas, M. J., Jordá, J. L., Martínez, C. & Moliner, M. High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18- and 10-member rings. *Nature* **443**, 842–845 (2006).
5. Sun, J. *et al.* The ITQ-37 mesoporous chiral zeolite. *Nature* **458**, 1154–1157 (2009).
6. Corma, A. *et al.* Extra-large pore zeolite (ITQ-40) with the lowest framework density containing double four- and double three-rings. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107**, 13997–14002 (2010).
7. Jiang, J. *et al.* Synthesis and Structure Determination of the Hierarchical Meso-Microporous Zeolite ITQ-43. *Science* **333**, 1131–1134 (2011).
8. Blasco, T. *et al.* Preferential Location of Ge in the Double Four-Membered Ring Units of ITQ-7 Zeolite. *J. Phys. Chem. B* **106**, 2634–2642 (2002).
9. Brunner, G. O. & Meier, W. M. Framework density distribution of zeolite-type tetrahedral nets. *Nature* **337**, 146–147 (1989).
10. Li, Q., Navrotsky, A., Rey, F. & Corma, A. Thermochemistry of (GexSi1-x)O2 zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **64**, 127–133 (2003).
11. Gao, F. *et al.* Framework Stabilization of Ge-Rich Zeolites via Postsynthesis Alumination. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16580–16586 (2009).
12. El-Roz, M. *et al.* Ultra-fast framework stabilization of Ge-rich zeolites by low-temperature plasma treatment. *Chem. Sci.* **5**, 68–80 (2013).



13. Liu, X., Kasian, N. & Tuel, A. New insights into the degermanation process of ITQ-17 zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **190**, 171–180 (2014).
14. Xu, H. *et al.* Post-Synthesis Treatment gives Highly Stable Siliceous Zeolites through the Isomorphous Substitution of Silicon for Germanium in Germanosilicates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 1355–1359 (2014).
15. El Hayek, E., Harbuzaru, B., Martens, J. A. & Chizallet, C. Ab initio investigation of the relative stability of silicogermanates and their (Alumino)Silicates counterparts. *Microporous Mesoporous Mater.* **306**, 110425 (2020).
16. Moliner, M., Díaz-Cabañas, M. J., Fornés, V., Martínez, C. & Corma, A. Synthesis methodology, stability, acidity, and catalytic behavior of the 18×10 member ring pores ITQ-33 zeolite. *J. Catal.* **254**, 101–109 (2008).
17. Corma, A., Martínez, C. & Sauvanaud, L. New materials as FCC active matrix components for maximizing diesel (light cycle oil, LCO) and minimizing its aromatic content. *Catal. Today* **127**, 3–16 (2007).
18. Moliner, M., Martínez, C. & Corma, A. Multipore Zeolites: Synthesis and Catalytic Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 3560–3579 (2015).
19. Knott, B. C. *et al.* Consideration of the Aluminum Distribution in Zeolites in Theoretical and Experimental Catalysis Research. *ACS Catal.* **8**, 770–784 (2018).
20. Dědeček, J., Tabor, E. & Sklenak, S. Tuning the Aluminum Distribution in Zeolites to Increase their Performance in Acid-Catalyzed Reactions. *ChemSusChem* **12**, 556–576 (2019).
21. Chen, J. *et al.* Regulation of Framework Aluminum Siting and Acid Distribution in H-MCM-22 by Boron Incorporation and Its Effect on the Catalytic Performance in Methanol to Hydrocarbons. *ACS Catal.* **6**, 2299–2313 (2016).
22. Pinar, A. B., Márquez-Álvarez, C., Grande-Casas, M. & Pérez-Pariente, J. Template-controlled acidity and catalytic activity of ferrierite crystals. *J. Catal.* **263**, 258–265 (2009).
23. Pinar, A. B., Gómez-Hortigüela, L., McCusker, L. B. & Pérez-Pariente, J. Controlling the Aluminum Distribution in the Zeolite Ferrierite via the

- Organic Structure Directing Agent. *Chem. Mater.* **25**, 3654–3661 (2013).
24. Román-Leshkov, Y., Moliner, M. & Davis, M. E. Impact of Controlling the Site Distribution of Al Atoms on Catalytic Properties in Ferrierite-Type Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **115**, 1096–1102 (2011).
  25. Biligetü, T. *et al.* Al distribution and catalytic performance of ZSM-5 zeolites synthesized with various alcohols. *J. Catal.* **353**, 1–10 (2017).
  26. Gallego, E. M. *et al.* Making Nanosized CHA Zeolites with Controlled Al Distribution for Optimizing Methanol-to-Olefin Performance. *Chem. – Eur. J.* **24**, 14631–14635 (2018).
  27. Li, C. *et al.* Selective Introduction of Acid Sites in Different Confined Positions in ZSM-5 and Its Catalytic Implications. *ACS Catal.* **8**, 7688–7697 (2018).
  28. Yokoi, T., Mochizuki, H., Namba, S., Kondo, J. N. & Tatsumi, T. Control of the Al Distribution in the Framework of ZSM-5 Zeolite and Its Evaluation by Solid-State NMR Technique and Catalytic Properties. *J. Phys. Chem. C* **119**, 15303–15315 (2015).
  29. Di Iorio, J. R. & Gounder, R. Controlling the Isolation and Pairing of Aluminum in Chabazite Zeolites Using Mixtures of Organic and Inorganic Structure-Directing Agents. *Chem. Mater.* **28**, 2236–2247 (2016).
  30. Corma, A., Nemeth, L. T., Renz, M. & Valencia, S. Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer–Villiger oxidations. *Nature* **412**, 423–425 (2001).
  31. Boronat, M., Corma, A. & Renz, M. Mechanism of the Meerwein–Ponndorf–Verley–Oppenauer (MPVO) Redox Equilibrium on Sn- and Zr-Beta Zeolite Catalysts. *J. Phys. Chem. B* **110**, 21168–21174 (2006).
  32. Corma, A. & Renz, M. Sn-Beta zeolite as diastereoselective water-resistant heterogeneous Lewis-acid catalyst for carbon–carbon bond formation in the intramolecular carbonyl–ene reaction. *Chem. Commun.* 550–551 (2004).
  33. de la Torre, O., Renz, M. & Corma, A. Biomass to chemicals: Rearrangement of  $\beta$ -pinene epoxide into myrtonal with well-defined

- single-site substituted molecular sieves as reusable solid Lewis-acid catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **380**, 165–171 (2010).
34. Román-Leshkov, Y., Moliner, M., Labinger, J. A. & Davis, M. E. Mechanism of Glucose Isomerization Using a Solid Lewis Acid Catalyst in Water. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 8954–8957 (2010).
  35. Gunther, W. R. *et al.* Sn-Beta zeolites with borate salts catalyse the epimerization of carbohydrates via an intramolecular carbon shift. *Nat. Commun.* **3**, 1109 (2012).
  36. Dijkmans, J., Schutyser, W., Dusselier, M. & Sels, B. F. Sn $\beta$ -zeolite catalyzed oxido-reduction cascade chemistry with biomass-derived molecules. *Chem. Commun.* **52**, 6712–6715 (2016).
  37. Gounder, R. & Davis, M. E. Monosaccharide and disaccharide isomerization over Lewis acid sites in hydrophobic and hydrophilic molecular sieves. *J. Catal.* **308**, 176–188 (2013).
  38. Cambor, M. A., Corma, A. & Valencia, S. Spontaneous nucleation and growth of pure silica zeolite- $\beta$  free of connectivity defects. *Chem. Commun.* 2365–2366 (1996).
  39. Martínez-Franco, R., Li, Z., Martínez-Triguero, J., Moliner, M. & Corma, A. Improving the catalytic performance of SAPO-18 for the methanol-to-olefins (MTO) reaction by controlling the Si distribution and crystal size. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 2796–2806 (2016).
  40. Treacy, M. M. J. & Newsam, J. M. Two new three-dimensional twelve-ring zeolite frameworks of which zeolite beta is a disordered intergrowth. *Nature* **332**, 249–251 (1988).
  41. Bare, S. R. *et al.* Uniform Catalytic Site in Sn- $\beta$ -Zeolite Determined Using X-ray Absorption Fine Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12924–12932 (2005).
  42. Lewis, J. D. *et al.* Distinguishing Active Site Identity in Sn-Beta Zeolites Using <sup>31</sup>P MAS NMR of Adsorbed Trimethylphosphine Oxide. *ACS Catal.* **8**, 3076–3086 (2018).
  43. Boronat, M., Concepción, P., Corma, A., Renz, M. & Valencia, S. Determination of the catalytically active oxidation Lewis acid sites in Sn-beta zeolites, and their optimisation by the combination of theoretical and experimental studies. *J. Catal.* **234**, 111–118 (2005).

44. Bates, J. S., Bukowski, B. C., Harris, J. W., Greeley, J. & Gounder, R. Distinct Catalytic Reactivity of Sn Substituted in Framework Locations and at Defect Grain Boundaries in Sn-Zeolites. *ACS Catal.* **9**, 6146–6168 (2019).
45. Harris, J. W. *et al.* Titration and quantification of open and closed Lewis acid sites in Sn-Beta zeolites that catalyze glucose isomerization. *J. Catal.* **335**, 141–154 (2016).
46. Wright, P. A., Zhou, W., Pérez-Pariente, J. & Arranz, M. Direct Observation of Growth Defects in Zeolite Beta. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 494–495 (2005).
47. Rodríguez-Fernández, A. *et al.* Selective active site placement in Lewis acid zeolites and implications for catalysis of oxygenated compounds. *Chem. Sci.* **11**, 10225–10235 (2020).
48. Moliner, M. *et al.* Synthesis of the Ti–Silicate Form of BEC Polymorph of  $\beta$ -Zeolite Assisted by Molecular Modeling. *J. Phys. Chem. C* **112**, 19547–19554 (2008).
49. Cantín, Á. *et al.* Synthesis and Characterization of the All-Silica Pure Polymorph C and an Enriched Polymorph B Intergrowth of Zeolite Beta. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 8013–8015 (2006).
50. Corma, A., Navarro, M. T., Rey, F., Rius, J. & Valencia, S. Pure Polymorph C of Zeolite Beta Synthesized by Using Framework Isomorphous Substitution as a Structure-Directing Mechanism. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2277–2280 (2001).
51. Zhang, G. *et al.* Single isomerization selectivity of glucose in methanol over Sn-BEC zeolite of homogenous Sn distribution. *Microporous Mesoporous Mater.* **247**, 158–165 (2017).
52. Rodríguez-Fernández, A., Llopis, F. J., Martínez, C., Moliner, M. & Corma, A. Increasing the stability of the Ge-containing extra-large pore ITQ-33 zeolite by post-synthetic acid treatments. *Microporous Mesoporous Mater.* **267**, 35–42 (2018).
53. Sastre, G. *et al.* Preferential Location of Ge Atoms in Polymorph C of Beta Zeolite (ITQ-17) and Their Structure-Directing Effect: A Computational, XRD, and NMR Spectroscopic Study. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 4722–4726 (2002).

54. Moliner, M., Román-Leshkov, Y. & Davis, M. E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107**, 6164–6168 (2010).
55. Zheng, A., Liu, S.-B. & Deng, F. <sup>31</sup>P NMR Chemical Shifts of Phosphorus Probes as Reliable and Practical Acidity Scales for Solid and Liquid Catalysts. *Chem. Rev.* **117**, 12475–12531 (2017).



## Capítulo 7.

# Conclusiones generales y perspectivas

En esta tesis se ha realizado una optimización racional de las propiedades físico-químicas de diversos materiales microporosos mediante diferentes técnicas sintéticas y post-sintéticas, desde su escala micrométrica hasta su escala atómica, hecho que tiene un efecto directo en su aplicabilidad como catalizadores heterogéneos en diversos procesos catalíticos o como materiales conductores. Al final de cada capítulo de resultados se ha introducido de manera detallada las conclusiones obtenidas en cada uno de ellos. No obstante, a continuación, se enumeran las conclusiones más relevantes de la presente tesis doctoral de una forma más general.

### **1. Efecto de confinamiento en zeolitas: Tamaño de cristal, estructura cristalina y cavidad (Capítulo 4)**

- Se ha estudiado la influencia de las estructuras de las zeolitas de diferente topología (BEA, poro grande; MFI, poro medio; CHA poro pequeño) y el efecto de los tamaños de cristal en la conversión de CO<sub>2</sub> sobre catalizadores multifuncionales en tipo tándem con K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
- La adición de una zeolita en un segundo lecho, aguas abajo del catalizador de Fischer Tropsch (FT), K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, no modifica la conversión de CO<sub>2</sub> ni la selectividad global a CO e hidrocarburos, pero sí altera la distribución de los hidrocarburos obtenidos. Las zeolitas CHA y BEA convierten las  $\alpha$ -olefinas lineales en productos más

ligeros, reduciendo la fracción  $C_5^+$  y aumentando las selectividades a  $C_1$ - $C_4$ . En condiciones de estado estacionario, la relación olefina/parafina es comparable a la obtenida con el catalizador FT en solitario, pero con mayores rendimientos a etileno, propileno y butenos. Por otro lado, la zeolita MFI aumenta el rendimiento hacia los hidrocarburos  $C_5^+$ , convirtiendo los productos de FT en productos aromáticos, con elevada selectividad a la fracción BTX.

- Estas estructuras en su escala nanocrystalina permiten obtener mayores rendimientos a olefinas y, además, en el caso de la zeolita MFI nanocrystalina, mantiene la selectividad global a productos aromáticos dentro de la fracción de hidrocarburos a valores comparables a la obtenida con las zeolitas MFI micrométricas comerciales. Todas estas optimizaciones en los catalizadores multifuncionales empleados potencian la producción de productos químicos valiosos para la industria petroquímica en la reacción de conversión de  $CO_2$ .
- También se ha estudiado el efecto de diferentes estructuras cristalinas de poro pequeño con cavidades bien definidas para la reacción de metanol a olefinas (MTO), habiéndose caracterizado todas ellas para conocer sus propiedades físico-químicas.
- Los resultados revelan que la disminución del tamaño de cristal en los catalizadores con la misma estructura y composición química aumenta el tiempo de vida sin afectar a la selectividad. Cuando se comparan estructuras con diferente composición química la distribución de productos permanece inalterada para la estructura AEI, pero no para la estructura CHA.
- Se ha comparado la distribución de productos obtenida experimentalmente con un parámetro teórico que depende de la arquitectura del material microporoso ( $E_{int(7/5)}$ ), obteniéndose una buena correlación de este parámetro con la distribución de productos obtenida para los distintos materiales sintetizados,



especialmente cuando las cavidades de las zeolitas de poro pequeño tienen un tamaño comprendido entre 7.2 y 9 Å.

## **2. Control de centros metálicos en posiciones extra-red en zeolitas: centros aislados frente a nanopartículas (Capítulo 5)**

- Se ha evaluado la estabilidad de distintas especies de Pt en la zeolita CHA tras la reacción de oxidación de CO y tras procesos de envejecimiento severos a altas temperaturas, durante los cuales los catalizadores comerciales de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sufren problemas de sinterización.
- Se observó que la creación de nanopartículas de Pt encapsuladas en las cavidades de la zeolita CHA mediante un tratamiento de reducción con H<sub>2</sub> permite obtener catalizadores activos y estables a la sinterización para la reacción de oxidación de CO, incluso cuando se someten a tratamientos de envejecimiento a alta temperatura. Además, el catalizador reducido con H<sub>2</sub> es más activo en comparación con el catalizador de referencia de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de un solo paso de envejecimiento, hecho que muestra importantes implicaciones desde un punto de vista aplicado.
- También se estabilizan nanopartículas de germanio en distintas matrices híbridas de zeolita para evaluar sus propiedades como materiales conductores.
- Se han sintetizado diferentes germanosilicatos (IWW e ITT) con diversa densidad estructural y altos contenidos de Ge, que se han sometido a distintos tratamientos post-sintéticos a diferentes temperaturas (580 y 700°C) y atmósferas controladas (N<sub>2</sub> y 1-buteno).
- La naturaleza, el tamaño, la dispersión y la estabilidad de las nanopartículas metálicas de Ge en la estructura final está afectada por el tratamiento térmico post-sintético, la topología de los poros de la zeolita de origen y la relación molar inicial Si/Ge. Las muestras tratadas con la olefina ligera a elevada temperatura (700°C), tienen

una distribución dual de partículas metálicas pequeñas en el soporte junto con partículas metálicas más grandes y, en particular, las muestras con la estructura IWW estudiadas presentan una carcasa de especies carbonosas alrededor de las partículas más grandes de germanio generadas, lo que permite proteger esas partículas metálicas de germanio frente a la oxidación y sinterización.

- La conductividad de las zeolitas IWW e ITT tratadas con 1-buteno a 700°C es comparable a la del grafeno. En concreto la estructura IWW, y en particular el material de relación molar Si/Ge=4, mantiene una excelente conductividad pese a presentar la mitad de Ge en comparación a la IWW sintetizada con una relación de Si/Ge=2. Además, se ha estudiado su estabilidad frente al tiempo tras medir su conductividad después de 6 meses de exposición ambiental, manteniendo prácticamente inalterados los valores de conductividad iniciales.
- El tratamiento post-sintético de los precursores de zeolitas basadas en Ge abre una interesante vía de investigación para diseñar compuestos híbridos eficientes basados en Ge, que podrían tener importantes implicaciones, por ejemplo, en la preparación de electrodos para baterías de iones de litio.

### **3. Control de centros metálicos aislados en la red zeolítica: implicaciones de la sustitución isomórfica de átomos de Ge (Capítulo 6)**

- Se ha estudiado la sustitución isomórfica de germanio por diferentes átomos (Si y Sn) en distintas estructuras zeolíticas (ITT y BEC), aprovechando la labilidad del Ge.
- Por un lado, se ha llevado a cabo la estabilización hidrotérmica de la zeolita ITQ-33 (ITT) por sustitución isomórfica del átomo de Ge por el átomo de Si en fase líquida, modificando las condiciones del tratamiento post-sintético (temperatura y concentración de ácido). Se ha encontrado un óptimo que permite reducir el elevado

contenido de germanio a la que está limitada la síntesis de la estructura ITT (desde Si/Ge  $\approx 2$  a  $\approx 7.5$ ), manteniendo una cantidad considerable de aluminio en red ((Si+Ge)/Al  $\approx 20$ ).

- La reacción de craqueo catalítico de gasoil vacío muestra que la zeolita ITQ-33 tratada es capaz de soportar varios ciclos de regeneración manteniendo la actividad catalítica inicial, mientras que la zeolita de partida no soporta la etapa de regeneración, demostrando la mejorada estabilidad hidrotérmica obtenida. En cuanto a la selectividad a productos, cuando los catalizadores se comparan a niveles de conversión similares, las dos zeolitas ITQ-33 son más selectivas a diésel que la zeolita USY, y la ITQ-33-3T produce más propileno que la USY de referencia o la ITQ-33-0T sin modificar, a relaciones similares propileno/propano, y mayor proporción de olefinas en la fracción de C<sub>4</sub>.
- Adicionalmente, se ha evaluado un tratamiento post-sintético de sustitución isomórfica de Ge por Si utilizando SiCl<sub>4</sub> en fase gas. Con este tratamiento se logra eliminar prácticamente por completo el Ge de la zeolita, destacando la elevada estabilidad adquirida incluso en condiciones desfavorables de humedad. No obstante, gran parte de los átomos de Al se han extraído de las posiciones cristalográficas tras el tratamiento, y esta reducción de centros ácidos podría tener implicaciones directas en su actividad catalítica. Este proceso de intercambio selectivo de átomos abre una vía muy interesante para incorporar otros heteroátomos en posiciones cristalográficas específicas.
- Por otro lado, se ha llevado a cabo la sustitución isomórfica de Ge por Sn en una zeolita con estructura BEC con cantidades controladas de Ge (Si/Ge = 155), en las que se propone el uso de Ge como átomo de sacrificio para dirigir la incorporación selectiva de Sn en esas posiciones.
- El material resultante, Sn-BEC, se ha caracterizado de manera exhaustiva mediante RMN de sólidos de <sup>31</sup>P tras adsorber TMPO y

espectroscopía de IR tras adsorber  $\text{CD}_3\text{CN}$  para conocer la posición de las especies de Sn y cuantificar los sitios de Sn abiertos y cerrados en las zeolitas. Estos resultados revelan una ubicación preferente en el sitio  $\text{T}_1$  y la formación preferencial de sitios de Sn abiertos tras el anclaje de Sn en las zeolitas BEC desgermanizadas.

- Los centros de Sn en red generados preferentemente en los DA4 mediante este tratamiento son activos para la reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO) entre el 2-butanol y la ciclohexanona, y presentan mayor velocidad inicial de reacción por centro de Sn abierto en comparación con la zeolita Sn-beta(F) convencional para concentraciones bajas de ciclohexanona.
- Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de las técnicas post-sintéticas que utilizan heteroátomos de sacrificio para posicionar selectivamente los sitios activos catalíticos en T específicos dentro de una estructura de zeolita dada.
- Además, este método desarrollado en la presente tesis doctoral permite controlar la ubicación de los sitios activos en zeolitas con precisión atómica pudiéndose ampliar a otras estructuras con unidades secundarias de construcción de ocupación preferente por germanio y por otros heteroátomos de distinta naturaleza.

# General conclusions and perspectives

In this thesis, a rational optimization of the physical-chemical properties of various microporous materials has been carried out using different synthetic and post-synthetic techniques. Thus, several modifications were done at the micrometric, nanometric, and atomic scales of the structures. Such modifications impacted the applicability of the optimized materials as heterogeneous catalysts and conductive materials. Although the detailed conclusions are enclosed in each chapter of the discussed topics, the most relevant ones are shown here below:

## **1. Confinement effect in zeolites: Crystal size, crystal structure and cavity (Chapter 4)**

- The influence of the structure of different zeolites having different topologies (BEA, large pore; MFI, medium pore; CHA small pore) and the effect of their crystal size have been studied on the CO<sub>2</sub> conversion employing them in multifunctional tandem catalysts together with K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
- The addition of a zeolite in a second bed, downstream to the Fischer Tropsch (FT) catalyst, K/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, does not modify the conversion of CO<sub>2</sub> or the overall selectivity to CO and hydrocarbons, but it does alter the distribution of the hydrocarbons obtained. CHA and BEA zeolites convert linear  $\alpha$ -olefins into lighter products, reducing the C<sub>5</sub><sup>+</sup> fraction and increasing the selectivity to C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Under steady state conditions, the olefin/paraffin ratio is comparable to the one

obtained with the FT catalyst alone, but with higher yields of ethylene, propylene and butenes. On the other hand, the MFI zeolite increases the yield towards  $C_5^+$  hydrocarbons, converting the FT products into aromatic products, mainly within the BTX fraction.

- These structures in their nanocrystalline scale allow obtaining higher olefin yields and, in addition, in the case of the nanocrystalline MFI zeolite, it maintains the global selectivity towards aromatic products within the hydrocarbon fraction in levels comparable to those obtained with commercial micrometric MFI zeolites. All these optimizations in the multifunctional catalysts employed enhance the production of valuable chemicals for the petrochemical industry in the  $CO_2$  conversion reaction.
- The effect of different small-pore crystalline structures with well-defined cavities for the reaction of methanol to olefins (MTO) has also been studied, all of them having been characterized to determine their physical-chemical properties.
- The results reveal that decreasing the crystal size in catalysts without changing the structure and/or the chemical composition increases the lifetime. Additionally, the selectivity is not affected when the crystal size is modified. When structures with different chemical composition are compared, the product distribution remains unchanged for the AEI structure but not for the CHA structure.
- The products' distribution obtained experimentally has been evaluated with a theoretical parameter that depends on the architecture of the microporous material ( $E_{int(7/5)}$ ), and a good correlation has been obtained between this parameter and the product distribution obtained for the different materials synthesized. It shows especially good results when the cavities of small-pore zeolites are in the range of 7.2 to 9 Å.

## **2. Control of metallic centres in extra-zeolite lattice positions: isolated centres versus nanoparticles (Chapter 5)**

- The stability of different Pt species in the CHA zeolite has been evaluated for the CO oxidation reaction and after severe aging processes at high temperatures, conditions under which the commercial Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts suffer from sintering problems.
- It was observed that the creation of encapsulated Pt nanoparticles within the cavities of the CHA zeolite through a reduction treatment with H<sub>2</sub> allows obtaining active catalysts for the CO oxidation reaction, stable to sintering even when exposed to aging treatments at high temperature. Furthermore, the H<sub>2</sub>-reduced catalyst is more active compared to the reference Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst after a single aging step, a fact that shows important implications from an applied point of view.
- Germanium nanoparticles are also stabilized in different hybrid zeolite matrices to evaluate their properties as conductive materials.
- Different germanosilicates (IWW and ITT) have been synthesized with different structural densities and high Ge contents, which have been subjected to different post-synthetic treatments at different temperatures (580 and 700°C) and controlled atmospheres (N<sub>2</sub> and 1-butene).
- The nature, size, dispersion and stability of the metallic Ge nanoparticles in the final structure is affected by the post-synthetic heat treatment, the pore topology of the parent zeolite and the initial Si/Ge molar ratio. The samples treated with the light olefin at high temperature (700°C) have a dual distribution of small metallic particles in the support along with larger metallic ones. The samples with the IWW structure studied present a shell of carbonaceous species around the largest germanium particles generated, which allows these metallic germanium particles to be protected against oxidation and sintering.

- The conductivity of IWW and ITT zeolites treated with 1-butene at 700°C is comparable to that of graphene. Specifically, the IWW structure with a molar ratio Si/Ge=4 maintains an excellent conductivity despite having half the amount of Ge compared to the IWW synthesized with a ratio of Si/Ge=2. Furthermore, its stability over time has been studied after measuring its conductivity after 6 months of exposure to ambient conditions, obtaining conductivity comparable to the initial ones presented by the fresh samples.
- The post-synthetic treatment of Ge-based zeolite precursors opens an interesting avenue of research to design efficient Ge-based hybrid compounds, which could have important implications, for example, in the preparation of electrodes for lithium-ion batteries.

### **3. Control of isolated metal centres in the zeolitic network: implications of isomorphic substitution of Ge atoms (Chapter 6)**

- Taking advantage of the lability of Ge, the isomorphic substitution of different atoms (Si and Sn) in different zeolitic structures (ITT and BEC) has been studied.
- On the one hand, by modifying the conditions of the post-synthetic treatment (temperature and acid concentration), the hydrothermal stabilization of the ITQ-33 zeolite (ITT) has been carried out by isomorphic substitution of the Ge atom with the Si atom in the liquid phase. An optimum has been found that allows reducing the high germanium content to which the synthesis of the ITT structure is limited (from Si/Ge  $\approx$  2 to  $\approx$  7.5) still preserving a considerable amount of aluminium ((Si+Ge)/Al  $\approx$  20) in network.
- The VGO catalytic cracking reaction shows that the treated ITQ-33 zeolite is capable of supporting several reaction-regeneration cycles maintaining the initial catalytic activity unlike the starting zeolite, which does not resist the regeneration step. This demonstrates the improved hydrothermal stability obtained. Regarding the product



selectivity, when the catalysts are compared at similar conversion levels, the two ITQ-33 zeolites are more selective to diesel than zeolite USY, and ITQ-33-3T produces more propylene than the reference USY or the non-modified ITQ-33-0T at comparable propylene/propane ratios and more olefins in the C<sub>4</sub> fraction.

- Additionally, a post-synthetic treatment of isomorphous substitution of Ge with Si using SiCl<sub>4</sub> in the gas phase has been evaluated. With this treatment, Ge is practically completely eliminated from the zeolite, leading to high structural stability even under unfavourable humidity conditions. However, a large part of the Al atoms have been extracted from the crystallographic positions during the treatment, and this acid sites reduction may have direct implications on its catalytic activity. This process of selective atom exchange opens a very interesting path to incorporate other heteroatoms in specific crystallographic positions.
- On the other hand, the isomorphous substitution of Ge for Sn has been carried out in a zeolite with a BEC structure and controlled amounts of Ge (Si/Ge = 155), in which the use of Ge as a sacrificial atom is proposed for directing the selective incorporation of Sn at those positions.
- The resulting material (Sn-BEC) has been exhaustively characterized by NMR of <sup>31</sup>P solids after TMPO adsorption and by IR spectroscopy combined with CD<sub>3</sub>CN adsorption in order to understand the positioning of the Sn species and to quantify the open and closed Sn sites in the zeolite. These results reveal a preferential localization at the T<sub>1</sub> site and the preferential formation of open Sn sites upon Sn anchoring in the degermanized BEC zeolites.
- The Sn sites generated preferentially in the D4R by means of this post-synthesis treatment are active for the Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO) reaction between 2-butanol and cyclohexanone, and present a higher initial reaction rate per open Sn

sites as compared to the conventional Sn-beta(F) at low cyclohexanone concentrations.

- These results highlight the importance of post-synthetic techniques using sacrificial heteroatoms to selectively locate specific T-catalytic active sites within a given zeolite structure.
- Furthermore, this method developed in this doctoral thesis allows controlling the location of the active sites in zeolites with atomic precision and can be extended to other structures with secondary construction units with preferential occupation by germanium and other heteroatoms of different nature.

# Anexo I. Índice de figuras

Figura 1.1. Estructuras zeolíticas y subestructuras presentes en la red cristalina .....	2
Figura 1.2. Etapas del proceso de cristalización para una zeolita .....	4
Figura 1.3. Representación esquemática del mecanismo propuesto por Burkett y Davis para la síntesis de la zeolita ZSM-5 (MFI).....	5
Figura 1.4. Tamaño de poro de las zeolitas, donde los átomos marcados en rojo representan los átomos T y en amarillo los átomos de O .....	7
Figura 1.5. Dimensionalidad y disposición de los canales en las zeolitas .....	7
Figura 1.6. Cavidad de la estructura CHA.....	9
Figura 1.7. Proceso de transformación interzeolítica .....	10
Figura 1.8. Estabilización del F <sup>-</sup> en la SBU tipo DA4 .....	11
Figura 1.9. Transferencia precisa de la forma y tamaño de algunos ADEOs a las cavidades de distintas zeolitas de poro pequeño .....	13
Figura 1.10. Coordinación del aluminio en la red estructural de una zeolita .....	14
Figura 1.11. Formación de pares de Al en CHA al combinar de manera adecuada TMAda <sup>+</sup> y Na <sup>+</sup> <sup>61</sup> .....	15
Figura 1.12. Posibles contribuciones de especies metálicas soportadas en un material sólido: Átomo aislado (a) clúster (b) nanopartícula (c) y aleación de nanopartícula metálica con átomos aislados (d).....	19
Figura 1.13. Transformación reversible de sitios metálicos aislados a clústeres dentro de las cavidades de la zeolita CHA con relaciones Si/Al intermedias. ....	20
Figura 1.14. Estructura del doble anillo de 4 (DA4) .....	21
Figura 1.15. Estructura IWR resaltando la capa interzeolítica donde predominan las SBU ricas en Ge (como por ejemplos DA4s).....	23

Figura 1.16 Mecanismo ADOR para transformar germanosilicatos en otras estructuras zeolíticas ricas en siliceo <sup>102</sup> .....	24
Figura 1.17. Sustitución isomórfica de los átomos de Ge por átomos de Al en la estructura BEC <sup>104</sup> .....	25
Figura 3.1. Moléculas orgánicas utilizadas como ADEOs para la síntesis de los materiales microporosos presentes en la tesis doctoral .....	49
Figura 3.2. Moléculas orgánicas comerciales utilizadas como ADEOs para la síntesis de algunos materiales microporosos presentes en la tesis doctoral .....	50
Figura 3.3. Rampa de reducción previa al proceso de calcinación utilizada para la eliminación de ADEOs fosforados .....	75
Figura 3.4. Esquema del tratamiento post-sintético seguido para incorporar Si en fase vapor en el germanosilicato ITQ-33 .....	80
Figura 3.5. Desplazamiento del núcleo <sup>29</sup> Si en el espectro de RMN de sólidos .....	94
Figura 3.6. Esquema del sistema de reacción para el proceso de craqueo catalítico .....	101
Figura 4.1. Patrones de DRX del catalizador basado en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopado con K antes de reacción (K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _Fresco), activado con H <sub>2</sub> (K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _Reducido) y después de reacción (K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _Después de reacción).....	115
Figura 4.2. Imágenes FESEM (a y b) y análisis EDX (c, d y e) del catalizador K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _Fresco.....	116
Figura 4.3. Patrones de DRX de las zeolitas tipo CHA, MFI y BEA de referencia (s.c. significa “sin calcinar”).....	117
Figura 4.4. Imágenes FESEM de las zeolitas tipo CHA, MFI y BEA de referencia .....	118
Figura 4.5. Espectros de RMN de sólidos de <sup>27</sup> Al de las zeolitas de referencia tipo CHA, MFI y BEA .....	119
Figura 4.6. Espectros FT-IR de las zeolitas de referencia tipo MFI y BEA, medidas tras adsorción de piridina y posterior desorción a 250°C .....	120
Figura 4.7. Espectro de NH <sub>3</sub> -TPD de la zeolita CHA(10) .....	121

Figura 4.8. Patrones de DRX de las zeolitas nanocristalinas sintetizadas junto a las zeolitas de referencia descritas previamente (s.c. significa “sin calcinar”) .....	122
Figura 4.9. Imágenes FESEM de las zeolitas sintetizadas .....	124
Figura 4.10. Espectros de RMN de sólidos de <sup>27</sup> Al de las zeolitas sintetizadas, tanto nanométricas como de referencia.....	126
Figura 4.11. Espectros de FT-IR de las zeolitas ácidas BEA(10), n-BEA(10), MFI(10), MFI(30) and n-MFI(30) medidas tras la adsorción de piridina y posterior desorción a 250°C.....	127
Figura 4.12. Desorción a temperatura programada de amoníaco (NH <sub>3</sub> -TPD) para las muestras CHA(10) y n-CHA(10).....	129
Figura 4.13. (a) Conversión de CO <sub>2</sub> y (b) selectividad general a CO (símbolos abiertos) e hidrocarburos (símbolos sólidos) frente al tiempo de reacción (TOS). Reacciones catalizadas por K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y la combinación de K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con BEA(10), MFI(10) y CHA(10). Condiciones de reacción: 0.5 g K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 0.5 g zeolita (si se requiere), T = 320 °C, P = 25 bar, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 6 mol mol <sup>-1</sup> , caudal total = 142 mL min <sup>-1</sup> (100 H <sub>2</sub> /8 N <sub>2</sub> /34 CO <sub>2</sub> ), WHSV = 7 h <sup>-1</sup> (referido a Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) .....	130
Figura 4.14. Distribución de productos en la fracción de hidrocarburos obtenida con K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y con la combinación de K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con BEA(10), MFI(10) y CHA(10). Condiciones de reacción: 0.5 g K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 0.5 g zeolita (si se requiere), T = 320 °C, P = 25 bar, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 6 mol mol <sup>-1</sup> , caudal total =142 mL min <sup>-1</sup> (100 H <sub>2</sub> /8 N <sub>2</sub> /34 CO <sub>2</sub> ), WHSV = 7 h <sup>-1</sup> (referido a Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).....	131
Figura 4.15. Evolución de las selectividades C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> con TOS obtenidos con K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (a), con la combinación de K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con BEA(10) (b) K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con CHA(10) (c) y K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con MFI(10) (d). Condiciones de reacción: 0.5 g K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 0.5 g zeolita (si se requiere), T = 320 °C, P = 25 bar, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 6 mol/mol, caudal total = 142 mL/min (100 H <sub>2</sub> /8 N <sub>2</sub> /34 CO <sub>2</sub> ), WHSV = 7 h <sup>-1</sup> (referido a Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) .....	133
Figura 4.16. (a) Conversión de CO <sub>2</sub> y (b) selectividad general a productos, como CO (símbolos abiertos) e hidrocarburos (símbolos sólidos) frente al tiempo de reacción (TOS). Reacciones catalizadas por K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y combinación	

de  $K/Fe_3O_4$  con MFI(10), MFI(30) y n-MFI(30). Condiciones de reacción: 0.5 g  $K/Fe_3O_4$ , 0.5 g zeolita (si se requiere),  $T=320^\circ C$ ,  $P=25$  bar,  $H_2/CO_2 = 6$  mol/mol, flujo total = 142 mL/min (100  $H_2/8 N_2 / 34 CO_2$ ),  $WHSV=7 h^{-1}$  (referido a  $Fe_3O_4$ ) ..... 137

Figura 4.17. Distribución general de productos dentro de la fracción de hidrocarburos (a) y relaciones olefina/parafina en  $C_2-C_4$  (b) obtenidos con  $K/Fe_3O_4$  y la combinación de  $K/Fe_3O_4$  con MFI(10), MFI(30) y n-MFI(30). Condiciones de reacción: 0.5 g  $K/Fe_3O_4$ , 0.5 g zeolita (si se requiere),  $T = 320^\circ C$ ,  $P = 25$  bar,  $H_2/CO_2 = 6$  mol mol $^{-1}$ , caudal total = 142 mL min $^{-1}$  (100  $H_2 / 8 N_2/34 CO_2$ ),  $WHSV = 7 h^{-1}$  (referido a  $Fe_3O_4$ )..... 138

Figura 4.18. Evolución de las selectividades en  $C_1-C_4$  con TOS utilizando como catalizadores bifuncionales de  $K/Fe_3O_4$  con MFI(10) (a)  $K/Fe_3O_4$  con MFI(30) (b) y  $K/Fe_3O_4$  con n-MFI(30) (c). Condiciones de reacción: 0.5 g  $K/Fe_3O_4$ , 0.5 g zeolita (si se requiere),  $T = 320^\circ C$ ,  $P = 25$  bar,  $H_2/CO_2 = 6$  mol mol $^{-1}$ , caudal total = 142 mL min $^{-1}$  (100  $H_2/8 N_2/34 CO_2$ ),  $WHSV = 7 h^{-1}$  (referido a  $Fe_3O_4$ ) ..... 139

Figura 4.19. (a) Conversión de  $CO_2$  y (b) selectividad general de productos, como CO (símbolos abiertos) e hidrocarburos (símbolos sólidos) frente al tiempo de reacción (TOS). Reacciones catalizadas por  $K/Fe_3O_4$  y combinación de  $K/Fe_3O_4$  con BEA(10), y n-BEA(10). Condiciones de reacción: 0.5 g  $K/Fe_3O_4$ , 0.5 g zeolita (si se requiere),  $T=320^\circ C$ ,  $P=25$  bar,  $H_2/CO_2 = 6$  mol/mol, flujo total = 142 mL/min (100  $H_2/8 N_2/34 CO_2$ ),  $WHSV=7 h^{-1}$  (referido a  $Fe_3O_4$ ) 141

Figura 4.20. (a) Conversión de  $CO_2$  y (b) selectividad general a productos, como CO (símbolos abiertos) e hidrocarburos (símbolos sólidos) frente al tiempo de reacción (TOS). Reacciones catalizadas por  $K/Fe_3O_4$  y combinación de  $K/Fe_3O_4$  con CHA(10), y n-CHA(10). Condiciones de reacción: 0.5 g  $K/Fe_3O_4$ , 0.5 g zeolita (si se requiere),  $T=320^\circ C$ ,  $P=25$  bar,  $H_2/CO_2 = 6$  mol/mol, flujo total = 142 mL/min (100  $H_2/8 N_2/34 CO_2$ ),  $WHSV=7 h^{-1}$  (referido a  $Fe_3O_4$ ) 142

Figura 4.21. Distribución global del producto dentro de la fracción de hidrocarburos obtenida con catalizador  $K/Fe_3O_4$  y la combinación de  $K/Fe_3O_4$  con BEA(10) y n-BEA(10). Condiciones de reacción: 0.5 g  $K/Fe_3O_4$ , 0.5 g

zeolita, T = 320 °C, P = 25 bar, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 6 mol mol <sup>-1</sup> , caudal total = 142 mL min <sup>-1</sup> (100 H <sub>2</sub> /8 N <sub>2</sub> /34 CO <sub>2</sub> ), WHSV = 7 h <sup>-1</sup> (referido a Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).....	143
Figura 4.22. Evolución de las selectividades C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> con TOS utilizando catalizadores bifuncionales de K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en combinación con BEA(10) (a), n-BEA(10) (b). Condiciones de reacción: 0.5 g K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 0.5 g zeolita, T = 320 °C, P = 25 bar, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 6 mol mol <sup>-1</sup> , caudal total = 142 mL min <sup>-1</sup> (100 H <sub>2</sub> /8 N <sub>2</sub> /34 CO <sub>2</sub> ), WHSV = 7 h <sup>-1</sup> (referido a Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) .....	144
Figura 4.23. Distribución de productos dentro de la fracción de hidrocarburos obtenida con el catalizador K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y la combinación de K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con CHA(10) y n-CHA(10). Condiciones de reacción: 0.5 g K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 0.5 g zeolita, T = 320 °C, P = 25 bar, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 6 mol mol <sup>-1</sup> , caudal total = 142 mL min <sup>-1</sup> (100 H <sub>2</sub> /8 N <sub>2</sub> /34 CO <sub>2</sub> ), WHSV = 7 h <sup>-1</sup> (referido a Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) .....	145
Figura 4.24. Evolución de las selectividades C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> con TOS utilizando catalizadores bifuncionales de K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en combinación con CHA(10) (a), n-CHA(10) (b). Condiciones de reacción: 0.5 g K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 0.5 g zeolita, T = 320 °C, P = 25 bar, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 6 mol mol <sup>-1</sup> , caudal total = 142 mL min <sup>-1</sup> (100 H <sub>2</sub> /8 N <sub>2</sub> /34 CO <sub>2</sub> ), WHSV = 7 h <sup>-1</sup> (referido a Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) .....	146
Figura 4.25. Estructuras de los materiales microporosos de poro pequeño seleccionados. El tamaño de las cavidades se muestra en el interior de las mismas.....	153
Figura 4.26. Patrones de DRX de las diferentes zeolitas y zeotipos de poro pequeño sintetizados .....	155
Figura 4.27. Imágenes FESEM de los diferentes materiales sintetizados ..	156
Figura 4.28. Espectros de RMN de sólidos de <sup>27</sup> Al de los materiales silicoaluminato sintetizados .....	159
Figura 4.29. Espectros de RMN de sólidos de <sup>29</sup> Si de los SAPOs sintetizados .....	160
Figura 4.30. Tiempo de vida de los diferentes materiales en la reacción MTO. Condiciones de reacción: WHSV=0.8 h <sup>-1</sup> , w <sub>cat</sub> = 50 mg. <sup>[a]</sup> 350°C. <sup>[b]</sup> 400°C. X=95%.....	162
Figura 4.31. Relación de olefinas C <sub>3</sub> <sup>=</sup> /C <sub>2</sub> <sup>=</sup> (a) y (C <sub>4</sub> <sup>=</sup> +C <sub>3</sub> <sup>=</sup> )/C <sub>2</sub> <sup>=</sup> (b) obtenidas para la reacción MTO con los diferentes materiales sintetizados en su forma	

zeolita o SAPO. Condiciones de reacción: WHSV=0.8 h <sup>-1</sup> , w <sub>cat</sub> = 50 mg. T= 350°C .....	163
Figura 4.32. Representación de la relación experimental C <sub>3</sub> <sup>=</sup> /C <sub>2</sub> <sup>=</sup> (a) y (C <sub>3</sub> <sup>=</sup> + C <sub>4</sub> <sup>=</sup> )/C <sub>2</sub> <sup>=</sup> (b) frente al parámetro teórico E <sub>int(7/5)</sub> . Condiciones de reacción: WHSV=0.8 h <sup>-1</sup> , 50 mg.....	165
Figura 4.33. Relaciones entre las proporciones experimentales C <sub>3</sub> <sup>=</sup> /C <sub>2</sub> <sup>=</sup> (azul) y (C <sub>4</sub> <sup>=</sup> +C <sub>3</sub> <sup>=</sup> )/C <sub>2</sub> <sup>=</sup> (naranja) de la ref. <sup>45</sup> y el parámetro E <sub>int(7/5)</sub> . Las cruces, los cuadrados y los círculos corresponden a estructuras con un diámetro de cavidad inferior a ~7,2 Å, entre ~7,2 y ~9 Å, y superior a ~9 Å, respectivamente. Condiciones de reacción: T=400°C, WHSV=1.3 h <sup>-1</sup> .....	166
Figura 5.1. Dinámica de especies metálicas soportadas en función de la coordinación del entorno (A), del cambio de tamaño de la partícula metálica (B) y de la distribución espacial de las composiciones químicas de la nanopartícula (C) <sup>22</sup> .....	178
Figura 5.2. Imágenes STEM del catalizador Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tras el tratamiento de reducción (Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3-H400</sub> ) y después de tratamientos de envejecimiento y la reacción de oxidación de CO (Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3-Envej+CO</sub> ). Tratamientos de envejecimiento: aire a 750°C durante 13 horas.....	181
Figura 5.3. Conversión de CO a diferentes temperaturas usando el catalizador Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fresco (símbolos llenos) y después de ser envejecido (símbolos vacíos). Tratamiento de envejecimiento: aire a 750°C durante 13 horas. Condiciones de reacción: 0.1 g Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mezclado con 0.2 g de CSi. Presión atmosférica, O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 6.3 mol/mol, caudal total = 130 mL/min (8.2 O <sub>2</sub> mL/min, 1.3 CO mL/min, resto N <sub>2</sub> ).....	182
Figura 5.4. Patrón de DRX de la zeolita CHA .....	184
Figura 5.5. Imágenes FESEM y STEM de la zeolita Pt/CHA oxidada a 650°C (Pt/CHA <sub>O650</sub> ) y reducida a 400°C (Pt/CHA <sub>H400</sub> ). .....	185
Figura 5.6. Conversión de CO a diferentes temperaturas usando los catalizadores Pt/CHA <sub>O650</sub> , Pt/CHA <sub>H400</sub> y Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Condiciones de reacción: 0.1 g Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mezclado con 0.2 g de CSi. Presión atmosférica, O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 6.3 mol/mol, caudal total = 130 mL/min (8.2 O <sub>2</sub> mL/min, 1.3 CO mL/min, resto N <sub>2</sub> ).....	187



Figura 5.7. Imágenes STEM después de reacción de oxidación de CO de las muestras Pt/CHA <sub>O650</sub> (A), Pt/CHA <sub>H400</sub> (B) y Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C).....	188
Figura 5.8. Conversión de CO a diferentes temperaturas usando catalizadores Pt/CHA <sub>H400</sub> y Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en su forma inicial (lleno) y después de ser envejecido (vacío). Tratamiento de envejecimiento: aire a 750°C durante 13 horas seguido de un tratamiento con H <sub>2</sub> a 400°C durante 2 h para la muestra Pt/CHA <sub>H400</sub> , y aire a 750°C durante 13 horas para Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	189
Figura 5.9. Imágenes STEM de los catalizadores Pt/CHA <sub>H400-Envej+CO</sub> (a) y Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3-Envej+CO</sub> (b) después de tratamientos de envejecimiento y la reacción de oxidación de CO. Tratamientos de envejecimiento: aire a 750°C durante 13 horas seguido de un tratamiento de H <sub>2</sub> a 400°C durante 2 horas para la muestra Pt/CHA <sub>H400</sub> , y aire a 750°C durante 13 horas para la muestra Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	190
Figura 5.10. Estructuras de las zeolitas tipo IWW (A) e ITT (B) .....	195
Figura 5.11. Patrón de DRX de la zeolita IWW-2_s.c.....	197
Figura 5.12. Imágenes FESEM de la zeolita IWW-2_s.c.....	198
Figura 5.13. Patrones de DRX de las muestras IWW-2 tratadas en N <sub>2</sub> a distintas temperaturas. ....	199
Figura 5.14. Patrones de DRX de las zeolitas IWW-2 tras ser tratadas en distintas atmósferas y temperaturas .....	201
Figura 5.15. Imágenes FESEM de la zeolita IWW-2 sin calcinar (a), tratada térmicamente con N <sub>2</sub> a 580°C (b), con 1-buteno a 580°C (c) y 700°C (d y e). ....	202
Figura 5.16. Imágenes HR-TEM de la IWW-2 tratada térmicamente con 1-buteno a 700°C.....	203
Figura 5.17. Espectros Raman de la zeolita IWW-2 tratada térmicamente con N <sub>2</sub> y 1-buteno a 700°C .....	204
Figura 5.18. Perfil de conductividad de las zeolitas IWW-2 tratadas térmicamente en atmósferas de N <sub>2</sub> y 1-buteno a 700°C .....	205
Figura 5.19. Patrones de DRX de las zeolitas ITT-2 sin tratar y tratadas térmicamente con 1-buteno a 700°C.....	207

Figura 5.20. Imágenes FESEM (a y b) y STEM (c y d) de la zeolita ITT-2 tratada térmicamente con 1-buteno a 700°C.....	208
Figura 5.21. Espectros Raman de la zeolita IWW-2 tratada térmicamente con N <sub>2</sub> y 1-buteno a 700°C y de la zeolita ITT-2 tratada térmicamente con 1-buteno a 700°C.....	209
Figura 5.22. Patrón de DRX de la zeolita IWW-4 tratada térmicamente con 1-buteno a 700°C.....	210
Figura 5.23. Imágenes FESEM de la muestra IWW-4 sin tratar (a) y tratada térmicamente con 1-buteno a 700°C (b), e imágenes HR-TEM de la zeolita IWW-4 tratada térmicamente con 1-buteno a 700°C (c, d y e) .....	211
Figura 5.24. Espectros Raman de la zeolita IWW-2 tratada térmicamente con N <sub>2</sub> y 1-buteno a 700°C y de las zeolitas ITT-2 e IWW-4 tratadas térmicamente con 1-buteno a 700°C.....	212
Figura 5.25. Patrones de DRX de la Silicalita-1 sin Ge antes y después del tratamiento con 1-buteno a 700°C .....	213
Figura 5.26. Imágenes FESEM de la zeolita MFI antes y después del tratamiento térmico con 1-buteno a 700°C.....	213
Figura 5.27. Espectros Raman de la zeolita IWW-2 tratada térmicamente con N <sub>2</sub> y 1-buteno a 700°C y de las zeolitas ITT-2, IWW-4 y MFI-∞ tratadas térmicamente con 1-buteno a 700°C.....	214
Figura 5.28. Perfil de conductividad de las zeolitas tratadas con 1-buteno a 700°C .....	216
Figura 6.1. Estructura ITT .....	229
Figura 6.2. Unidades de construcción tipo DA4 (arriba) y MEL (abajo) .....	230
Figura 6.3. Estructura ITT. Dobles anillos de 4 (azul) y anillos de 3 miembros (verde) .....	231
Figura 6.4. Patrón de DRX de la zeolita ITQ-33 .....	231
Figura 6.5. Imágenes FESEM de la zeolita ITQ-33 .....	232
Figura 6.6. Patrón de DRX de la ITQ-33 calcinada y expuesta en condiciones ambientales 7 días.....	233
Figura 6.7. Isotherma de adsorción de N <sub>2</sub> de las ITQ-33 calcinadas y expuestas a atmósferas inerte o condiciones ambientales tras 7 días .....	234

Figura 6.8. Patrones de difracción de RX de la zeolita ITQ-33 sin calcinar y tras ser tratada con HCl 1 M en EtOH a 175°C .....	236
Figura 6.9. Ampliación de los patrones de difracción de RX de la zeolita ITQ-33 sin calcinada y tras ser tratada con HCl 1 M en EtOH a 175°C.....	237
Figura 6.10. Patrones de DRX de las zeolitas ITQ-33 tratadas con HCl 1 M a 150°C y HCl 0.1 M a 175°C.....	238
Figura 6.11. Ampliación de los patrones de DRX de las zeolitas ITQ-33 modificadas con distintos tratamientos.....	239
Figura 6.12. Patrones de DRX de la zeolita ITQ-33 tras el tratamiento 0.1 M en etanol a 175°C .....	240
Figura 6.13. Patrones de DRX de la zeolita ITQ-33 tras el tratamiento 1 M en etanol a 150°C .....	240
Figura 6.14. Patrones de DRX de la zeolita ITQ-33 tras diferentes etapas post-sintéticas a 150°C 1 M HCl en etanol .....	242
Figura 6.15. Ampliación de los patrones de DRX de la zeolita ITQ-33 tras diferentes etapas post-sintéticas a 150°C 1 M HCl en etanol .....	243
Figura 6.16. Comparativa de los patrones de DRX de las muestras de ITQ-33 sin tratamientos ácidos y tras 3 tratamientos ácidos, antes y después de calcinar .....	244
Figura 6.17. Imágenes FESEM de la zeolita ITQ-33 original (a), tras un tratamiento ácido (b), tras dos tratamientos ácidos (c), tras tres tratamientos ácidos (d). .....	246
Figura 6.18. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> para las zeolitas ITQ-33 tratadas con una disolución 1 M HCl a 150°C.....	247
Figura 6.19. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> de las zeolitas ITQ-33 tras ser calcinadas y expuestas 7 días a condiciones ambientales .....	248
Figura 6.20. RMN de sólidos de <sup>27</sup> Al de las zeolitas ITQ-33 tras los diversos tratamientos.....	250
Figura 6.21. Conversión de la reacción de craqueo catalítico de gasoil de vacío con distintos catalizadores frente a distintas relaciones cat/oil.....	252

Figura 6.22. Ampliación de la conversión de la reacción de craqueo catalítico de gasoil de vacío con distintos catalizadores frente a distintas relaciones cat/oil .....	252
Figura 6.23. Patrones de DRX tras someter a la zeolita ITQ-33 a distintos tratamientos en fase gas .....	255
Figura 6.24. Imágenes FESEM de la zeolita ITQ-33 tras el tratamiento en fase gas con SiCl <sub>4</sub> .....	256
Figura 6.25. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> de la zeolita ITQ-33 original y tras el tratamiento en fase gas con SiCl <sub>4</sub> .....	257
Figura 6.26. Patrones de DRX de la zeolita ITQ-33 tras tratarse de acuerdo al procedimiento E (ver Tabla 6.11) y exponerse a condiciones húmedas durante distintos periodos de tiempo .....	258
Figura 6.27. Patrones de DRX de la zeolita ITQ-33 tras tratarse de acuerdo al procedimiento F (ver Tabla 6.11) y exponerse a condiciones húmedas durante distintos periodos de tiempo .....	259
Figura 6.28. Patrones de DRX de la zeolita ITQ-33 tras tratarse de acuerdo al procedimiento G (ver Tabla 6.11) y exponerse a condiciones húmedas durante distintos periodos de tiempo .....	259
Figura 6.29. Imágenes FESEM de las muestras de ITQ-33 tras los tratamientos E (1,2), F (3, 4), G (5, 6).....	260
Figura 6.30. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> de las zeolitas ITQ-33 tras ser tratadas en fase gas y expuestas a humedad controlada durante distintos tiempos.....	262
Figura 6.31. Espectro de RMN de sólidos de <sup>27</sup> Al de las zeolitas ITQ-33 tras los tratamientos F y G.....	263
Figura 6.32. Esquema de sitio cerrado (a) y sitio abierto (b) en la red de una zeolita .....	267
Figura 6.33. Estructuras de las zeolitas BEA (a) y BEC (c) y las diferentes posiciones cristalográficas T de las celdas unidades de BEA (b) y BEC (d).	269
Figura 6.34. Estructuras de los polimorfos BEA y BEC donde se observa el distinto empaquetamiento .....	270

Figura 6.35. ADEO empleado para la síntesis de la zeolita BEC púramente silíceo .....	271
Figura 6.36. Patrones de DRX de Ge-BEC con diferentes tiempos de cristalización (1-10 días) con una relación molar Si/Ge de 150 .....	272
Figura 6.37. Imágenes FESEM de los materiales Sn-BEC después de diferentes tiempos de cristalización, desde 1 (Ge-BEC_1d) hasta 10 (Ge-BEC_10d) días .....	272
Figura 6.38. Espectros de RMN de sólidos de $^{19}\text{F}$ de los materiales Ge-BEC sin calcinar tras de diferentes tiempos de cristalización. Las relaciones entre las señales medidas se incluyen entre paréntesis para todas las muestras Ge-BEC .....	274
Figura 6.39. Espectro de RMN de sólidos de $^{29}\text{Si}$ de la muestra Ge-BEC_10d sin calcinar (Ge-BEC_10d_s.c.) .....	274
Figura 6.40. Procedimiento de síntesis para introducir selectivamente Sn en los DA4s de la zeolita BEC con alta relación de sílice .....	275
Figura 6.41. Patrón de DRX de BEC tras el proceso de desgermanizado (DeGe-BEC) .....	276
Figura 6.42. Espectros de RMN de sólidos de $^{29}\text{Si}$ de las muestras Ge-BEC	277
Figura 6.43. Espectros de RMN de sólidos de $^{29}\text{Si}$ de los materiales tipo BEA y BEC.....	278
Figura 6.44. Espectro de UV-visible de las zeolitas Sn-beta(F) (arriba) y Sn-BEC (abajo) deshidratadas.....	279
Figura 6.45. Espectros de RMN de sólidos de $^{31}\text{P}$ tras tratar las muestras DeGe-BEC, Sn-BEC y Sn-beta(F) con TMPO (carga P/Sn=0.5).....	280
Figura 6.46. Estructuras de TMPO optimizadas por DFT interaccionando con sitios abiertos y cerrados en la estructura Sn-BEC. Los átomos Sn, Si, O, P, C e H se representan en azul oscuro, amarillo, rojo, morado, azul y blanco, respectivamente.....	281
Figura 6.47. Estructuras de TMPO optimizadas por DFT interaccionando con sitios abiertos y cerrados en la estructura Sn-BEA. Los átomos Sn, Si, O, P, C e H se representan en azul oscuro, amarillo, rojo, morado, azul y blanco, respectivamente.....	282

Figura 6.48. Espectros de FTIR de Sn-BEC (izquierda) y Sn-beta(F) (derecha) al incrementar la concentración de CD<sub>3</sub>CN (0.1-0.7 μmol por dosis). Se muestran las líneas de referencia punteadas para sitios abiertos de Sn (2316 cm<sup>-1</sup>), sitios de Sn cerrados (2308 cm<sup>-1</sup>), grupos silanoles (2275 cm<sup>-1</sup>), y fase gas de CD<sub>3</sub>CN (2265 cm<sup>-1</sup>)..... 284

## Anexo II. Índice de tablas

Tabla 3.1. Principales propiedades del alimento de gasoil de vacío .....	100
Tabla 4.1. Análisis químico de las zeolitas tipo CHA, MFI y BEA de referencia. .....	118
Tabla 4.2. Análisis textural de las muestras de referencia .....	119
Tabla 4.3. Propiedades ácidas (u.a.) de las zeolitas de referencia tipo BEA y MFI, medidas a partir de los espectros FT-IR tras adsorción/desorción de piridina (temperaturas de desorción = 250, 350°C) .....	121
Tabla 4.4. Análisis químico de las zeolitas sintetizadas.....	123
Tabla 4.5. Propiedades texturales de las zeolitas utilizadas en la reacción de hidrogenación de CO <sub>2</sub> .....	125
Tabla 4.6. Propiedades ácidas (u.a.) de las zeolitas tipo BEA y MFI, medidas a partir de los espectros de FT-IR tras adsorción/desorción de piridina (temperaturas de desorción 250 y 350°C) .....	128
Tabla 4.7. Distribución de productos obtenidos en condiciones de estado estacionario utilizando como catalizadores K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y la combinación de K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con las zeolitas ácidas beta, ZSM-5 y chabacita. Condiciones de reacción: 0.5 g K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 0.5 g zeolita (si se requiere), T = 320 °C, P = 25 bar, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 6 mol mol <sup>-1</sup> , caudal total = 142 mL min <sup>-1</sup> (100 H <sub>2</sub> /8 N <sub>2</sub> /34 CO <sub>2</sub> ), WHSV = 7 h <sup>-1</sup> (referido a Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) .....	133
Tabla 4.8. Selectividad media de productos aromáticos obtenida utilizando como catalizadores bifuncionales la mezcla de K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con el catalizador MFI en condiciones de estado estacionario. Condiciones de reacción: 0.5 g K/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 0.5 g zeolita, T=320°C, P=25 bar, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 6 mol/mol, flujo total = 142 mL/min (100 H <sub>2</sub> /8 N <sub>2</sub> / 34 CO <sub>2</sub> ), WHSV=7 h <sup>-1</sup> (referido a Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) .....	135
Tabla 4.9. Selectividad media a productos aromáticos dentro de la fracción de productos condensados obtenida utilizando como catalizadores	

bifuncionales la mezcla de $K/Fe_3O_4$ con los diferentes catalizadores MFI en condiciones de estado estacionario. Condiciones de reacción: 0.5 g $K/Fe_3O_4$ , 0.5 g zeolita, $T=320^\circ C$ , $P=25$ bar, $H_2/CO_2 = 6$ mol/mol, flujo total = 142 mL/min ( $100 H_2/8 N_2/ 34 CO_2$ ), $WHSV=7 h^{-1}$ (referido a $Fe_3O_4$ ).....	139
Tabla 4.10. Resumen de las diferentes zeolitas y zeotipos de poro pequeño sintetizados .....	154
Tabla 4.11. Análisis químico y tamaño de los diferentes materiales sintetizados .....	157
Tabla 4.12. Análisis textural de los diferentes materiales sintetizados .....	158
Tabla 4.13. Tiempo de vida del catalizador y selectividad a productos comparada al mismo nivel de conversión de metanol ( $X= 95\%$ ) para las diferentes zeolitas y zeotipos sintetizados. Condiciones de reacción: $WHSV=0.8 h^{-1}$ , $w_{cat} = 50$ mg. <sup>[a]</sup> $350^\circ C$ . <sup>[b]</sup> $400^\circ C$ . <sup>[c]</sup> Selectividad del producto al 75 % de conversión de metanol .....	161
Tabla 5.1. Análisis químico de la zeolita Pt/CHA .....	184
Tabla 5.2. Resumen de datos EXAFS de Pt-L3 Edge para la muestra Pt/CHA tras ser expuesta a distintas atmósferas (oxidativa o reductora).....	186
Tabla 5.3. Análisis químico y análisis elemental de la zeolita IWW-2_s.c..	197
Tabla 5.4. Análisis elemental de las zeolitas IWW-2 tras los tratamientos térmicos con $N_2$ a distinta temperatura.....	199
Tabla 5.5. Resistividad y conductividad de la zeolita IWW-2 tratada térmicamente con $N_2$ .....	200
Tabla 5.6. Análisis elemental de las zeolitas IWW-2 tratadas térmicamente con $N_2$ y 1-buteno a distintas temperaturas .....	203
Tabla 5.7. Conductividad y resistividad de las zeolitas IWW-2 tratada térmicamente en $N_2$ y 1-buteno.....	205
Tabla 5.8. Análisis elemental y químico de la zeolita IWW-2 e ITT-2.....	207
Tabla 5.9. Análisis elemental de las zeolitas IWW-2 e ITT-2 tratadas térmicamente con $N_2$ y 1-buteno a distintas temperaturas .....	209
Tabla 5.10. Análisis elemental de zeolitas tratadas con 1-buteno a $700^\circ C$	212
Tabla 5.11. Análisis elemental de las zeolitas en su forma sin tratar y tras ser tratadas térmicamente con 1-buteno a $700^\circ C$ .....	214



Tabla 5.12. Análisis elemental y conductividades de los distintos materiales preparados en este capítulo.....	215
Tabla 6.1. ICP y contenido orgánico .....	232
Tabla 6.2. Propiedades texturales de la zeolita ITQ-33 tras calcinación....	233
Tabla 6.3. Análisis químicos de las zeolitas ITQ-33 tras los diferentes tratamientos.....	239
Tabla 6.4. Análisis químico de las zeolitas ITQ-33 tras varios tratamientos ácidos.....	243
Tabla 6.5. Análisis elemental de las zeolitas ITQ-33.....	245
Tabla 6.6. Características texturales de las zeolitas ITQ-33 tratadas con una disolución 1 M HCl a 150°C .....	248
Tabla 6.7. Características texturales de las distintas zeolitas ITQ-33 tratadas con una disolución 1 M HCl a 150°C tras ser calcinadas y expuestas a condiciones ambientales durante una semana .....	249
Tabla 6.8. Selectividades para la reacción de craqueo catalítico de gasoil de vacío en la unidad MAT a 520 °C y 15 s de tiempo de reacción (TOS). Conversión del orden del 76-78 % .....	254
Tabla 6.9. Análisis químico de la zeolita ITQ-33 tratada en fase gas con SiCl <sub>4</sub> .....	256
Tabla 6.10. Propiedades texturales de la zeolita ITQ-33 original y tras el tratamiento en fase vapor.....	257
Tabla 6.11. Otros tratamientos estudiados en fase gas.....	258
Tabla 6.12. ICP de las zeolitas ITQ-33 tras los tratamientos E, F, G .....	261
Tabla 6.13. Análisis textural de las zeolitas ITQ-33 tras ser tratadas con los tratamientos F y G.....	261
Tabla 6.14. Análisis químico de las muestras Ge-BEC tras varios tiempos de cristalización .....	273
Tabla 6.15. Análisis químico de los distintos materiales sintetizados tipo Beta y BEC.....	277
Tabla 6.16. Desplazamientos químicos isotrópicos ( $\delta^{31}\text{P}$ ) y anchura de enlace optimizado (r) calculado para la interacción TMPO con diferentes sitios de Sn y grupos silanoles en BEC y BEA .....	282

Tabla 6.17. Fracción de sitios de Sn con carácter ácido de Lewis (por mol de Sn) y fracción de sitios de Sn abiertos/cerrados en Sn-BEC y Sn-beta(F), calculados a partir de los espectros de FTIR usando CD <sub>3</sub> CN como molécula sonda .....	285
Tabla 6.18. Velocidades de formación de ciclohexanol por centro de Sn abierto para la reacción de MPVO entre el 2-butanol y ciclohexanona, utilizando la zeolita Sn-BEC y Sn-Beta(F) como catalizadores. Condiciones de reacción: T=100°C. <i>Concentración de ciclohexanona 0.03 mol/L</i> .....	286

# Anexo III. Producción científica

## Artículos

1. Ferri-Vicedo, Pau; Li, Chengeng; Paris, Cecilia; Rodríguez-Fernández, Aida; Moliner, Manuel; Boronat, Mercedes; Corma, Avelino. The Limits of the Confinement Effect Associated to Cage Topology on the Control of the MTO Selectivity. *Chem. Cat. Chem.*, **13** (6), 1578-1586 (2021).
2. Serna Pedro; Rodríguez-Fernández, Aida; Yacob, Sara; Kliewer, Christine; Moliner, Manuel; Corma, Avelino. Single-Site vs. Cluster Catalysis in High Temperature Oxidations. *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **60** (29), 15954-15962 (2021).
3. García-Hurtado, Elisa; Rodríguez-Fernández, Aida; Moliner, Manuel; Martínez, Cristina. CO<sub>2</sub> hydrogenation using bifunctional catalysts based on K-promoted iron oxide and zeolite: influence of the zeolite structure and crystal size. *Cat. Sci. Tec.*, **16** (1), 5648 – 5658 (2020).
4. Rodríguez-Fernández, Aida; Di Iorio, John R.; Paris, Cecilia; Boronat, Mercedes; Corma, Avelino; Román-Leshkov, Yuriy; Moliner, Manuel. Selective active site placement in Lewis acid zeolites and implications for catalysis of oxygenated compounds. *Chemical Science*, **37** (11), 10225 - 10235 (2020).
5. Rodríguez-Fernández, Aida; Atienzar, Pedro; Martínez, Cristina; Román-Leshkov, Yuriy; Moliner, Manuel. Ge-Based Hybrid Composites from Ge-Rich Zeolites as Highly Conductive and Stable Electronic Materials. *Chemistry of Materials*, **18** (31), 7723 – 7731 (2019).

6. Rodríguez-Fernández, Aida; Llopis, Francisco J.; Martínez, Cristina; Moliner, Manuel; Corma, Avelino. Increasing the stability of the Ge-containing extra-large pore ITQ-33 zeolite by post-synthetic acid treatments. *Microporous and Mesoporous Materials*, **267**, 35 – 42 (2018)

## Patente

Aída Rodríguez, Elisa García, Bei Zhang, Noack Hendrik, Kim Pedersen, Joakim Thogersen, Manuel Moliner, Avelino Corma. **(2022)** Metal-supported catalytic systems for stable methane combustion under wet conditions, process for their preparation and uses thereof. **PCT/EP2023/064590**.