

# ÍNDICE

<b>Capítulo 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1 DEFINICIÓN</b> .....	<b>3</b>
<b>2 CLASIFICACIÓN</b> .....	<b>3</b>
<b>3 SÍNTESIS HIDROTERMAL DE ZEOLITAS</b> .....	<b>6</b>
3.1 CONDICIONES GENERALES DE SÍNTESIS .....	7
3.2 PROCESO DE CRISTALIZACIÓN .....	8
3.2.1 <i>Nucleación</i> .....	9
3.2.2 <i>Crecimiento cristalino</i> .....	10
3.3 FACTORES INFLUYENTES EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS.....	10
3.3.1 <i>Agente Mineralizante</i> .....	10
3.3.1.1 Síntesis en medio básico.....	11
3.3.1.2 Síntesis en medio fluoruro.....	12
3.3.1.3 Temperatura y tiempo de cristalización.....	13
3.3.1.4 Introducción de heteroátomos en el gel de síntesis.....	14
3.3.1.4.1 Aluminio (Al) y Boro (B).....	15
3.3.1.4.2 Germanio (Ge) .....	16
3.3.1.4.3 Titanio (Ti).....	16
3.3.1.5 Adición de núcleos de cristalización (siembra) .....	17
3.3.1.6 Agentes Directores de Estructura (ADEs) .....	18
3.3.1.6.1 Agentes Directores de Estructura de naturaleza inorgánica.....	18
3.3.1.6.2 Agentes Directores de Estructura de naturaleza orgánica.....	19
<b>4 PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS</b> .....	<b>21</b>
4.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO .....	22
4.2 CARACTERÍSTICAS ÁCIDO-BASE .....	22
4.3 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN .....	23
<b>5 APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS</b> .....	<b>23</b>
5.1 INTERCAMBIADORES CATIONICOS.....	23
5.2 CATALIZADORES .....	24
5.3 ADSORBENTES .....	25
5.4 OTRAS APLICACIONES.....	25
<b>6 NECESIDAD DE NUEVOS MATERIALES</b> .....	<b>25</b>
<b>7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>27</b>
<b>Capítulo 2. OBJETIVOS</b>	<b>33</b>

<b>1. SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE ZEOLITAS .....</b>	<b>39</b>
1.1. SÍNTESIS DE CATIONES ORGÁNICOS.....	39
1.1.1. <i>Síntesis de compuestos monocatiónicos.....</i>	<i>40</i>
1.1.1.1. Síntesis de yoduro de tri-isopropilmetilfosfonio (TIMP).....	41
1.1.1.2. Síntesis de yoduro de metiltri-tertbutilfosfonio (MTTP).....	42
1.1.2. <i>Síntesis de compuestos dicatiónicos .....</i>	<i>42</i>
1.1.2.1. Síntesis de yoduro de 1,4-bis-(tri-isopropilfosfonio)butano .....	43
1.1.2.2. Síntesis de yoduro de 1,4-bis-(tritertbutilfosfonio)butano .....	43
1.2. INTERCAMBIO ANIÓNICO DE LOS CATIONES ORGÁNICOS.....	44
1.3. PREPARACIÓN DE LOS GELES PARA LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS.....	45
1.3.1. <i>Síntesis de zeolitas en presencia de aniones F<sup>-</sup> como agentes movilizantes de la sílice .....</i>	<i>46</i>
1.3.2. <i>Síntesis de zeolitas en presencia de aniones hidróxido como agentes mineralizantes de la sílice .....</i>	<i>48</i>
1.4. ELIMINACIÓN DEL AGENTE ORGÁNICO .....	49
1.4.1. <i>Calcinación en aire.....</i>	<i>49</i>
1.4.1.1. Lavado con disolución de acetato amónico 3M.....	50
1.4.2. <i>Tratamiento en corriente de H<sub>2</sub> a alta temperatura.....</i>	<i>51</i>
<b>2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>51</b>
2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVO .....	51
2.2. ANÁLISIS TÉRMOGRAVIMÉTRICO .....	52
2.3. ANÁLISIS QUÍMICO .....	52
2.3.1. <i>Plasma de Acoplamiento Inductivo acoplado a un Espectroscopio Óptico de Emisión (ICP-OES).....</i>	<i>53</i>
2.3.2. <i>Análisis Elemental.....</i>	<i>53</i>
2.4. ANÁLISIS TEXTURAL. ADSORCIÓN DE NITRÓGENO Y ARGON .....	54
2.5. DESORCIÓN TERMOPROGRAMADA DE NH <sub>3</sub> (TPD) .....	56
2.6. ESPECTROSCOPÍA UV-VISIBLE.....	57
2.7. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA .....	58
2.7.1. <i>Zona comprendida entre 250 – 1300 cm<sup>-1</sup>.....</i>	<i>58</i>
2.7.2. <i>Zona comprendida entre 1300 – 2500 cm<sup>-1</sup>.....</i>	<i>59</i>
2.7.3. <i>Zona comprendida entre 3000 – 4000 cm<sup>-1</sup>.....</i>	<i>61</i>
2.8. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	63
2.8.1. <i>Determinación del contenido en flúor a partir de los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>19</sup>F.....</i>	<i>67</i>
2.8.2. <i>Experimentos bidimensionales .....</i>	<i>68</i>
2.8.2.1. Experimentos <sup>27</sup> Al 3QMAS .....	68

2.8.2.2.	Experimento <sup>29</sup> Si-INADEQUATE .....	71
<b>3.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>73</b>
<b>Capítulo 4.</b>	<b>SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO HIDRÓXIDO DE TRIISOPROPILFOSFONIO COMO ADE: Estructura RTH</b>	<b>75</b>
<b>1.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DEL CATION ORGÁNICO .....</b>	<b>77</b>
<b>2.</b>	<b>SÍNTESIS DE ZEOLITAS: ESTUDIO DE CONDICIONES .....</b>	<b>79</b>
2.1.	ZEOLITA RUB-13 (RTH) .....	79
2.2.	SÍNTESIS DE RTH PURAMENTE SILÍCEA .....	81
2.2.1.	<i>Eliminación del ADE ocluido en el interior de la zeolita</i> .....	82
2.2.1.1.	Lavado con disolución de acetato amónico 3M.....	84
2.2.1.2.	Tratamiento térmico con H <sub>2</sub> a alta temperatura .....	86
2.2.2.	<i>Propiedades texturales de la SiO<sub>2</sub>-RTH</i> .....	88
2.3.	ESTUDIO DE RMN DE LA MUESTRA RUB-13 PURA SÍLICE .....	89
2.3.1.	<i>Estabilidad del Agente Director de Estructura</i> .....	89
<b>3.</b>	<b>INCORPORACIÓN DE HETEROÁTOMOS EN EL GEL DE SÍNTESIS.....</b>	<b>94</b>
3.1.	ADICIÓN DE GERMANIO (Ge) .....	94
3.2.	ADICIÓN DE ALUMINIO (Al) .....	97
3.2.1.	<i>Estudio por Resonancia Magnética Nuclear de la zeolita Al-RTH</i> .....	99
3.2.2.	<i>Eliminación del ADE ocluido en el interior de la zeolita</i> .....	104
3.2.3.	<i>Localización del Al en la estructura RTH</i> .....	107
3.2.4.	<i>Resonancia magnética de triple cuanto de <sup>27</sup>Al</i> .....	108
3.2.5.	<i>Evaluación de la acidez la zeolita Al-RTH mediante TPD de NH<sub>3</sub></i> .....	111
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>115</b>
<b>5.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>117</b>
<b>Capítulo 5.</b>	<b>SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO HIDRÓXIDO DE TRITERTBUTILFOSFONIO COMO ADE: Estructuras ITE, SAS e ITQ-53</b>	<b>119</b>
<b>1.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DEL CATION ORGÁNICO .....</b>	<b>121</b>
<b>2.</b>	<b>SÍNTESIS DE ZEOLITAS. ESTUDIO DE CONDICIONES .....</b>	<b>123</b>
2.1.	ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA ITQ-3 (ITE) .....	123
2.2.	ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA SSZ-73 (SAS) .....	125
2.3.	SÍNTESIS DE ZEOLITAS PURA SÍLICE.....	127
2.4.	SÍNTESIS DE ZEOLITA SiO <sub>2</sub> -SAS .....	129
2.4.1.	<i>Estudio por RMN de la zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS</i> .....	130

2.4.2.	<i>Propiedades texturales de la zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS</i> .....	137
2.5.	SÍNTESIS ZEOLITA SiO <sub>2</sub> -ITE .....	138
2.5.1.	<i>Estudio por RMN de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITE</i> .....	140
2.5.2.	<i>Propiedades texturales de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITE</i> .....	144
<b>3.</b>	<b>INCORPORACION DE HETEROÁTOMOS A LOS GELES DE SÍNTESIS</b> .....	<b>146</b>
3.1.	ADICIÓN DE ALUMINIO .....	146
3.2.	SÍNTESIS ZEOLITA AL-SAS .....	147
3.2.1.	<i>Estudio por RMN de las zeolitas Al-SAS</i> .....	149
3.3.	SÍNTESIS ZEOLITA AL-ITE .....	154
3.3.1.	<i>Estudio por RMN de la zeolita Al-ITE</i> .....	156
3.4.	ESTUDIO DE LA ACIDEZ DE LOS MATERIALES OBTENIDOS.....	160
3.4.1.	<i>Determinación de la acidez de las Al-ITE</i> .....	160
3.4.2.	<i>Determinación de la acidez de las Al-SAS</i> .....	163
3.5.	ESTUDIO DE LA ADICIÓN DE GE A LOS GELES DE SÍNTESIS.....	165
3.5.1.	<i>Estudio mediante RMN de las zeolitas Ge-SAS</i> .....	170
3.6.	ESTUDIO A ALTAS CONCENTRACIONES DE GE (ZEOLITA ITQ-53) .....	172
3.6.1.	<i>Propiedades texturales de la zeolita ITQ-53</i> .....	176
3.6.2.	<i>Estudio por RMN de la zeolita ITQ-53</i> .....	177
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>182</b>
<b>5.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>183</b>
<b>Capítulo 6. SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO HIDRÓXIDO DE 1,4-BIS(TRI-ISOPROPILFOSFONIO)BUTANO COMO ADE: Estructura STF</b>		
		<b>195</b>
<b>1.</b>	<b>CARACTERIZACION DEL CATION ORGÁNICO</b> .....	<b>187</b>
<b>2.</b>	<b>ESTUDIO DE CONDICIONES DE SÍNTESIS DE ZEOLITAS</b> .....	<b>190</b>
2.1.	ESTRUCTURA STF (ZEOLITAS SSZ-35 E ITQ-9) .....	190
2.2.	SÍNTESIS DE ZEOLITAS PURA SÍLICE EN MEDIO FLUORURO .....	191
2.2.1.	<i>Estudio de la zeolita SiO<sub>2</sub>-STF mediante RMN</i> .....	192
2.2.1.1.	Estabilidad del Agente Director de Estructura.....	192
2.2.2.	<i>Eliminación del ADE ocluido en el interior de la zeolita</i> .....	196
2.2.2.1.	Calcinación y lavado con NH <sub>4</sub> Ac 3M .....	196
2.2.2.2.	Tratamiento con H <sub>2</sub> a alta temperatura.....	199
2.3.	PROPIEDADES TEXTURALES .....	201
<b>3.</b>	<b>SÍNTESIS DE ZEOLITAS CONTENIENDO ALUMINIO EN SU COMPOSICIÓN</b> .....	<b>203</b>
3.1.	ESTUDIO DE LA ZEOLITA AL-STF MEDIANTE RMN.....	205

3.1.1.	<i>Estudio de la incorporación del Al en la zeolita Al-STF por espectroscopía de RMN de <sup>27</sup>Al</i> .....	206
3.1.2.	<i>Estudio por RMN de <sup>19</sup>F y <sup>29</sup>Si de las muestras Al-STF</i> .....	210
3.2.	<b>ELIMINACIÓN AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA</b> .....	214
3.2.1.	<i>Calcinación y lavado con acetato amónico 3M</i> .....	214
3.2.1.1.	<i>Tratamiento con H<sub>2</sub> a alta temperatura y posterior lavado con acetato amónico 3M</i> .....	221
3.3.	<b>ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS DE LA ZEOLITA AL-STF</b> .....	226
3.3.1.	<i>Acidez de las zeolitas Al-STF calcinada y calcinada/lavada</i> .....	229
3.3.2.	<i>Acidez de las zeolitas Al-STF tratadas con H<sub>2</sub> a alta temperatura y posteriormente lavadas con acetato amónico 3M</i> .....	232
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>234</b>
<b>5.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>236</b>
<b>Capítulo 7. SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO HIDRÓXIDO DE 1,4-BIS(TRI-TERTBUTILFOSFONIO)BUTANO COMO ADE: Zeolitas ITQ-45 e ITQ-49</b>		<b>239</b>
<b>1.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DEL AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA</b> .....	<b>241</b>
<b>2.</b>	<b>SÍNTESIS DE ZEOLITAS: ESTUDIO DE CONDICIONES</b> .....	<b>243</b>
2.1.	SÍNTESIS DE ZEOLITAS PURAMENTE SILÍCEAS EN MEDIO FLUORURO.....	243
2.2.	ZEOLITA ITQ-45.....	246
2.2.1.	<i>Estudio de RMN de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45</i> .....	251
2.2.2.	<i>Eliminación del ADE del interior de la zeolita</i> .....	254
2.2.2.1.	<i>Tratamiento con H<sub>2</sub> a alta temperatura</i> .....	254
2.2.2.2.	<i>Calcinación y lavado de las muestras de ITQ-45</i> .....	256
2.2.3.	<i>‘Apertura’ de la estructura de la zeolita ITQ-45</i> .....	257
2.2.4.	<i>Determinación de conectividades en la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45 mediante experimentos de doble cuanto <sup>29</sup>Si INADEQUATE</i> .....	262
2.2.4.1.	<i>Cambio de simetría en la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45</i> .....	266
2.2.5.	<i>Propiedades texturales de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45</i> .....	268
<b>3.</b>	<b>ADICIÓN DE HETEROÁTOMOS A LOS GELES DE SÍNTESIS</b> .....	<b>270</b>
3.1.	SÍNTESIS DE ZEOLITA AL-ITQ-45 .....	271
3.1.1.	<i>Estudio por RMN de la zeolita Al-ITQ-45</i> .....	272
3.1.1.1.	<i>Experimento de triple cuanto de <sup>27</sup>Al (3QMAS)</i> .....	273
3.1.2.	<i>Eliminación del ADE del interior de la zeolita Al-ITQ-45</i> .....	275
3.1.2.1.	<i>Calcinación en aire y lavado con NH<sub>4</sub>Ac 3M</i> .....	275
3.1.2.2.	<i>Tratamiento con H<sub>2</sub> a alta temperatura</i> .....	276
3.1.3.	<i>Estudio por RMN de <sup>27</sup>Al de las especies de aluminio en las zeolitas Al-ITQ-45 tratadas</i> .....	277

3.1.3.1.	Calcinación y lavado con acetato amónico 3M.....	277
3.1.3.2.	Al-ITQ-45 tratada con H <sub>2</sub> a alta temperatura.....	281
3.2.	SÍNTESIS DE ZEOLITA B-ITQ-45.....	283
3.3.	SÍNTESIS DE ZEOLITA Ti-ITQ-45.....	287
3.4.	INTRODUCCIÓN DE GE EN LOS GELES DE SÍNTESIS.....	293
3.4.1.	<i>Zeolita ITQ-49</i> .....	295
3.4.2.	<i>Propiedades texturales de la zeolita ITQ-49</i> .....	300
3.4.3.	<i>Estudio por RMN de la zeolita ITQ-49</i> .....	301
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>306</b>
<b>5.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>307</b>
	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>309</b>
<b>1.</b>	<b>GENERALIDADES.....</b>	<b>311</b>
<b>2.</b>	<b>ZEOLITAS DE PORO PEQUEÑO (8 MR).....</b>	<b>312</b>
2.1.	CARACTERÍSTICAS DE LAS ZEOLITAS DE PORO PEQUEÑO.....	312
<b>3.</b>	<b>ZEOLITAS DE POR MEDIO (10 MR).....</b>	<b>313</b>
3.1.	CARACTERÍSTICAS DE LAS ZEOLITAS DE PORO MEDIO.....	313
<b>4.</b>	<b>GERMANOSILICATOS.....</b>	<b>313</b>
	<b>ANEXO 1. Índice de tablas.....</b>	<b>315</b>
	<b>ANEXO 2. Índice de figuras.....</b>	<b>321</b>
	<b>ANEXO 3. Resúmenes.....</b>	<b>335</b>