

ÍNDICE

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1.-Zeolitas: definición y estructura	3
1.2.-Clasificación de las zeolitas	4
1.2.1.- Clasificación de las zeolitas en función del tamaño de poro	4
1.2.2.- Clasificación de las zeolitas en función de la dimensionalidad y disposición de los canales	6
1.3.-Zeolitas y zeotipos	6
1.3.1.- Silicoaluminatos y otros silicatos	6
1.3.2.- Zeotipos.....	7
1.4.-Síntesis hidrotermal de las zeolitas/zeotipos	10
1.4.1.- Etapas de la cristalización	11
1.5.-Variables que influyen en la síntesis de las zeolitas y los zeotipos	15
1.5.1.- La naturaleza del agente director de estructura (ADE).....	15
1.5.2.- Agente Mineralizante, pH de síntesis.....	20
1.5.3.- Temperatura y tiempo de cristalización.....	21
1.5.4.- Sembrado	22
1.5.5.- Introducción de heteroátomos en el gel de síntesis	22
1.6.-Propiedades de las zeolitas y de los zeotipos	24
1.6.1.- Propiedades ácido-base	24
1.6.2.- Capacidad de intercambio catiónico	26
1.6.3.- Capacidad de adsorción	26
1.7.-Aplicaciones de las zeolitas y de los zeotipos	27
1.7.1.- Adsorbentes	27
1.7.2.- Intercambiadores catiónicos	28

1.7.3.- Catalizadores	28
1.7.4.- Otras aplicaciones	30
1.8.-Referencias.....	31
Capítulo 2. OBJETIVOS	37
Capítulo 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	41
3.1.-Síntesis de los agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs).....	43
3.1.1.- Síntesis del yoduro de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda).....	44
3.1.2.- Síntesis del complejo de Cu ²⁺ con tetraetilenpentamina (Cu-TEPA).....	44
3.1.3.- Síntesis del complejo de Cu ²⁺ con la trietilentetramina (Cu-TETA).....	45
3.1.4.- Síntesis del yoduro de 1,1,3,5-tetrametilpiperidin-1-io (DMDMP).....	45
3.1.5.- Síntesis del yoduro de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido [3,2,1-ij]quinolinio (MTPQ)	46
3.1.6.- Síntesis del yoduro de 2,2-dimetil-2,3-dihidro-1H-benzo[de]isoquinoli-2-io (DDBQ)	47
3.1.7.- 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (DMAN)	48
3.2.-Síntesis de los materiales microporosos	48
3.2.1.- Reactivos empleados.....	48
3.2.2.- Condiciones de síntesis de los materiales microporosos.....	49
3.3.-Tratamiento térmico en presencia de vapor de agua de las muestras que contienen cobre	57
3.4.-Técnicas de caracterización.....	58
3.4.1.- Difracción de Rayos X.....	58

3.4.2.-	Análisis elemental	59
3.4.3.-	Análisis químico por Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES).....	60
3.4.4.-	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial	60
3.4.5.-	Análisis textural. Adsorción de Nitrógeno y Argón	61
3.4.6.-	Microscopía electrónica	62
3.4.7.-	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).....	63
3.4.8.-	Espectroscopia infrarroja con adsorción de CO y NO (CO-FTIR y NO-FTIR)	67
3.4.9.-	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	68
3.4.10.-	Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis) de reflectancia difusa.....	69
3.4.11.-	Espectroscopia de luminiscencia de ultravioleta-visible: Fluorescencia.....	70
3.4.12.-	Reducción con H ₂ a temperatura programada (H ₂ -TPR).....	70
3.4.13.-	Desorción a temperatura programada de NH ₃ (NH ₃ -TPD).....	71
3.5.-	Ensayos catalíticos	71
3.5.1.-	Reducción catalítica selectiva de NO _x	71
3.5.2.-	Reacción de metanol a olefinas (MTO)	72
3.6.-	Cálculos computacionales.....	73
3.7.-	Referencias:	75
Capítulo 4. SINTESIS DE MATERIALES MICROPOROSOS MEDIANTE EL USO DE COMPLEJOS METÁLICOS COMO ADEOS.....		77
4.1.-	Reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x	79
4.2.-	Cu-SSZ-13.....	81
4.2.1.-	Introducción	81
4.2.2.-	Síntesis directa del material Cu-SSZ-13 en medio alcalino	85
4.2.3.-	Síntesis directa de la zeolita Cu-SSZ-13 en medio fluoruro.....	96

4.2.4.- Síntesis directa de la zeolita Cu-SSZ-13 en medio fluoruro con mayores contenidos de cobre	100
4.2.5.- Conclusiones	106
4.3.-Cu-SAPO-34.....	108
4.3.1.- Introducción	108
4.3.2.- Síntesis directa de Cu-SAPO-34 utilizando Cu-TEPA como único ADEO.....	109
4.3.3.- Síntesis directa del Cu-SAPO-34 usando diferentes contenidos de Cu-TEPA con un exceso de moléculas de TEPA	114
4.3.4.- Síntesis directa de Cu-SAPO-34 utilizando Cu-TEPA combinado con dietilamina (DEA)	116
4.3.5.- Síntesis directa de materiales Cu-SAPO-34 con un menor contenido de cobre y con una distribución de silicio controlada	126
4.3.6.- Síntesis directa de los materiales Cu-SAPO-34 con distintas relaciones P/Al.....	136
4.3.7.- Síntesis directa del Cu-SAPO-34 usando una combinación de tres agentes directores de estructura orgánicos	142
4.3.8.- Conclusiones	155
4.4.-Cu-SAPO-18.....	157
4.4.1.- Introducción	157
4.4.2.- Síntesis directa del Cu-SAPO-18 empleando la N,N-diisopropiletilamina como ADEO	159
4.4.3.- Síntesis directa de Cu-SAPO-18 utilizando amonios cíclicos como ADEO.....	165
4.4.4.- Efecto de la temperatura en la cristalización del Cu-SAPO-18.....	176
4.4.5.- Conclusiones.	182
4.5.-Referencias	184

Capítulo 5. SÍNTESIS DE MATERIALES MICROPOROSOS MEDIANTE EL USO DE ADEOs AUTO-ENSAMBLADOS A TRAVÉS DE INTERACCIONES π - π187

5.1.-Introducción.....189

5.2.-Síntesis del material STA-6 en su forma silicoaluminofosfato191

5.2.1.- Síntesis del zeotipo STA-6 mediante el uso del catión MTPQ como ADEO.....191

5.2.2.- Síntesis del zeotipo STA-6 mediante el uso de la molécula MTPQ como ADEO reduciendo el contenido de silicio en la síntesis 204

5.2.3.- Conclusiones 209

5.3.-Silicoaluminofosfato LTA (SAPO-42).....211

5.3.1.- Síntesis del zeotipo SAPO-42 empleando la molécula DDBQ como ADEO en medio OH..... 213

5.3.2.- Optimización de la síntesis del zeotipo SAPO-42 empleando la molécula DDBQ como ADEO en medio OH, introduciendo cristales de siembra.....216

5.3.3.- Síntesis del zeotipo SAPO-42 usando la molécula orgánica MTPQ como ADEO en medio fluoruro 226

5.3.4.- Síntesis del zeotipo SAPO-42 con un menor contenido de aniones F⁻ en el gel de síntesis 233

5.3.5.- Aplicación catalítica de los SAPO-42: resultados preliminares para la reacción metanol a olefinas (MTO)..... 239

5.3.6.- Conclusiones 240

5.4.-Referencias242

Capítulo6. SÍNTESIS DE MATERIALES MICROPOROSOS MEDIANTE EL USO DE ESPONJAS DE PROTONES COMO ADEOs.....245

6.1.-Introducción.....247

6.2.-Síntesis de un nuevo material cristalino microporoso (ITQ-51), empleando la esponja de protones DMAN como ADEO250

6.2.1.- Propiedades físico-químicas del nuevo zeotipo ITQ-51	251
6.2.2.- Determinación de la estructura cristalina del material ITQ-51.....	257
6.3.-Combinación de técnicas experimentales y computacionales con el fin de evaluar el papel de la molécula orgánica DMAN como ADEO.....	261
6.3.1.- Estudio experimental	261
6.3.2.- Estudio estructural del zeotipo ITQ-51 sin calcinar.....	267
6.3.3.- Estudio computacional del zeotipo ITQ-51	270
6.4.-Conclusiones	273
6.5.-Referencias.	275
Capítulo 7. CONCLUSIONES GENERALES	277
Anexo 1. Figuras.....	283
Anexo 2. Tablas	295