



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

# SÍNTESIS DE NUEVOS TAMICES MOLECULARES CON DIÁMETRO DE PORO VARIABLE Y APLICACIONES CATALÍTICAS

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

**Raquel Martínez Franco**

Dirigida por:

**Prof. Avelino Corma Canós**

**Dr. Manuel Moliner Marín**

Valencia, 2015



Tras cuatro años y pico de alegrías, lloros, triunfos, fracasos, estrés, agobios, creo que todos entendéis de lo que hablo, es momento de agradecer la ayuda y apoyo de todas las personas que han hecho que esta tesis se haga realidad.

A mi director de tesis, Avelino Corma, por darme la oportunidad de poder trabajar con él y formar parte de este centro de investigación, así como por la ayuda y consejos que me ha ofrecido. También por esa actitud de superación, esfuerzo y motivación que me ha transmitido durante estos años.

A mi co-director de tesis y amigo Manuel Moliner, que decirte... que aunque te estrenaste conmigo como director de tesis, has sabido estar a la altura en cada momento y que sinceramente tienes un don que poca gente tiene y que mucha gente admira. Gracias por todo lo que me has enseñado a lo largo de estos años, por tu motivación, por creer en mi desde el minuto cero, por ayudarme a crecer tanto a nivel profesional como personal, por aguantar mis lloros, por tus consejos, por tu sabiduría, por tu bondad, por el esfuerzo y trabajo que has demostrado día tras día en este proyecto, por tu implicación....solo tengo palabras de gratitud hacia ti.

A los ITQnianos, por las cenas, fiestas, bodas, comidas, eventos varios... Todos esos momentos vividos con vosotros me han dado fuerzas y ganas de seguir adelante. Mención especial quiero hacer a Teresa "la rubi", gracias por iniciarme en el mundo de la investigación y por tu apoyo y ayuda a lo largo de todos los años que llevamos juntas. A Cristina Ibáñez, Carmen por las risas que me habéis regalado cada mañana en esos momentos del café. A los compañeros de almuerzo, Ángel Catín, Marta Moreno, Nuria Martin, Sara... que han hecho que las mañanas fueran más amenas. A combinatoria Eva Lo, Nuria, Juanjo, Eva María, Eva "cata", Isabel Millet, Pedro Serna... gracias por vuestra compañía y momentos

compartidos (precio justo, pincelito, momento cotilleo). Especialmente a dos grandes; Pierrrrrr persona fácil de querer, fue corto pero intenso... gracias por tus consejos por tu ayuda, por ser como eres (ÚNICO), porque eres un ejemplo a seguir tanto en lo profesional como en lo personal, al irte dejaste un gran vacío en Combi... Y por supuesto a Isabel Millet, GRACIAS, sin ti esto no hubiera sido posible, por tu apoyo, implicación, paciencia, amistad incondicional has sido un pilar muy importante durante este periodo de mi vida y no tengo suficientes palabras ni gestos para demostrarte mi inmensa gratitud. A Laura Navarrete, que puedo decir tras casi 10 años de amistad...gracias por ser así y sobre todo gracias por estar a mi lado después de tanto tiempo. A Borja, ese chico tímido y vergonzoso que tiene un gran corazón gracias por tu amistad. A Alberto (heavy donde los haya) y a Eli que se ganó mi corazón en el minuto cero, por las risas y momentos compartidos. A Chema gran compañero de "healthy".

A todos mis amigos, que siempre han estado a mi lado y que me han apoyado en cada paso que he dado. Gracias Cristina, Juanjo, Anyel, Toni, Lorena y Silvia, os quiero.

A mi familia por vuestro apoyo incondicional. A mis padres porque gracias a vosotros soy la persona que soy. A mi hermano porque para mí siempre has sido un ejemplo a seguir. A mi tía, porque has sido como una madre para mí. He sido muy afortunada de haber crecido y pertenecido a esta familia y no la cambio por nada del mundo. Gracias a cada uno de vosotros por aguantarme y quererme en cada momento de mi vida.

Y por supuesto, a esa persona que sabe sacar lo mejor de mí en cada momento. A ti Xavi, por estar ahí día tras día, por tu apoyo, por tu confianza y tu cariño durante todos estos años. Sin ti, nada hubiera sido posible.

## RESUMEN

Las zeolitas o zeotipos, son materiales microporosos formados por tetraedros  $TO_4$  (T= Si, Al, P...), conectados entre sí por átomos de oxígeno compartidos, formando un sistema de poros y cavidades de dimensiones moleculares. Las aplicaciones más importantes de los materiales zeolíticos dependen del tamaño de poro y de la uniformidad de éstos, así como de su composición química. En función de estos factores, las zeolitas se pueden emplear en diversas aplicaciones tales como separación/adsorción de gases, intercambio iónico y, fundamentalmente, catálisis.

La presente tesis doctoral se centra en la síntesis de distintos materiales microporosos cristalinos (zeolitas, zeotipos) con topologías de red y composiciones químicas adecuadas, para su posterior aplicación como catalizadores en procesos químicos de interés industrial y medioambiental.

La primera y segunda parte de la tesis doctoral se ha centrado en la síntesis de materiales zeolíticos de poro pequeño con grandes cavidades en su estructura, y con unas propiedades físico-químicas adecuadas para su uso en determinadas aplicaciones industriales. Por un lado, se ha empleado la combinación de complejos metálicos junto con agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) específicos, permitiendo la preparación directa en una sola etapa de materiales zeolíticos de poro pequeño con centros activos metálicos en su interior, con excelentes propiedades como catalizadores para la reducción catalítica selectiva de  $NO_x$ . Por otro lado, se han empleado cationes aromáticos voluminosos y rígidos para dirigir la cristalización de zeotipos de poro pequeño con grandes cavidades, mediante la formación de dímeros solubles auto-ensamblados a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$ , permitiendo el control de las propiedades ácidas de los zeotipos sintetizados para su aplicación en catálisis.

La última parte de la tesis doctoral se ha centrado en la síntesis de materiales zeolíticos de tamaño de poro extra-grande. Este tipo de materiales son muy importantes porque permiten la reactividad de moléculas voluminosas, disminuyendo los problemas de difusión de reactivos y productos. Con el objetivo de sintetizar este tipo de materiales microporosos, se han empleado por primera vez esponjas de protones voluminosas como ADEOs, obteniéndose el zeotipo ITQ-51.

## ABSTRACT

Zeolites and related zeotypes are microporous materials formed by interconnected  $TO_4$  tetrahedra ( $T = Si, Al, P...$ ), creating pores and cavities of molecular dimensions. The ability of controlling the chemical composition and pore topology of zeolites allows their use in different industrial applications, such as separation/gas adsorption, ion exchange and catalysis.

This thesis focuses on the synthesis of different microporous crystalline materials (zeolites, zeotypes) with the appropriate framework topologies and chemical compositions, for their application as catalysts in different industrially-relevant chemical processes.

The first two parts of the present thesis deal with the synthesis of small pore zeolite materials containing large cavities in their structure, with controlled physicochemical properties for their use in particular industrial applications. To achieve this purpose, it has been first proposed the combined use of metal complexes with specific organic structure directing agents (OSDAs). This methodology would allow the “one-pot” preparation of small pore zeolite materials containing selective metallic active sites, which may show adequate catalytic properties for the selective catalytic reduction (SCR) of  $NO_x$ . On the other hand, it has been proposed the use of bulky and rigid aromatic molecules as OSDAs, to favor the crystallization of small pore zeotypes with large cavities. These aromatic molecules would be able to form bulky soluble self-assembled dimers in the synthesis gel through  $\pi$ - $\pi$  interactions, allowing the crystallization of small pore zeolites with controlled acidic properties for their application in catalysis.

The last part of the thesis describes the synthesis of zeolites presenting extra-large pores. These materials with high pore accessibility would allow their use in catalytic processes involving bulky molecules, reducing the diffusion pathways of reactants and products. In order to synthesize this type of microporous materials, it has been proposed the use of bulky aromatic proton sponges as OSDAs for the first time. This synthesis methodology has allowed the synthesis of the ITQ-51 zeotype.

## RESUM

Les zeolites o zeotipus, són materials microporosos formats per tetraedres  $TO_4$  (T= Si, Al, P...) connectats entre sí per àtoms d'oxigen, formant un sistema de porus i cavitats de dimensions moleculars. Les aplicacions més importants dels materials zeolítics depenen tan del tamany dels porus com de la seua composició química. En funció d'estos factors, les zeolites es poden emprar en diverses aplicacions de gran interès industrial, com separació/adsorció de gasos, intercanvi iònic i, fonamentalment, catàlisi.

La present tesi doctoral es centra en la síntesi de diferents materials microporosos cristal·lins (zeolites, zeotipus), amb topologies de xarxa i composicions químiques adequades per a la seua aplicació com a catalitzadors en processos químics d'interès industrial i mig ambiental.

La primera i segona part de la tesi doctoral s'ha centrat en la síntesi de materials zeolítics de porus menuts amb grans cavitats en la seua estructura, i amb unes propietats fisico-químiques adequades per a la seua aplicació en determinades aplicacions catalítiques. Per a aconseguir este propòsit, s'ha empleat per un costat la combinació de complexos metàl·lics junt amb agents directores d'estructura orgànics (ADEOs) específics, el que permet la preparació directa en una sola etapa de materials zeolítics de porus menut amb centres metàl·lics adequats per a la seua aplicació com catalitzadors en la reacció de reducció catalítica selectiva (RCS) de  $NO_x$ . Per un altre costat, s'han empleat cations aromàtics voluminosos i rígids per a dirigir la cristal·lització de zeotipus de porus menut amb grans cavitats, per mitjà de la formació de dímers auto-acoplats a través d'interaccions  $\pi$ - $\pi$ . Este procediment permet el control de les propietats àcides dels zeotipus sintetitzats per a la seua aplicació en processos catalítics.

L'última part de la tesi doctoral s'ha centrat en la síntesi de materials zeolítics de porus extra-gran. Este tipus de materials són interessants perquè permeten la reactivitat de molècules voluminoses, disminuint els problemes de difusió dels reactius i productes. Amb l'objectiu de sintetitzar este tipus de materials microporosos, s'han empleat per primera vegada esponges de protons voluminoses com ADEOs, permetent la síntesi del material ITQ-51.

# ÍNDICE

<b>Capítulo 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1.-Zeolitas: definición y estructura</b> .....	<b>3</b>
<b>1.2.-Clasificación de las zeolitas</b> .....	<b>4</b>
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
<b>1.3.-Zeolitas y zeotipos</b> .....	<b>6</b>
1.3.1.- Silicoaluminatos y otros silicatos .....	6
1.3.2.- Zeotipos.....	7
<b>1.4.-Síntesis hidrotermal de las zeolitas/zeotipos</b> .....	<b>10</b>
1.4.1.- Etapas de la cristalización .....	11
<b>1.5.-Variables que influyen en la síntesis de las zeolitas y los     zeotipos</b> .....	<b>15</b>
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
<b>1.6.-Propiedades de las zeolitas y de los zeotipos</b> .....	<b>24</b>
1.6.1.- Propiedades ácido-base .....	24
1.6.2.- Capacidad de intercambio catiónico.....	26
1.6.3.- Capacidad de adsorción .....	26
<b>1.7.-Aplicaciones de las zeolitas y de los zeotipos</b> .....	<b>27</b>
1.7.1.- Adsorbentes .....	27
1.7.2.- Intercambiadores catiónicos.....	28

1.7.3.- Catalizadores .....	28
1.7.4.- Otras aplicaciones .....	30
<b>1.8.-Referencias.....</b>	<b>31</b>
<b>Capítulo 2. OBJETIVOS .....</b>	<b>37</b>
<b>Capítulo 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>41</b>
<b>3.1.-Síntesis de los agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs).....</b>	<b>43</b>
3.1.1.- Síntesis del yoduro de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda).....	44
3.1.2.- Síntesis del complejo de Cu <sup>2+</sup> con tetraetilenpentamina (Cu-TEPA).....	44
3.1.3.- Síntesis del complejo de Cu <sup>2+</sup> 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
<b>3.2.-Síntesis de los materiales microporosos .....</b>	<b>48</b>
3.2.1.- Reactivos empleados.....	48
3.2.2.- Condiciones de síntesis de los materiales microporosos.....	49
<b>3.3.-Tratamiento térmico en presencia de vapor de agua de las muestras que contienen cobre .....</b>	<b>57</b>
<b>3.4.-Técnicas de caracterización.....</b>	<b>58</b>
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 <sub>2</sub> a temperatura programada (H <sub>2</sub> -TPR).....	70
3.4.13.-	Desorción a temperatura programada de NH <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> -TPD).....	71
<b>3.5.-</b>	<b>Ensayos catalíticos .....</b>	<b>71</b>
3.5.1.-	Reducción catalítica selectiva de NO <sub>x</sub> .....	71
3.5.2.-	Reacción de metanol a olefinas (MTO) .....	72
<b>3.6.-</b>	<b>Cálculos computacionales.....</b>	<b>73</b>
<b>3.7.-</b>	<b>Referencias: .....</b>	<b>75</b>
<b>Capítulo 4. SINTESIS DE MATERIALES MICROPOROSOS MEDIANTE EL USO DE COMPLEJOS METÁLICOS COMO ADEOS.....</b>		<b>77</b>
<b>4.1.-</b>	<b>Reducción catalítica selectiva (RCS) de NO<sub>x</sub> .....</b>	<b>79</b>
<b>4.2.-</b>	<b>Cu-SSZ-13.....</b>	<b>81</b>
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
<b>4.3.-Cu-SAPO-34.....</b>	<b>108</b>
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
<b>4.4.-Cu-SAPO-18.....</b>	<b>157</b>
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
<b>4.5.-Referencias .....</b>	<b>184</b>

**Capítulo 5. SÍNTESIS DE MATERIALES MICROPOROSOS MEDIANTE EL USO DE ADEOs AUTO-ENSAMBLADOS A TRAVÉS DE INTERACCIONES  $\pi$ - $\pi$ .....187**

**5.1.-Introducción.....189**

**5.2.-Síntesis del material STA-6 en su forma silicoaluminofosfato .....191**

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<sup>-</sup> 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.-Referencias .....242**

**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 ADEO .....250**

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
<b>6.3.-Combinación de técnicas experimentales y computacionales con el fin de evaluar el papel de la molécula orgánica DMAN como ADEO.....</b>	<b>261</b>
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
<b>6.4.-Conclusiones .....</b>	<b>273</b>
<b>6.5.-Referencias. ....</b>	<b>275</b>
<b>Capítulo 7. CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>277</b>
Anexo 1. Figuras.....	283
Anexo 2. Tablas .....	295

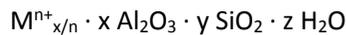
# **Capítulo 1. INTRODUCCIÓN**



### 1.1.- Zeolitas: definición y estructura

Las zeolitas son silicoaluminatos cristalinos pertenecientes a la familia de los tectosilicatos<sup>[1]</sup>, cuya estructura está compuesta por una red tridimensional formada por tetraedros  $TO_4$ , donde T puede ser un átomo de Si o un átomo de Al los cuales, están interconectados entre sí a través de átomos de oxígeno. En función de la conexión entre los distintos tetraedros individuales, se pueden obtener diferentes estructuras microporosas, con canales y cavidades de dimensiones y geometrías específicas.

La fórmula estructural de una zeolita es:



donde M es un catión orgánico o inorgánico de valencia n, que estabiliza la carga negativa generada (al sustituir un átomo de  $Si^{IV}$  por un átomo de  $Al^{III}$ ) en la red, y se localiza en los canales o cavidades de la estructura. z representa el agua comprendida en el interior de las cavidades de la estructura, mientras que x/y representa la relación de  $Si^{4+}/Al^{3+}$ , donde la relación de Si/Al suele ir desde 1 hasta infinito. El límite inferior de la relación de Si/Al,  $Si/Al=1$  viene determinado por la regla de Lowenstein<sup>[2]</sup>, la cual establece que no pueden existir uniones Al-O-Al en la estructura zeolítica, y por tanto, el aluminio siempre debe estar unido a un silicio por medio de un oxígeno.

Las unidades básicas o unidades primarias de construcción que permiten formar las estructuras zeolíticas son los tetraedros de  $AlO_4$  y  $SiO_4$ . El agrupamiento de un pequeño número de estos tetraedros individuales, da lugar a las denominadas unidades de construcción secundarias (ver **Figura 1.1.1**)<sup>[3]</sup>. La

diferente manera de ensamblarse estas unidades, permite la formación de diferentes estructuras zeolíticas.

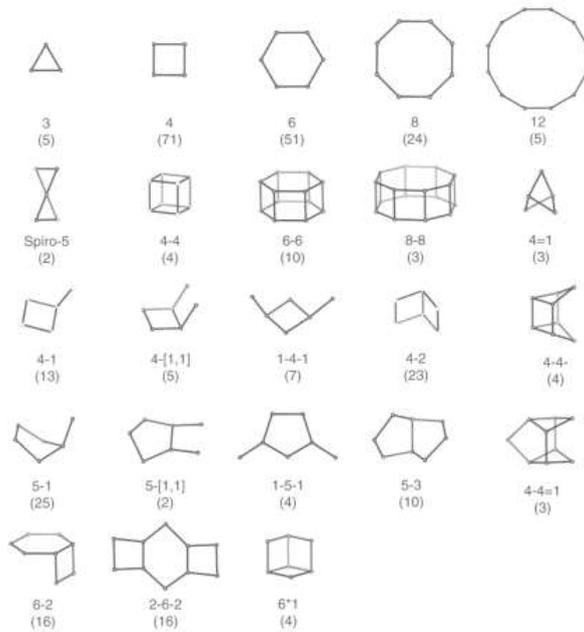


Figura 1.1.1. Unidades de construcción secundarias de las zeolitas

## 1.2.- Clasificación de las zeolitas

Las zeolitas se pueden clasificar según su tamaño de poro y la dimensionalidad y disposición de sus canales.

### 1.2.1.- Clasificación de las zeolitas en función del tamaño de poro

Por un lado, las zeolitas se pueden clasificar en función del número de tetraedros que componen el diámetro libre del canal, el cual se denomina anillo o poro. El diámetro de poro es uno de los factores más determinantes de la capacidad del material zeolítico como tamiz molecular, ya que permite seleccionar

las moléculas que pueden acceder al interior del sistema poroso por su forma y tamaño. Según el tamaño de poro y del número de tetraedros que componen los correspondientes anillos (ver **Figura 1.2.1**), las zeolitas se clasifican en:

- Zeolitas de poro pequeño, formados por anillos de hasta ocho miembros. Poseen un diámetro de poro aproximado de  $\sim 4$  Å. Un ejemplo sería la zeolita A (LTA)<sup>[4]</sup>.
- Zeolitas de poro medio, formados por anillos de nueve a once miembros. Poseen un diámetro de poro aproximado de  $\sim 5.5$  Å. Un ejemplo sería la zeolita ZSM-5 (MFI)<sup>[5]</sup>.
- Zeolitas de tamaño de poro grande, formados por anillos de doce miembros. Poseen un diámetro de poro aproximado de  $\sim 6.5$  Å. Un ejemplo sería la zeolita beta (BEA)<sup>[6]</sup>.
- Zeolitas de poro extra-grande, formados por anillos de más de doce miembros. Poseen un diámetro de poro superior a 7 Å. Un ejemplo sería la zeolita UTD-1 (DON)<sup>[7]</sup>.

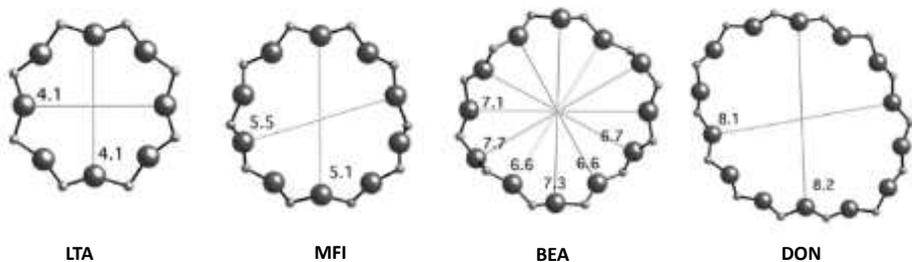


Figura 1.2.1. Diámetro de poro de las zeolitas: A (LTA), ZSM-5 (MFI), Beta (BEA) y UTD-1 (DON)

### **1.2.2.- Clasificación de las zeolitas en función de la dimensionalidad y disposición de los canales**

Atendiendo a la disposición de los canales a lo largo de las tres direcciones del espacio, las zeolitas también se pueden clasificar en: zeolitas monodireccionales, como la zeolita ZSM-12 (MTW)<sup>[8]</sup>; bidireccionales, como la zeolita ITQ-27 (IWW)<sup>[9]</sup>; o tridireccionales, como la zeolita faujasita (FAU)<sup>[10]</sup>, en función si presentan uno, dos o tres canales con diferente dirección en el cristal, respectivamente. Asimismo, los canales pueden ser independientes (MWW)<sup>[11]</sup>, interconectados directamente (BEC)<sup>[12]</sup> o interconectados a través de grandes cavidades (LTA)<sup>[4]</sup>.

### **1.3.- Zeolitas y zeotipos**

#### **1.3.1.- Silicoaluminatos y otros silicatos**

Como se ha comentado anteriormente, el término de zeolita se emplea para los materiales que están formados preferentemente por átomos de silicio y aluminio en coordinación tetraédrica interconectados por átomos de oxígeno. No obstante, esta acepción también se atribuye a los materiales que presentan un contenido prácticamente nulo de aluminio, es decir, que están compuestos exclusivamente por átomos de silicio (zeolitas puramente silíceas). Además, también se emplea el término zeolita, cuando se incorporan en la estructura zeolítica otros heteroátomos en coordinación tetraédrica, tales como el Ga, Ge, Sn, Ti, Be, Zn, etc, los cuales sustituyen de forma parcial o total a los átomos de Si y/o Al. La incorporación de estos átomos en la red, permite la preparación de otros polimorfos con idéntica estructura cristalina pero distinta composición química, lo que da lugar a materiales con diferentes propiedades catalíticas. Algunos ejemplos

son titanosilicatos, ferrosilicatos, borosilicatos, estañosilicatos, germanosilicatos, etc.

### 1.3.2.- Zeotipos

En los años 80, investigadores de Union Carbide describieron una nueva familia de tamices moleculares, a la que denominaron aluminofosfatos (AIPOs)<sup>[13]</sup>. Estos AIPOs están constituidos por una red electrostáticamente neutra, formada por tetraedros alternos de aluminio y fósforo que comparten los vértices a través de átomos de oxígeno. Posteriormente, la introducción de átomos de Si, de otros metales (tales como el Mg, Mn, Zn, Co, Ti, V, Fe) o la combinación de ambos (silicio y metal) en la red de los AIPOs, dio lugar a la formación de los silicoaluminofosfatos (SAPOs)<sup>[14]</sup>, de los metaloaluminofosfatos (MeAIPO)<sup>[15]</sup> y de los metalosilicoaluminofosfatos (MeAPSO)<sup>[16]</sup> respectivamente. A todos estos materiales microporosos se les denomina zeotipos.

#### 1.3.2.1.- Silicoaluminofosfatos (SAPOs)

Los silicoaluminofosfatos son materiales microporosos de estructura tridimensional ordenada con canales y cavidades, cuyas unidades primarias de construcción son [Si-O-Al], [Si-O-Si] y [P-O-Al].

La fórmula empírica de un SAPO en su estado anhidro es:



donde x, y, z son las fracciones molares de cada uno de los elementos T, y la suma de ellos ha de ser la unidad ( $x + y + z = 1$ ).

La incorporación de átomos de silicio en la red cristalina de los AIPOs puede racionalizarse por medio de tres mecanismos diferentes (ver **Figura 1.3.1**)<sup>[17]</sup>:

Mecanismo I: Sustitución de un átomo de aluminio por un átomo de silicio. Esta sustitución generaría una carga positiva y la formación de enlaces del tipo Si-O-P, los cuales no se han observado para este tipo de materiales <sup>[18,19]</sup>.

Mecanismo II: Sustitución de un átomo de fósforo por un átomo de silicio. Esta sustitución genera uniones tetraédricas Si-O-Al que aportan una carga negativa en la red, la cual es compensada por la presencia de un catión. Si dicho catión es un protón, el SAPO correspondiente presenta unas propiedades ácidas similares a las que presentan los silicoaluminatos.

Mecanismo III: Sustitución de dos átomos de silicios por un aluminio y un fósforo. Dicha sustitución generaría uniones del tipo Si-O-Al-Si-O-P. Dado que los enlaces de tipo Si-O-P no son probables, con el fin de evitarlos, se combina el mecanismo III con el mecanismo II. La combinación de estos dos mecanismos favorecerá la formación de uniones del tipo Si-O-Si, es decir, favorecerá la formación de dominios ricos en silicio en la red cristalina del silicoaluminofosfato, los cuales se conocen como “islas de silicio”<sup>[20]</sup>.

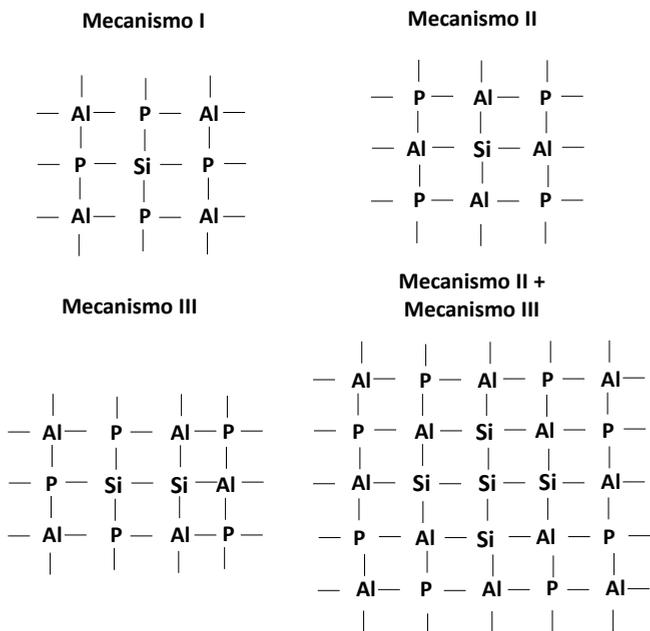


Figura 1.3.1. Mecanismos de incorporación del silicio en la red de un AlPO

Las propiedades químicas y estructurales de los silicoaluminofosfatos, vienen determinadas en función del mecanismo de introducción del silicio en la red del SAPO<sup>[21]</sup>.

### 1.3.2.2.- Metaloaluminofosfatos (MeAlPOs)

De manera análoga a los SAPOs, los metaloaluminofosfatos (MeAlPOs), se forman mediante la incorporación de un catión metálico en la red cristalina de un AlPO, es decir, estos materiales contienen en su estructura fósforo, aluminio y un elemento de carácter metálico.

La fórmula empírica de un MeAlPO en su estado anhidro es:



donde x, y, z son las fracciones molares de cada uno de los elementos T, y la suma de ellos ha de ser la unidad ( $x + y + z = 1$ ).

La introducción de un catión metálico en la red de un AlPO, se puede llevar a cabo mediante diferentes tipos de mecanismos<sup>[22]</sup>, en función del estado de oxidación de catión metálico que se incorpore:

- Mecanismo de sustitución I: Sustitución de un átomo de  $\text{Al}^{3+}$  de la red por un elemento metálico con valencia  $\text{M}^+$ ,  $\text{M}^{2+}$  y  $\text{M}^{3+}$ .
- Mecanismo de sustitución II: Sustitución un átomo de  $\text{P}^{5+}$  de la red por un elemento con valencia  $\text{M}^{4+}$  y  $\text{M}^{5+}$ .

La incorporación de estos metales en la red de los AlPOs, les confiere unas propiedades catalíticas ácidas y redox, similares a las de las zeolitas. Sin embargo, los MeAlPOs suelen presentar una estabilidad térmica e hidrotermal menor que los SAPOs y las zeolitas<sup>[16]</sup>.

#### **1.4.- Síntesis hidrotermal de las zeolitas/zeotipos**

Las zeolitas se preparan de manera general mediante síntesis hidrotermal<sup>[23]</sup>. Este procedimiento se caracteriza por trabajar en presencia de agua, a pH básico, temperaturas comprendidas entre 60°C y 200°C, y a la presión autógena del sistema. Normalmente, la mezcla reactiva se prepara mezclando las fuentes de los heteroátomos (Si, Al, B, Ga, P etc) que se quieren introducir en la estructura cristalina, con las fuentes de cationes orgánicos e inorgánicos, en medio

acuoso, y la mezcla resultante o gel de síntesis se introduce en un autoclave cerrado. Dicho autoclave se calienta a temperaturas entre 60°C y 200°C.

#### 1.4.1.- Etapas de la cristalización

La cristalización de las zeolitas consta de una serie de procesos que no están claramente diferenciados en el tiempo, siendo los más fundamentales la nucleación y el crecimiento cristalino. La curva de cristalización representa la evolución del rendimiento de zeolita en función del tiempo, y tal y como se observa en la **Figura 1.4.1**, se pueden diferenciar tres zonas en dicha curva: un periodo de inducción, otro de cristalización rápida, y un último periodo de cristalización más lento.

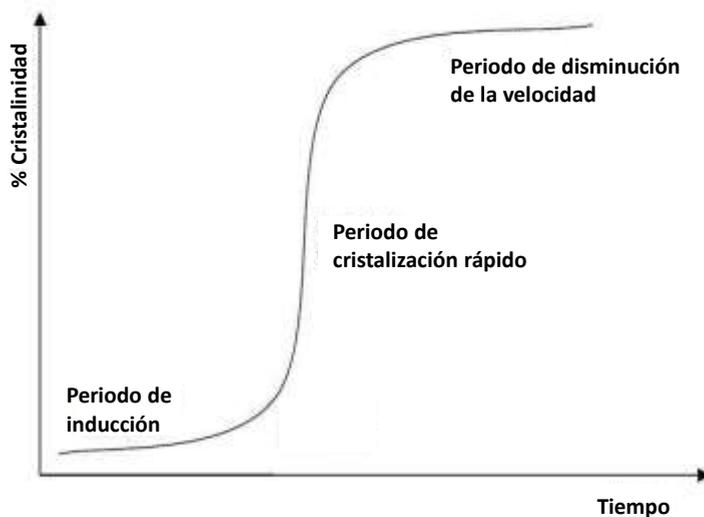


Figura 1.4.1. Curva de crecimiento cristalino de una zeolita

#### 1.4.1.1.- Nucleación

La nucleación es el proceso en el cual se forman pequeñas agrupaciones cristalinas, sobre las que el crecimiento del cristal ocurrirá de manera espontánea. Estas pequeñas agrupaciones cristalinas han de superar un determinado tamaño crítico, que dependerá tanto de la estructura que se esté formando como de las condiciones de síntesis, y además, han de alcanzar un grado de ordenamiento determinado que les permita empezar a formar una estructura periódica, a partir de la cual podrá tener lugar el crecimiento cristalino<sup>[24,25]</sup>. En caso contrario, estas pequeñas agrupaciones se disolverán en el medio de síntesis.

Los mecanismos de nucleación de zeolitas pueden ser primarios o secundarios. La *nucleación primaria* se produce en el seno de un líquido y puede ser *homogénea* o *heterogénea*. En la *nucleación primaria homogénea*, la aparición de las pequeñas agrupaciones cristalinas tiene lugar a través de una serie de reacciones de las especies en solución, mientras que en la *nucleación primaria heterogénea*, el crecimiento cristalino tiene lugar en una superficie ajena al medio reaccionante. La *nucleación secundaria* es una nucleación *heterogénea*, que tiene lugar cuando la nucleación es inducida por la introducción de cristales de la misma fase en el gel como siembra, con el fin de dirigir la cristalización hacia una misma fase u otra distinta.

#### 1.4.1.2.- Crecimiento cristalino

El crecimiento cristalino tiene lugar una vez los núcleos, que se han formado en la etapa de nucleación, presentan un tamaño adecuado como para ser estables y no disolverse en el medio de cristalización. El crecimiento cristalino depende de varios factores, tales como la temperatura, la agitación, el envejecimiento del gel o la composición del mismo<sup>[25]</sup>.

En los últimos 50 años, se han propuesto diferentes mecanismos para la formación de zeolitas, entre los que destacan los siguientes:

Los primeros en proponer un mecanismo de formación de zeolitas fueron Barrer y col., los cuales propusieron que la formación de las estructuras zeolíticas, se basa en la existencia de unidades de construcción secundarias en el medio de síntesis, en forma de anillos tetraédricos o poliédricos, que se ensamblan en diversas coordinaciones para formar diferentes estructuras cristalinas<sup>[26]</sup>.

Posteriormente, Flanigen y Breck describieron un mecanismo de formación complementario al de Barrer, en el que se proponía que el crecimiento de los cristales tenía lugar principalmente en la fase sólida<sup>[27]</sup>. Según estos autores, las unidades de construcción secundarias presentes en el gel se reordenan alrededor de los cationes inorgánicos presentes en el medio de síntesis, permitiendo la formación de la estructura zeolítica cristalina.

Más tarde, Kerr introdujo la hipótesis de que una zeolita podría formarse a través de la deposición de las especies solubilizadas de un sólido amorfo inicial mediante disolución utilizando hidróxido sódico<sup>[28,29]</sup>.

Más recientemente, Burkett y Davis han estudiado el papel de los cationes orgánicos (agentes directores de estructura orgánicos, ADEOs)<sup>[30-32]</sup>. De manera particular, estos autores estudiaron el efecto de los cationes tetrapropilamonio ( $\text{TPA}^+$ ) como ADEOs en la cristalización de la zeolita ZSM-5 (ver **Figura 1.4.2**). Según este mecanismo, los componentes orgánicos ( $\text{TPA}^+$ ) son inicialmente rodeados por una esfera de agua de coordinación que lo estabiliza. Posteriormente, se produce una sustitución isomórfica, la cual se encuentra favorecida termodinámicamente, de esas moléculas de agua por especies inorgánicas (silicato) presentes en el medio. Este intercambio genera unas

unidades preorganizadas (orgánico–inorgánico) de gran parecido a las cavidades de la zeolita ZSM-5, mostrando una gran relación geométrica entre la molécula orgánica (ADEO) y la arquitectura final del poro. El ensamblaje entre las unidades organo-inorgánicas tiene lugar principalmente a través de interacciones de Van der Waals.

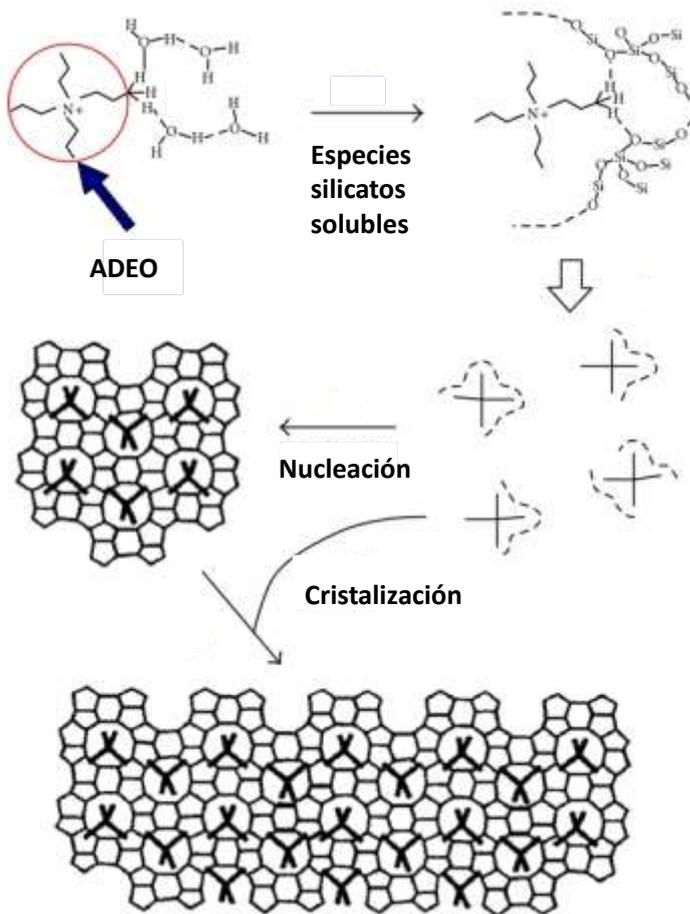


Figura 1.4.2. Representación esquemática del mecanismo de cristalización de la zeolita ZSM-5 (MFI)<sup>[30]</sup>

### 1.5.- Variables que influyen en la síntesis de las zeolitas y los zeotipos

En la preparación de las zeolitas y los zeotipos, influyen un gran número de variables. Entre las que destacan:

- Naturaleza del agente director de estructura
- Temperatura y tiempo de cristalización
- Sembrado
- Agentes mineralizantes, pH de síntesis
- Introducción de heteroátomos en la red y su efecto director

#### 1.5.1.- La naturaleza del agente director de estructura (ADE)

Los primeros agentes directores de estructura que se emplearon en la síntesis de las zeolitas fueron cationes inorgánicos, tales como los cationes alcalinos y alcalinotérreos, que favorecieron la síntesis de zeolitas con un elevado contenido de aluminio, es decir, con una baja relación Si/Al ( $\text{Si/Al} < 3$ )<sup>[33,34]</sup>.

Barrer<sup>[35]</sup> fue el primero en usar cationes orgánicos como agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) en la síntesis de zeolitas. En sus trabajos pioneros, Barrer observó que la relación Si/Al de las zeolitas sintetizadas dependía de la cantidad de moléculas de ADEO que se incorporaban<sup>[36]</sup>, debido a que las cargas positivas introducidas por el ADEO son compensadas por las cargas negativas de las especies  $\text{AlO}_2^-$ .

No obstante, las moléculas orgánicas que se emplean como ADEOs no sólo permiten determinar el contenido de especies  $\text{T}^{\text{III}}$  que se incorporan en la red de

la estructura zeolítica, sino también aspectos estructurales como las dimensiones de los poros, el volumen y forma de las cavidades que forman las zeolitas, en función de la forma, tamaño o rigidez/flexibilidad de los ADEOs utilizados [37-39].

Este tipo de moléculas orgánicas se pueden clasificar como: a) especies que rellenan los espacios vacíos de la estructura cristalina, b) agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) o c) como “plantilla” (“templates”), dependiendo del papel que ejerzan en la síntesis de los materiales microporosos[37,40].

- *Especies que rellenan los espacios vacíos de la estructura.* Estas moléculas orgánicas permiten la estabilización termodinámica del sistema por llenado de poros, pero no presenta ningún tipo de selectividad hacia una estructura determinada, ya que con la misma molécula orgánica se pueden obtener diferentes estructuras.

- *Agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs).* Estos compuestos aumentan la estabilidad termodinámica del sistema orgánico-inorgánico debido a las interacciones que tienen lugar con la red zeolítica, principalmente a través de fuerzas coulómicas y de Van der Waals[31,41]. Estas interacciones permiten que estas moléculas dirijan preferentemente hacia una estructura determinada. Sin embargo, este hecho no implica que estos ADEOs sean específicos para una estructura determinada.

- *Efecto plantilla o “template”.* Son cationes específicos que presentan una correlación ideal entre el tamaño y forma del ADEO y la estructura zeolítica formada [42]. Uno de los ejemplos descritos en la literatura que muestra más claramente el efecto plantilla es la síntesis de la zeolita ZSM-18[43], cuya estructura muestra la presencia de cavidades con un tamaño y forma similares

al catión orgánico (tris-pirrolidinio) empleado en dicha síntesis. Sin embargo, esta estructura ha podido también ser sintetizada con otros ADEOs<sup>[44,45]</sup>.

### 1.5.1.1.- Efecto del Agente Director de Estructura Orgánico (ADEOs)

Se ha descrito ampliamente en la literatura que la forma, tamaño y rigidez de las moléculas orgánicas que actúan como ADEOs en la síntesis de las zeolitas/zeotipos, suelen estar muy relacionados con la topología de las zeolitas que se obtienen<sup>[23,46]</sup>. De manera general, se podría afirmar que suele existir una correlación entre la forma de la molécula orgánica y los poros o cavidades de la zeolita cristalizada<sup>[42,46-48]</sup>. Como aproximaciones muy generales se podrían enumerar las siguientes tendencias:

- Los ADEOs pequeños y normalmente esféricos, favorecen la formación de estructuras densas y cerradas, con poros muy pequeños (p.e. clatrasiles).
- Los ADEOs ramificados favorecen la cristalización de zeolitas tridireccionales, mientras que los ADEOs lineales favorecen la cristalización de zeolitas monodireccionales.
- El uso de ADEOs grandes y rígidos favorecen la formación de estructuras de poro grande o con grandes cavidades.

Además, se ha descrito que la flexibilidad del ADEO también puede determinar la capacidad de dicha molécula orgánica para dirigir la síntesis de una determinada estructura cristalina. Así pues, una molécula orgánica muy flexible podría adoptar un gran número de conformaciones diferentes, y por tanto, estabilizar diferentes estructuras zeolíticas<sup>[49,50]</sup>. De manera general, se podría afirmar que la especificidad de un ADEO para dirigir la formación de estructuras

zeolíticas concretas, es mayor al aumentar el tamaño y rigidez de la molécula orgánica<sup>[39,51,52]</sup>.

Las aminas y sales de amonio cuaternario son los ADEOs más empleados en la síntesis de zeolitas y zeotipos<sup>[23,46]</sup>. Aunque también, se han empleado como ADEOs otro tipo de moléculas orgánicas, como tetraalquilfosfonios<sup>[9,53,54]</sup>, fosfacenos<sup>[54,55]</sup>, éteres corona<sup>[56-58]</sup>, o compuestos organometálicos<sup>[56,59]</sup>, para dirigir a la síntesis de zeolitas y zeotipos con estructuras y propiedades específicas.

Uno de los factores más influyentes en la capacidad de una molécula orgánica para actuar como ADEO es su relación de C/N. Dicha relación determina la hidrofobicidad/hidrofilicidad de los ADEOs, y por tanto, su capacidad de ser solubles en medios acuosos (es importante destacar que el agua es el disolvente empleado habitualmente en la síntesis de zeolita/zeotipos)<sup>[23,46]</sup>.

#### 1.5.1.2.- *Ejemplos de ADEOs novedosos para la síntesis de zeolitas*

- *Cationes voluminosos formados por auto-ensamblaje supramolecular*

Como se ha comentado en el punto anterior, la síntesis de zeolitas o zeotipos con poros grandes o grandes cavidades, se lleva a cabo preferentemente utilizando moléculas orgánicas de gran tamaño y rigidez, que generalmente presentan una elevada hidrofobicidad debido a su elevada relación C/N. No obstante, determinadas moléculas orgánicas muy voluminosas con un marcado carácter hidrófobo, pueden presentar problemas de solubilidad en el medio de síntesis, y por tanto, no actuar como ADEOs en la síntesis de los materiales zeolíticos.

Recientemente, se ha descrito el diseño de moléculas orgánicas voluminosas basadas en el auto-ensamblaje molecular de moléculas orgánicas aromáticas<sup>[60]</sup>. Este nuevo concepto permite la formación de dímeros a través del auto-ensamblaje de dos moléculas aromáticas mediante interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ . Estas entidades supramoleculares son solubles en el medio de síntesis, y actúan como verdaderos ADEOs en la síntesis de los materiales microporosos.

- *Complejos de metales de transición*

Tradicionalmente, se han descrito muy pocos ejemplos en la literatura utilizando complejos de metales como ADEOs, debido principalmente a la limitada estabilidad de dichos complejos en el medio de síntesis. Una de las primeras zeolitas que se sintetizó empleando complejos de metal fue la zeolita NaX con complejos formados por ftalocianina y diversos metal [ $\text{Fe}^{2+}$  (FePc),  $\text{Cu}^{2+}$  (CuPc)]<sup>[61-64]</sup>. Posteriormente, se estudió el uso del [bis(ciclopentadienil)cobalto (III), ( $\text{CP}_2\text{Co}^{2+}$ )] como ADEO, que permitió la síntesis del clatrasil ZSM-51<sup>[65]</sup>. Además, se observó que al modificar el tamaño de este complejo de metal por uno de mayor tamaño y forma, tal como el [bis(pentametilciclopentadienil)cobalto (III), ( $\text{CP}_2^*\text{Co}^+$ )], se favorecía la formación de una zeolita de poros extra-grande, como la UTD-1<sup>[66,67]</sup>. No obstante, en los últimos años se ha descrito la síntesis de diversas zeolitas/zeotipos de poro pequeño con grandes cavidades en su estructura utilizando distintos complejos metálicos como ADEOs<sup>[56]</sup>. Los complejos metálicos más utilizados para la síntesis de este tipo de zeolitas/zeotipos son complejos de cobre o de níquel con distintas poliaminas cíclicas o lineales, tales como el complejo de níquel y 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazacicotetradecano (tmtact) en la síntesis de los SAPOs STA-6<sup>[68]</sup> y STA-7<sup>[68]</sup>, o el complejo de níquel y dimetilentriamina (deta) en la síntesis del SAPO-34<sup>[69]</sup>.

Así pues, el uso de los complejos metálicos como ADEOs en la síntesis de las zeolitas y zeotipos, puede abrir una nueva ruta de síntesis que permita por un lado, obtener materiales microporosos con diferentes topologías en función del tamaño, forma y carga de los mismos, y por otro lado, obtener tamices moleculares con excelentes propiedades catalíticas al posicionar preferentemente estos metales en las cavidades o canales de los tamices moleculares.

### **1.5.2.- Agente Mineralizante, pH de síntesis**

Un agente mineralizante, es un especie química que permite la movilización de las especies inorgánicas, especialmente silicio y aluminio, en el gel de síntesis mediante procesos de hidrólisis y condensación (cristalización)<sup>[70]</sup>. Normalmente, en la síntesis de las zeolitas y los zeotipos, se emplean aniones OH<sup>-</sup> y aniones F<sup>-</sup> como agentes mineralizantes.

La presencia de aniones OH<sup>-</sup> en el gel de síntesis favorece la solubilidad de los principales átomos T presentes en la zeolita o en los zeotipos, mediante a la formación de especies silicato, aluminato, fosfato, etc. La introducción de hidroxilos alcalinos en el gel de síntesis, permite que la síntesis de las zeolitas se lleve a cabo a elevados pHs (> 10).

La introducción de iones F<sup>-</sup> como agente mineralizante en el medio de síntesis permite que la preparación de las zeolitas se realice a valores de pH cercanos al neutro e incluso ligeramente ácidos, lo que favorece la estabilidad de las moléculas orgánicas empleadas como ADEOs. Por ejemplo, muchos de los ADEOs utilizados en la síntesis de zeolitas son cationes amonios, y muchas de estas moléculas orgánicas sufren la llamada degradación de Hoffman a elevados pHs y temperaturas,<sup>[71]</sup> resultando en la formación no deseada de la amina terciaria correspondiente y su alqueno. En general, la síntesis en medio fluoruro tiende a

formar cristales más grandes y con menos defectos estructurales que la síntesis en medio OH<sup>-</sup>[72]. Además, la presencia de iones F<sup>-</sup> en el gel de síntesis favorece la formación de pequeñas unidades de construcción, tales como los dobles anillos de cuatro (DA4) y permite la estabilización de estas cajas al acomodarse en su interior[73].

### 1.5.3.- Temperatura y tiempo de cristalización

La temperatura de síntesis es una variable importante en la preparación de zeolitas, ya que puede llegar a controlar la velocidad de cristalización, así como el tipo de zeolita formada[74].

Generalmente, al aumentar la temperatura de cristalización, se favorece la formación de fases más densas y de cristales de mayor tamaño[75]. Sin embargo, determinadas zeolitas requieren de elevadas temperaturas de síntesis para cristalizar, lo que sugiere que presentan una elevada barrera energética en la formación de sus núcleos. Además de la temperatura, el uso de especies más reactivas o de cationes orgánicos más específicos hacia la fase deseada, permiten superar más fácilmente esta barrera energética.

El tiempo de cristalización puede influir en la morfología y tamaño de los cristales, así como en la pureza de la zeolita obtenida. Las zeolitas son fases metaestables[76,77], de manera que a tiempos cortos se puede obtener una fase cristalina controlada por factores cinéticos pero termodinámicamente menos estable, y a tiempos mayores, se puede transformar en otras fases cristalinas termodinámicamente favorables. Por lo tanto, el estudio cinético de la síntesis de las zeolitas es muy importante, ya que las zeolitas termodinámicamente estables podrían no presentar propiedades estructurales adecuadas para su uso como

catalizadores, porque normalmente serán fases cristalinas más densas (por ejemplo, cuarzo).

#### **1.5.4.- Sembrado**

Como en cualquier proceso de cristalización, también en el caso de las zeolitas, la adición de cristales de siembra en el gel de síntesis permitiría dirigir hacia la cristalización de una zeolita determinada, y en cualquier caso, aumentar la velocidad de síntesis de dicha estructura. Estos cristales de siembra que se introducen en el gel de síntesis se comportarían como centros de nucleación preferenciales hacia dicha zeolita, disminuyendo el tiempo requerido para formar núcleos de cristalización<sup>[28,78-80]</sup>.

#### **1.5.5.- Introducción de heteroátomos en el gel de síntesis**

Se habla de sustitución isomórfica cuando se produce la incorporación en la red de un elemento diferente al silicio, sin modificar la estructura cristalina de la zeolita. Normalmente, los elementos que se introducen deben poseer un radio iónico y un estado de oxidación similar al del silicio. Esta incorporación, puede llevarse a cabo de dos maneras: por síntesis directa, mediante la adición de una fuente reactiva que contenga ese elemento, o por tratamientos post-sintéticos. Se ha descrito la incorporación de muchos elementos en redes zeolíticas; tales como elementos tetravalentes (Ti, Ge, Sn, Zr), trivalentes (Al, B, Ga, Fe, Cr) e incluso divalentes (Zn, Be, Mg, Ba).

La naturaleza de los átomos que constituyen la red zeolítica, puede afectar a la estabilidad relativa de las diferentes unidades secundarias de construcción, debido a que permiten distintas distancias y ángulos de enlace. En este sentido, la presencia de determinados heteroátomos en el medio de síntesis, puede favorecer

la cristalización de estructuras zeolíticas con determinadas unidades de construcción.

### 1.5.5.1.- Incorporación de elementos divalentes ( $T^{II}$ )

La formación de nuevas zeolitas con baja densidad de red se vería favorecida por la presencia de unidades de construcción de tamaño pequeño (anillos de tres o de cuatro miembros) en su estructura cristalina<sup>[81]</sup>. La introducción de determinados heteroátomos divalentes, como  $Be^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ <sup>[82-84]</sup>, se ha mostrado eficiente para la estabilización de dichas unidades de construcción y, por tanto, la síntesis de zeolitas con baja densidad de red. De hecho, se ha descrito la síntesis de zeolitas de poro extra-grande, utilizando el heteroátomo de  $Be^{2+}$  en el medio de síntesis<sup>[84]</sup>. Para el caso particular de los MeAlPOs, la sustitución isomórfica de un  $Me^{2+}$  por un  $Al^{3+}$ , es más sencillo que en el caso de los silicoaluminatos. La inserción de metales divalentes en la estructura cristalina de los AlPOs, permite preparar catalizadores con propiedades catalítica únicas, combinando centros redox y ácidos<sup>[85,86]</sup>.

### 1.5.5.2.- Incorporación de elementos trivalentes ( $T^{III}$ )

Como se ha comentado anteriormente, la sustitución de un átomo de silicio por un elemento  $T^{III}$ , genera una carga negativa en la estructura, la cual se compensa mediante los cationes de compensación, dando lugar a la formación de sitios ácidos tipo Brønsted. De esta manera, la introducción de un elemento  $T^{III}$  ( $Al^{3+}$ ,  $B^{3+}$ ) en coordinación tetraédrica en la red permite el uso de estas zeolitas en numerosos procesos que requieren de catalizadores ácidos<sup>[87,88]</sup>. En el caso de los MeAlPOs, la sustitución isomórfica de un  $Me^{3+}$  por un  $Al^{3+}$  da lugar a la formación de un catalizador con una red cristalina neutra, es decir, esta sustitución isomórfica

no genera ninguna carga en la estructura, y por lo tanto no se requiere de ningún catión de compensación.

#### *1.5.5.3.- Incorporación de elementos tetravalentes ( $T^{IV}$ )*

La introducción de un elemento  $T^{IV}$  en la red de una estructura zeolítica no genera ningún tipo de carga, pero puede ayudar a estabilizar la formación de determinadas unidades de construcción secundarias, como ocurre cuando se introduce germanio<sup>[89-91]</sup> o introducir centros ácidos de Lewis para llevar a cabo reacciones selectivas de oxidación, como el titanio o el estaño<sup>[87,92-94]</sup>.

### **1.6.- Propiedades de las zeolitas y de los zeotipos**

Tanto la composición química como la estructura microporosa de las zeolitas y de los zeotipos fijan una serie de propiedades fundamentales para estos materiales, principalmente ácido/base, una elevada capacidad de intercambio catiónico y de adsorción.

#### **1.6.1.- Propiedades ácido-base**

En el caso de las zeolitas, la sustitución isomórfica de un átomo de  $Si^{4+}$  por un átomo de  $Al^{3+}$  genera una carga negativa en la red cristalina. Para alcanzar la electroneutralidad, se incorporan cationes de los grupos I y II, los cuales compensan la carga negativa asociada a los tetraedros de aluminio. Así pues, estos cationes de compensación han de ser sustituidos por protones para transformar la zeolita a su forma ácida.

Convencionalmente, estos cationes de compensación se suelen sustituir por  $\text{NH}_4^+$ , mediante tratamientos de intercambio iónico seguidos por un tratamiento de descomposición térmica, que genera un  $\text{H}^+$  como ion de compensación de la carga negativa de los átomos de aluminio en la red cristalina. Este procedimiento permite preparar zeolitas con centros ácidos Brönsted. La fuerza de los centros ácidos de Brönsted depende del entorno que rodea a un átomo de aluminio, y en general, esta fuerza aumenta al disminuir la cantidad de aluminio en la red cristalina. Para una misma estructura zeolítica, a mayor relación Si/Al, menor número de centros ácidos hay en la red, pero con mayor fortaleza, ya que los grupos  $\text{AlO}_4^-$  están más aislados, y por tanto, la carga negativa de estos centros está más localizada<sup>[95]</sup>.

Para las zeolitas con alta relación Si/Al, que se han sintetizado en ausencia de cationes de los grupos I y II en el medio de síntesis, los centros Brönsted se obtienen mediante un simple tratamiento de calcinación que permite eliminar la materia orgánica recluida durante la síntesis.

En el caso de los silicoaluminofosfatos (SAPOs), el número y fortaleza de los centros ácidos Brönsted depende del mecanismo de sustitución isomórfica que tenga lugar en la estructura. La introducción de silicio a través del mecanismo II, (sustitución de  $\text{P}^{5+}$  por un  $\text{Si}^{4+}$ ), genera una carga negativa en la estructura, la cual es compensada por un  $\text{H}^+$ , que es obtenido tras calcinar o intercambiar con  $\text{NH}_4^+$  y calcinar. Asimismo, cuando el silicio se introduce mediante la combinación de los mecanismo II y III, el número de sitios ácidos presentes en la estructura se reduce, solamente a los átomos de silicio presentes en los bordes de esos dominios ricos en silicio<sup>[96]</sup>.

Las zeolitas también pueden presentar propiedades básicas dependiendo del catión de compensación inorgánico presente en el material zeolítico [97,98]. En estos casos, la basicidad reside en los oxígenos unidos a los aluminios de la red, presentando basicidad tipo Lewis [97-99]. La fortaleza básica de dichos cationes dependerá de la electronegatividad y del número de dichos cationes inorgánicos de compensación.

### **1.6.2.- Capacidad de intercambio catiónico**

La capacidad de intercambio catiónico en las zeolitas y los zeotipos, se debe a la presencia de los cationes compensadores de carga, que se encuentran en el interior de los poros y las cavidades de estas estructuras cristalinas. Estos cationes poseen una gran movilidad y, por lo tanto, se pueden intercambiar por otros. De este modo, cuanto mayor sea la carga negativa presente en la red, se necesitará un mayor número de cationes para compensar estas cargas, y mayor será la capacidad de intercambio iónico del material. En el caso de las zeolitas, la capacidad de intercambio iónico viene determinada por el contenido de aluminio de las mismas (mayor cantidad de  $Al^{3+}$ , mayor cantidad de cationes), mientras que en el caso de los SAPOs, no es posible establecer una correlación directa con respecto al contenido de silicio en los mismos, debido a los diferentes mecanismos de sustitución isomórfica que existen. Así pues, en los SAPOs, esta propiedad vendrá determinada por la composición y por el mecanismo a través del cual tenga lugar la inserción del silicio en la red.

### **1.6.3.- Capacidad de adsorción**

La capacidad de adsorción de las zeolitas y los zeotipos, viene determinada por la presencia de canales y cavidades en el interior de la estructura. Como se ha comentado anteriormente, dependiendo de las dimensiones de dichos canales,

estos materiales tienen capacidad de adsorber selectivamente moléculas en función de su tamaño y forma, actuando como auténticos tamices moleculares inorgánicos. No obstante, la composición química de estos materiales también influye en sus propiedades de adsorción, ya que en función de su composición estos materiales serán más o menos polares, y podrán seleccionar el tipo de molécula en función de la polaridad de esta.

Las zeolitas (baja relación Si/Al) son hidrófilas, debido a la interacción del dipolo de la molécula de agua con los campos electrostáticos localizados entre la carga positiva de los cationes compensadores de carga y la carga negativa presente en la red zeolítica. De manera general, se puede afirmar que en una zeolita, al disminuir el contenido de aluminio (es decir aumentar la relación de Si/Al), aumenta la hidrofobicidad de las mismas<sup>[100]</sup>. Así pues, los materiales zeolíticos puramente silíceos, son materiales altamente hidrófobos. Sin embargo, los zeotipos exhiben distinta hidrofobicidad dependiendo de su composición química, y de la distribución de los átomos que conforman la estructura cristalina.

### **1.7.- Aplicaciones de las zeolitas y de los zeotipos**

Las propiedades de las zeolitas y de los zeotipos descritas anteriormente, permiten su uso en un elevado número de aplicaciones industriales, tales como:

#### **1.7.1.- Adsorbentes**

Las zeolitas y los zeotipos se emplean como adsorbentes en procesos de separación y purificación de gases y líquidos, en función del tamaño de poro, de la dimensionalidad y de la configuración de los sistemas de canales, así como de la estabilidad estructural y de la polaridad que presenten<sup>[56,101]</sup>.

Las zeolitas y zeotipos se emplean por ejemplo 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) en emisiones de gases industriales y de automoción [56,100,102-104].

### 1.7.2.- Intercambiadores catiónicos

La gran movilidad que poseen los cationes de compensación alojados en el interior de los canales y cavidades de las zeolitas y zeotipos, favorece el intercambio de estos cationes por otros. Esta capacidad de intercambio catiónico, por ejemplo, permite el uso de las zeolitas y los zeotipos en procesos de purificación de aguas, extrayendo los iones de calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y de magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), que se encuentran disueltos en aguas domésticas e industriales [105,106]. La zeolita A sódica (NaA) se utiliza ampliamente como intercambiador catiónico en purificación de aguas, ya que permite intercambiar los cationes  $\text{Na}^+$  por los cationes  $\text{Ca}^+$  presentes en el agua. Esta zeolita también se añade como aditivo en la preparación de detergentes para atraer los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  [106,107].

Las zeolitas también se emplean para la eliminación de contaminantes tóxicos como el  $\text{NH}_4^+$ , el cual se encuentra presente en las aguas residuales procedentes de la industria [102], o iones radiactivos de las aguas residuales de las plantas nucleares [100].

### 1.7.3.- Catalizadores

La elevada superficie específica, la facilidad de generar centros ácidos en el interior de sus poros, y las restricciones que el tamaño de éstos imponen a los reactivos, estados de transición y productos (selectividad de forma), son algunas

de las principales propiedades que presentan las zeolitas y zeotipos, y que permiten su uso como catalizadores en determinados procesos químicos<sup>[87]</sup>.

Las zeolitas se han empleado ampliamente como catalizadores ácidos en procesos de refino del petróleo para la producción de combustibles, lubricantes y productos básicos para la petroquímica a partir del crudo <sup>[108-110]</sup>. En particular, se emplean como catalizadores en procesos de isomerización y alquilación de compuestos aromáticos, donde la selectividad de forma es un factor determinante en la distribución de los productos obtenidos <sup>[111,112]</sup>.

En los últimos años, debido a la volatilidad del precio del petróleo, la industria ha empezado a buscar otras alternativas al petróleo para obtener determinados productos de interés. Por ejemplo, la obtención de olefinas ligeras (etileno, propileno) a partir del metanol procedente del reformado del gas natural<sup>[113]</sup>. En el proceso de reacción de metanol a olefinas (MTO), se ha descrito que determinados SAPOs con tamaño de poro pequeño y grandes cavidades son catalizadores eficientes para esta reacción. Las grandes cavidades permiten la formación de los estados de transición intermedios necesarios para que la reacción tenga lugar, y la restricción del tamaño de poro pequeño permite difundir preferentemente a las olefinas lineales pequeñas hacia el exterior.

Además, los materiales zeolíticos microporosos se utilizan para abordar problemas medioambientales, tales como la reducción de emisiones de NOx. Estos óxidos de nitrógeno se generan principalmente en la combustión de combustibles fósiles, tanto en el transporte como en los procesos industriales <sup>[114]</sup>, aunque el mayor porcentaje de las emisiones de NOx provienen del transporte, especialmente de los vehículos diésel <sup>[115]</sup>. La reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx es una de las principales tecnologías que permite reducir las emisiones de

NO<sub>x</sub> a la atmósfera <sup>[116]</sup>. Se ha descrito que las zeolitas/zeotipos de tamaño de poro pequeño con grandes cavidades, que contienen centros metálicos en su interior, son catalizadores muy eficientes y estables para esta reacción.

Los materiales zeolíticos también se emplean como catalizadores en procesos de química fina <sup>[117-119]</sup>, principalmente en reacciones de interés para obtener productos farmacéuticos, y en la síntesis de aromas para la industria alimentaria y perfumería <sup>[120,121]</sup>.

### **1.7.4.- Otras aplicaciones**

Las zeolitas y zeotipos también se utilizan para otro tipo de aplicaciones emergentes. Por ejemplo, las cavidades de las zeolitas permiten llevar a cabo reacciones fotoquímicas en espacios confinados<sup>[122]</sup>, o la formación de nanopartículas de materiales semiconductores generando excelentes propiedades ópticas, magnéticas o electrónicas<sup>[123]</sup>. También se emplean como sensores químicos <sup>[124]</sup>, como aislantes en microchips <sup>[125]</sup> o como administrador de contrastes químicos en pacientes para resonancias magnéticas <sup>[126]</sup>.

## 1.8.- Referencias

- (1) Barrer, R. M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, **1982**.
- (2) Lowenstein, W. *American Mineralogist*, **1954**, 39, 92.
- (3) Baerlocher, C.; Meier, W. M.; Olson, D. H. "Atlas of zeolite Framework Types" 5th revised edition, *Elsevier* **2001**.
- (4) Reed, T. B.; Breck, D. W. *Journal of the American Chemical Society*, **1956**, 78, 5972.
- (5) Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L.; Olson, D. H.; Meier, W. M. *Nature*, **1978**, 272, 437.
- (6) Higgins, J. B.; LaPierre, R. B.; Schlenker, J. L.; Rohrman, A. C.; Wood, J. D.; Kerr, G. T.; Rohrbaugh, W. J. *Zeolites*, **1988**, 8, 446.
- (7) Lobo, R. F.; Tsapatsis, M.; Freyhardt, C. C.; Khodabandeh, S.; Wagner, P.; Chen, C.-Y.; Balkus, K. J.; Zones, S. I.; Davis, M. E. *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, 119, 8474.
- (8) LaPierre, R. B.; Rohrman jr, A. C.; Schlenker, J. L.; Wood, J. D.; Rubin, M. K.; Rohrbaugh, W. J. *Zeolites*, **1985**, 5, 346.
- (9) Dorset, D. L.; Kennedy, G. J.; Strohmaier, K. G.; Diaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; Corma, A. *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128, 8862.
- (10) Bergerhoff, G.; Baur, W. H.; Nowacki, W. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie*, **1958**, 193.
- (11) Leonowicz, M. E.; Lawton, J. A.; Lawton, S. L.; Rubin, M. K. *Science*, **1994**, 264, 1910.
- (12) Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; Cambor, M. A.; Diaz-Cabañas, M.-J.; Hiraga, K. *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, 123, 5370.
- (13) Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M. *Journal of the American Chemical Society*, **1982**, 104, 1146.
- (14) Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M. *Journal of the American Chemical Society*, **1984**, 106, 6092.
- (15) Messina, C. A.; Lok, B. M.; Flanigen, E. M., U.S. Pat. No. 4544143, **1985**.
- (16) Flanigen, E. M.; Lok, B. M.; Patton, R. L.; Wilson, S. T. *Pure Applied Chemistry*, **1986**, 58, 1351.
- (17) Flanigen, E. M.; Patton, R. L.; Wilson, S. T. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1988**, 37, 13.
- (18) Suib, S. L.; Winiecki, A. M.; Kostapapas, A. *Langmuir*, **1987**, 3, 483.
- (19) Blackwell, C. S.; Patton, R. L. *Journal of Physical Chemistry*, **1988**, 92, 3965.
- (20) Martens, J. A.; Mertens, M.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1988**, 37, 97.

- (21) Barthomeuf, D. *In Acidity and Basicity in Solids*. Theory, Assessment and Utility; Fraissard, J., Petrakis, L., Eds.; NATO ASI Ser. C **1993**; Vol. 444, p 375.
- (22) Martens, J. A.; Jacobs, P. A. In *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*; Weitkamp, L. P. a. J., Ed. Springer, Berlin, Heidelberg, **1999**, p 53.
- (23) Moliner, M.; Rey, F.; Corma, A. *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, *52*, 13880.
- (24) Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, *82*, 1.
- (25) Cubillas, P.; Anderson, M. W. In *Zeolites and Catalysis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA **2010**, p 1.
- (26) Barrer, R. M.; Baynham, J. W.; Bultitude, F. W.; Meier, W. M. *Journal of the Chemical Society*, **1959**, 195.
- (27) Flanigen, E. M.; Breck, D. W.; 137th Meeting of the ACS, Division of Inorganic Chemistry, Cleveland (OH) **1960**.
- (28) Kerr, G. T. *Journal of Physical Chemistry*, **1966**, *70*, 1047.
- (29) Kerr, G. T. *Zeolites*, **1989**, *9*, 451.
- (30) Burkett, S. L.; Davis, M. E. *Journal of Physical Chemistry*, **1994**, *98*, 4647.
- (31) Burkett, S. L.; Davis, M. E. *Chemistry of Materials*, **1995**, *7*, 920.
- (32) Burkett, S. L.; Davis, M. E. *Chemistry of Materials*, **1995**, *7*, 1453.
- (33) Barrer, R. M.; Ibbitson, D. A. *Transactions of the Faraday Society*, **1944**, *40*, 195.
- (34) Breck, D. W. *Journal of Chemical Education*, **1964**, *41*, 678.
- (35) Barrer, R. M.; Denny, P. J. *Journal of the Chemical Society*, **1961**, 971.
- (36) Aiello, R.; Barrer, R. M. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, **1970**, 1470.
- (37) Lok, B. M.; Cannan, T. R.; Messina, C. A. *Zeolites*, **1983**, *3*, 282.
- (38) Brun, A. M.; Harriman, A.; Tsuboi, Y.; Okada, T.; Mataga, N. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1995**, *91*, 4047.
- (39) Burton, A. W.; Zones, S. I. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2007**, *168*, 137.
- (40) Davis, M. E.; Lobo, R. F. *Chemistry of Materials*, **1992**, *4*, 756.
- (41) Wakihara, T.; Okubo, T. *Chemistry Letters*, **2005**, *3*, 276.
- (42) Gies, H.; Marker, B. *Zeolites*, **1992**, *12*, 42.
- (43) Ciric, J., U.S. Patent 3950496, **1976**.
- (44) Schmitt, K. D.; Kennedy, G. J. *Zeolites*, **1994**, *14*, 635.
- (45) M, A.; Dorset, D. L.; Kennedy, G. J.; Strohmaier, K. G. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2004**, *Volume 154, Part B*, 1274.
- (46) Lobo, R.; Zones, S.; Davis, M. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **1995**, *21*, 47.
- (47) Zones, S. I.; Nakagawa, Y.; Yuen, L. T.; Harris, T. V. *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, *118*, 7558.

- (48) Lee, G. S.; Nakagawa, Y.; Hwang, S. J.; Davis, M. E.; Wagner, P.; Beck, L.; Zones, S. I. *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, *124*, 7024.
- (49) Corma, A.; Díaz-Cabanas, M. J.; Jorda, J. L.; Martínez, C.; Moliner, M. *Nature*, **2006**, *443*, 842.
- (50) Moliner, M.; Díaz-Cabañas, M. J.; Fornés, V.; Martínez, C.; Corma, A. *Journal of Catalysis*, **2008**, *254*, 101.
- (51) Lobo, R. F.; Zones, S. I.; Davis, M. E. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **1995**, *21*, 47.
- (52) Kukoba, Y.; Helmkamp, M. M.; Zones, S. I.; Davis, M. E. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1996**, *6*, 213.
- (53) Corma, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Jorda, J. L.; Rey, F.; Sastre, G.; Strohmaier, K. G. *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, *130*, 16482.
- (54) Simancas, R.; Jordá, J. L.; Rey, F.; Corma, A.; Cantín, A.; Peral, I.; Popescu, C. *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, *136*, 3342.
- (55) Simancas, R.; Dari, D.; Velamazán, N.; Navarro, M. T.; Cantin, A.; Jorda, J. L.; Sastre, G.; Corma, A.; Rey, F. *Science (New York, N.Y.)*, **2010**, *330*, 1219.
- (56) Moliner, M.; Martínez, C.; Corma, A. *Chemistry of Materials*, **2014**, *26*, 246.
- (57) Dhainaut, J.; Daou, T. J.; Chappaz, A.; Bats, N.; Harbuzaru, B.; Lapisardi, G.; Chaumeil, H.; Defoin, A.; Rouleau, L.; Patarin, J. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2013**, *174*, 117.
- (58) Shantz, D. F.; Burton, A.; Lobo, R. F. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *31*, 61.
- (59) Moliner, M. *ISRN Materials Science*, **2012**, *2012*, 24.
- (60) Corma, A.; Rey, F.; Rius, J.; Sabater, M. J.; Valencia, S. *Nature*, **2004**, *431*, 287.
- (61) Balkus, K. J.; Kowalak, S.; Ly, K. T.; Hargis, C. D. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1991**, *69*, 93.
- (62) Balkus, K. J.; Hargis, C. D.; Kowalak, S. *ACS Symposium Series*, **1992**, *499*, 347.
- (63) Balkus, K. J.; Gabrielov, A. G.; Bedioui, F.; Devynck, J. *Inorganic Chemistry*, **1994**, *33*, 67.
- (64) Gabrielov, A. G.; Balkus, K. J.; Bedioui, F.; Devynck, J. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1994**, *2*, 119.
- (65) Balkus, K. J.; Shepelev, S. *Microporous Materials*, **1993**, *1*, 383.
- (66) Balkus, K. J.; Gabrielov, A. G., US Pat, 5489424, **1996**.
- (67) Balkus, K. J.; Gabrielov, A. G.; Zones, S. I.; Chan, I. Y.; Petr. Preprints **1995**, p 296.
- (68) Garcia, R.; Philp, E. F.; Slawin, A. M. Z.; Wright, P. A.; Cox, P. A. *Journal of Materials Chemistry*, **2001**, *11*, 1421.
- (69) Garcia, R.; Shannon, I. J.; Slawin, A. M. Z.; Zhou, W.; Cox, P. A.; Wright, P. A. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, *58*, 91.

- (70) Guth, J.-L.; Kessler, H. In *Catalysis and Zeolites*; Weitkamp, J., Puppe, L., Eds.; Springer Berlin Heidelberg **1999**, p 1.
- (71) Barrett, P. A.; Cambor, M. A.; Corma, A.; Jones, R. H.; Villaescusa, L. A. *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, *102*, 4147.
- (72) Guth, J. L.; Kessler, H.; Higel, J. M.; Lamblin, J. M.; Patarin, J.; Seive, A.; Chezeau, J. M.; Wey, R. In *Zeolite Synthesis*; American Chemical Society **1989**; Vol. 398, p 176.
- (73) Koller, H.; Wölker, A.; Eckert, H.; Panz, C.; Behrens, P. *Angewandte Chemie International Edition*, **1997**, *36*, 2823.
- (74) Zhdanov, S. P. In *Molecular Sieve Zeolites-I*; American Chemical Society **1974**; Vol. 101, p 20.
- (75) Feijen, E. J. P.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1994**, *84*, 3.
- (76) Erdem, A.; Sand, L. B. *Journal of Catalysis*, **1979**, *60*, 241.
- (77) Petrovic, I.; Navrotsky, A.; Davis, M. E.; Zones, S. I. *Chemistry of Materials*, **1993**, *5*, 1805.
- (78) Hou, L.-Y.; Thompson, R. W. *Zeolites*, **1989**, *9*, 526.
- (79) Warzywoda, J.; Thompson, R. W. *Zeolites*, **1991**, *11*, 577.
- (80) Gora, L.; Thompson, R. W. *Zeolites*, **1995**, *15*, 526.
- (81) Brunner, G. O.; Meier, W. M. *Nature*, **1989**, *337*, 147.
- (82) Annen, M. J.; Davis, M. E.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1991**, 1175.
- (83) McCusker, L. B.; Grosse-Kunstleve, R. W.; Baerlocher, C.; Yoshikawa, M.; Davis, M. E. *Microporous Materials*, **1996**, *6*, 295.
- (84) Cheetham, A. K.; Fjellvg, H.; Gier, T. E.; Kongshaug, K. O.; Lillerud, K. P.; Stucky, G. D. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2001**, *135*, 158.
- (85) Hartmann, M.; Kevan, L. *Research on Chemical Intermediates*, **2002**, *28*, 625.
- (86) Pastore, H. O.; Coluccia, S.; Marchese, L. *Annual Review of Materials Research*, **2005**, *35*, 351.
- (87) Corma, A. *Chemical Reviews*, **1997**, *97*, 2373.
- (88) Millini, R.; Perego, G.; Bellussi, G. *Topics in Catalysis*, **1999**, *9*, 13.
- (89) Blasco, T.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; Vidal-Moya, J. A.; Zicovich-Wilson, C. M. *Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, *106*, 2634.
- (90) Sastre, G.; Vidal-Moya, J. A.; Blasco, T.; Rius, J.; Jordá, J. L.; Navarro, M. T.; Rey, F.; Corma, A. *Angewandte Chemie International Edition*, **2002**, *41*, 4722.
- (91) Jiang, J.; Yu, J.; Corma, A. *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, *49*, 3120.
- (92) Bellussi, G.; Rigutto, M. S. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1994**, *85*, 177.
- (93) Corma, A.; García, H. *Chemical Reviews*, **2002**, *102*, 3837.

- (94) Moliner, M.; Corma, A. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, *189*, 31.
- (95) Beaumont, R.; Barthomeuf, D. *Journal of Catalysis*, **1972**, *26*, 218.
- (96) Briend, M.; Peltre, M. J.; Massiani, P.; Man, P. P.; Vomscheid, R.; Derewinski, M.; Barthomeuf, D. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1994**, *84*, 613.
- (97) Barthomeuf, D. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1991**, *Volume 65*, 157.
- (98) Huang, M.; Kaliaguine, S.; Auroux, A. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1995**, *Volume 97*, 311.
- (99) Schoonheydt, R. A.; Geerlings, P.; Pidko, E. A.; van Santen, R. A. *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, *22*, 18705.
- (100) Flanigen, E. M. In *Zeolites: Science and Technology*; F.R. Ribeiro, A. E. R., L.D. Rollman, C. Naccache, Ed.; NATO ASI Series E **1984**; Vol. 80, p 3.
- (101) Bein, T.; Mintova, S. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2005**, *157*, 263.
- (102) Breck, D. W. In *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*; Wiley, J., Ed. New York, **1974**.
- (103) Cheung, O.; Hedin, N. *RSC Advances*, **2014**, *4*, 14480.
- (104) Palomino, M.; Corma, A.; Rey, F.; Valencia, S. *Langmuir*, **2010**, *26*, 1910.
- (105) Thomas, T. L., U.S. Patent 3033641, **1962**.
- (106) Ayele, L.; Pérez-Pariente, J.; Chebude, Y.; Díaz, I. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2015**, *215*, 29.
- (107) Weitkamp, J. *Solid State Ionics*, **2000**, *131*, 175.
- (108) Degnan, T., Jr. *Topics in Catalysis*, **2000**, *13*, 349.
- (109) Marcilly, C. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2001**, *135*, 37.
- (110) Corma, A.; Martínez, A. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2005**, *157*, 337.
- (111) Marcilly, C. *Topics in Catalysis*, **2000**, *13*, 357.
- (112) Degnan Jr, T. F. *Journal of Catalysis*, **2003**, *216*, 32.
- (113) Olsbye, U.; Svelle, S.; Bjørgen, M.; Beato, P.; Janssens, T. V. W.; Joensen, F.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, *51*, 5810.
- (114) Skalska, K.; Miller, J. S.; Ledakowicz, S. *Science of the Total Environment*, **2010**, *408*, 3976.
- (115) Heck, R. M.; Farrauto, R. J.; Gulati, S. T. In *Catalytic air pollution control: Commercial technology*. New York : Wiley-Interscience **2002**.
- (116) Forzatti, P.; Lietti, L.; Nova, I.; Tronconi, E. *Catalysis Today*, **2010**, *151*, 202.
- (117) Corma, A.; Martínez, A. *Advanced Materials*, **1995**, *7*, 137.
- (118) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. In *Zeolites and Catalysis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA **2010**, p 775.

- (119) Moliner, M. *Dalton Transactions*, **2014**, 43, 4197.
- (120) Climent, M. J.; Corma, A.; Vely, A.; Susarte, M. *Journal of Catalysis*, **2000**, 196, 345.
- (121) Climent, M. J.; Corma, A.; Vely, A. *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 263, 155.
- (122) Ramamurthy, V.; Corbin, D. R.; Eaton, D. F. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1989**, 1213.
- (123) Ozin, G. A.; Kuperman, A.; Stein, A. *Angewandte Chemie International Edition*, **1989**, 28, 359.
- (124) Tess, M. E.; Cox, J. A. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **1999**, 19, 55.
- (125) Miller, R. D. *Science*, **1999**, 286, 421.
- (126) Balkus, K. J.; Bresinska, I.; Kowalak, S.; Young, S. W. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **1991**, 225.

## **Capítulo 2. OBJETIVOS**



En la presente tesis doctoral se pretende llevar a cabo la síntesis de distintos materiales microporosos cristalinos con topologías de red y composiciones químicas adecuadas, para su posterior aplicación como catalizadores en procesos químicos de interés industrial. Para ello, se propone el uso de agentes directores de estructura orgánicos específicos para el diseño de dichos materiales microporosos. Los objetivos generales son los siguientes:

- Uno de los objetivos de la tesis doctoral se centrará en la preparación de materiales zeolíticos de poro pequeño conteniendo átomos de cobre en su interior, para su aplicación como catalizadores activos y estables en la reacción de reducción catalítica selectiva (RCS) de NO<sub>x</sub> con amoníaco. En el presente trabajo se ha desarrollado el uso combinado de complejos de cobre junto a ADEOs específicos capaces de dirigir la estructura cristalina deseada, con el fin de obtener en una única etapa los catalizadores de cobre con la composición y distribución química adecuada para su uso en la reacción de RCS de NO<sub>x</sub>.

- Otro de los objetivos que se persigue en la presente tesis doctoral es la síntesis de zeotipos de poro pequeño con grandes cavidades y con una distribución controlada de los átomos de red a lo largo de la estructura cristalina. De manera particular, se pretende sintetizar silicoaluminofosfatos (SAPOs) de poro pequeño con grandes cavidades que presenten una composición y acidez adecuada para su aplicación como catalizadores activos en la reacción de metanol a olefinas (MTO). Para ello, se ha propuesto el uso de amonios aromáticos voluminosos y rígidos como ADEO los cuales pueden auto-ensamblarse en el gel de síntesis formando dímeros voluminosos a través de interacciones  $\pi-\pi$ . Estos dímeros auto-ensamblados presentan unas propiedades físico-químicas (forma, tamaño, rigidez, distribución de la carga) adecuadas no sólo para estabilizar las grandes cavidades

presentes en la estructura de estos materiales sino también para posicionar preferentemente las especies de Si en forma aislada en la red cristalina del material.

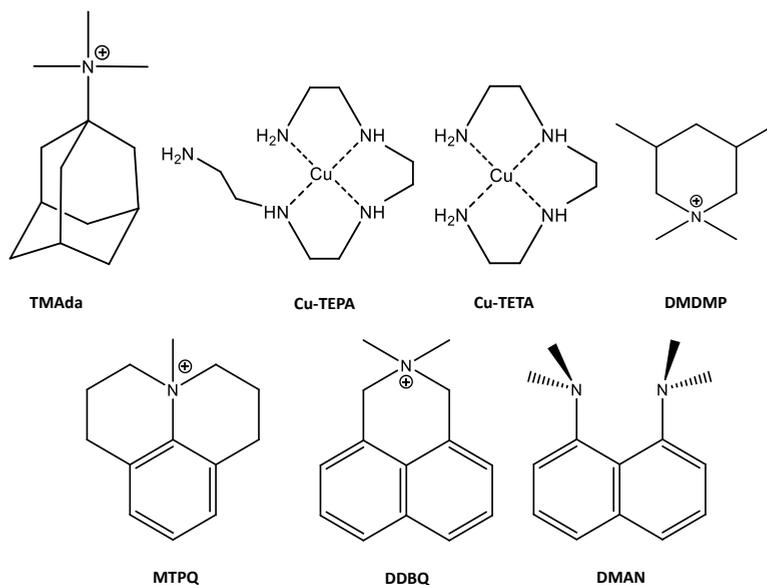
- Por último, otro de los objetivos de la presente tesis doctoral es la síntesis de catalizadores zeolíticos con grandes poros que puedan permitir la reactividad y la formación de moléculas voluminosas a lo largo de sus poros. Con el objetivo de sintetizar este tipo de materiales, se ha propuesto el uso por primera vez de esponjas de protones aromáticas como ADEOs, las cuales presentan una geometría, rigidez e hidrofobicidad adecuadas para dirigir la cristalización de zeolitas con poros grandes o extra-grandes.

# **Capítulo 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**



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

A continuación se detalla la síntesis de los agentes directores de estructura orgánicos (ADEO) empleados en la presente tesis doctoral (ver **Figura 3.1.1**).



**Figura 3.1.1. Compuestos orgánicos empleados en la presente tesis doctoral como ADEOs**

Normalmente, los ADEOs se obtienen en forma de haluro. Para obtener la forma hidróxido de los mismos, se utiliza una resina de intercambio aniónico (*DOWER SBR*) como fuente de aniones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ). El intercambio se realiza disolviendo una determinada cantidad del ADEO en forma de haluro en agua miliQ, añadiendo la cantidad de resina necesaria. A continuación, se deja en agitación toda la noche, y finalmente, se separa la disolución acuosa de la resina por filtración. La disolución obtenida se valora con una disolución de ácido

clorhídrico 0.1 N (*Sigma-Aldrich*), empleando una disolución de fenolftaleína como indicador.

Todos los productos orgánicos se han caracterizado por análisis elemental de C, H, y N y por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para determinar la pureza de los mismos.

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

Para sintetizar el agente director de estructura TMAda (ver **Figura 3.1.1**), se mezclan 29.6 g de clorohidrato de 1-adamantamina (99%, *Alfa Aesar*) y 64 g de carbonato potásico (*Sigma-Aldrich*) en 320 ml de cloroformo (99 %, *J.T.Baker*). A continuación se añaden 75 g de yoduro de metilo (99.5%, *Sigma-Aldrich*) gota a gota mientras el balón de vidrio donde se encuentra la mezcla reactiva permanece en agitación en un baño con hielo. La mezcla resultante se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 5 días. Posteriormente, el precipitado obtenido se filtra y se lava con éter dietílico ( $\geq 99\%$ , *Aldrich*), obteniéndose la sal cuaternaria deseada en forma de yoduro (rendimiento mayor del 90%).

### 3.1.2.- Síntesis del complejo de $\text{Cu}^{2+}$ con la tetraetilenpentamina (Cu-TEPA)

Para sintetizar el complejo de cobre (Cu-TEPA, ver **Figura 3.1.1**), se mezclan 324.9 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  (98%, *Alfa*) con 74.3 mg de TEPA (99%, *Aldrich*) y se mantiene la mezcla en agitación durante 2 horas, obteniéndose el complejo de cobre (Cu-TEPA) deseado.

### 3.1.3.- Síntesis del complejo de $\text{Cu}^{2+}$ con la trietilentetramina (Cu-TETA)

Para sintetizar el complejo de cobre (Cu-TETA, ver **Figura 3.1.1**), se mezclan 799.2 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II) (98%, Alfa) con 145.5 mg de trietilentetramina (99%, Aldrich) y se mantiene la mezcla en agitación durante 2 horas, obteniéndose el complejo de cobre (Cu-TETA) deseado.

### 3.1.4.- Síntesis del yoduro de 1,1,3,5-tetrametilpiperidin-1-io (DMDMP)

Para sintetizar el ADEO DMDMP (ver **Figura 3.1.1**) se mezclan 10 g de 3,5-dimetilpiperidina ( $\geq 96\%$ , Sigma-Aldrich) con 19.51 g de bicarbonato potásico (99.7%, Sigma-Aldrich) y se disuelven en 140 ml de metanol (99.8%, Sigma-Aldrich). A continuación se añaden 54 ml de yoduro de metilo ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 5 días a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la mezcla reactiva se filtra para eliminar el bicarbonato potásico. La disolución filtrada se concentra parcialmente mediante rotavapor. Una vez evaporado parcialmente el metanol, la disolución se lava con cloroformo varias veces y se le añade sulfato magnésico ( $\geq 99.5\%$ , Sigma-Aldrich). La mezcla se filtra para eliminar el sulfato magnésico, y la sal del amonio se obtiene por precipitación con dietiléter. El rendimiento final del yoduro de 1,1,3,5-tetrametilpiperidin-1-io es del 85%.

### 3.1.5.- Síntesis del yoduro de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolinio (MTPQ)

Para sintetizar la molécula orgánica MTPQ en su forma yoduro (ver **Figura 3.1.1**), se adicionan 4.7 g de anilina ( $\geq 95\%$ , *Sigma-Aldrich*), 21.2 g de carbonato sódico anhidro ( $99.0\%$ , *Sigma-Aldrich*) y 126.4 g de 1-bromo-3-cloropropano ( $99\%$ , *Aldrich*) en un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo y agitación magnética. La mezcla se calienta gradualmente con agitación vigorosa bajo atmósfera de nitrógeno (de  $70^{\circ}\text{C}$  a  $160^{\circ}\text{C}$  en 1 hora y se mantiene 24 h). Después de enfriar la mezcla, se basifica con NaOH (*Scharlau*) y se extrae con tres porciones de éter. Los extractos orgánicos recogidos se lavan con agua y se tratan con ácido clorhídrico 2N (*Sigma-Aldrich*). El extracto ácido se basifica con NaOH y se extrae con éter. El extracto etéreo se lava con una disolución acuosa de NaCl (*Sigma-Aldrich*) y se seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro ( $\geq 99\%$ , *Sigma-Aldrich*). El disolvente se elimina en rotavapor para dar lugar a la amina con un rendimiento del 85%. A continuación, se adicionan 10 g de la amina disuelta en 100 ml de cloroformo a un matraz de fondo redondo. Finalmente, se añaden 24.5 g de yoduro de metilo y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 días. Después de este tiempo, se adiciona nuevamente yoduro de metilo y se deja en agitación durante 3 días más. Transcurrido este tiempo se recoge un sólido por filtración, se lava exhaustivamente con éter y se seca. La sal de amonio cuaternario resultante se obtiene con un rendimiento del 90%.

### 3.1.6.- Síntesis del yoduro de 2,2-dimetil-2,3-dihidro-1H-benzo[de]isoquinoli-2-io (DDBQ)

Para sintetizar la molécula orgánica DDBQ (ver **Figura 3.1.1**) en forma yoduro, se suspenden 21.7 g de anhídrido 1,8-naftálico comercial (*Sigma-Aldrich*) en una suspensión acuosa de 40% en peso de N-metilamina (40%, *Sigma Aldrich*). La suspensión se calienta a reflujo durante 72 horas. Transcurrido este periodo, se deja enfriar a temperatura ambiente y el sólido blanco formado se filtra a vacío, proporcionando 23.1 g de N-metil-1,8-naftalimida (100%). En segundo lugar, en un matraz de dos bocas secado en estufa, se introducen 14.8 g de  $\text{LiAlH}_4$  (95%, *Aldrich*) bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , y a continuación se suspende en 600 ml de THF anhidro ( $\geq 99.5\%$ , *Sigma-Aldrich*). Dicha suspensión se enfría en un baño de hielo y se añaden sobre ella 100.0 ml de una disolución  $\text{AlCl}_3$  en THF (0.5 M en THF, *Aldrich*). Posteriormente, se adicionan 23.4 g de la N-metil-1,8-naftalimida obtenida previamente en pequeñas porciones. La mezcla se agita primero a temperatura ambiente durante 30 minutos, luego se calienta a reflujo durante 7 horas, y finalmente, se deja en agitación continua a temperatura ambiente toda la noche. Entonces, se baja de nuevo la temperatura con un baño de hielo, neutralizando el exceso de reactivo por adición lenta de 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Después de 30 minutos, las sales formadas se filtran a través de un filtro de pliegues, lavándolas con THF y acetato de etilo anhidro (99.8%, *Sigma-Aldrich*). El filtrado obtenido se concentra a vacío obteniendo la amina deseada en forma de aceite amarillo (14.9 g, 73%), sin necesidad de mayor purificación. Finalmente, se añade lentamente 50 ml de yoduro de metilo a una disolución de 14.9 g de 2-metil-1,3-dihidrobenc[de]isoquinolin-2-io en 75 ml de metanol. La mezcla se mantiene en agitación continua a temperatura ambiente durante una semana. Transcurrido

este periodo y ante la ausencia de precipitado, la mezcla se concentra a vacío. El sólido obtenido se lava con abundante acetonitrilo. La suspensión resultante se filtra a vacío, obteniéndose 18.3 g (69%) de la sal de amonio deseada en forma de sólido blanco.

### 3.1.7.- 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (DMAN)

La molécula orgánica 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (DMAN), empleada en este trabajo como ADEO (ver **Figura 3.1.1**), se encuentra disponible comercialmente (99%, *Sigma-Aldrich*).

## 3.2.- Síntesis de los materiales microporosos

### 3.2.1.- Reactivos empleados

Los reactivos empleados en la síntesis de los materiales que se describen en el presente trabajo son los siguientes:

- Hidróxido sódico (NaOH), (20%; *Aldrich*).
- Hidróxido de aluminio [Al(OH)<sub>3</sub>], (66%; *Sigma-Aldrich*).
- Sílice coloidal (LUDOX AS-40), (40%; *Aldrich*).
- Sulfato de cobre (Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), (98%, *Alfa*).
- Tetraetilenpentamina (TEPA), (99%, *Aldrich*).
- Trietilentetramina (TETA), (99%, *Aldrich*).
- Fluoruro de amonio (NH<sub>4</sub>F), (10%; *Aldrich*).

- Ácido ortofosfórico ( $H_3PO_4$ ), (85 %; Aldrich).
- Alúmina ( $Al_2O_3$ ), (75%; Condea).
- Dietilamina (DEA), (99%; Aldrich).
- Bromuro de tetraetilamonio (TEABr), (99%; Sigma-Aldrich).
- N,N-diisopropiletilamina (DIPEA), (99%; Aldrich).
- Ácido fluorídrico (HF), (48%; Sigma-Aldrich).
- 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (DMAN), (99%, Sigma-Aldrich)
- Agua miliQ (Milipore).
- Nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ), ( $\geq 99.0\%$ , Sigma-Adrich).
- Acetato de cobre (II) [ $Cu(CH_3CO_2)_2$ ], (98%, Aldrich).
- Disoluciones acuosas de los ADEOs en su forma hidróxido, descritos en el apartado anterior.

#### 3.2.2.- Condiciones de síntesis de los materiales microporosos

En el procedimiento de preparación de un material microporoso, se mezclan algunos de los reactivos descritos anteriormente, dando lugar a lo que se denomina gel de síntesis. Estos geles de síntesis, se transfieren al interior de un autoclave o un multiautoclave de acero con fundas de Teflón. Estos autoclaves se calientan en un horno a una temperatura comprendida entre 100 y 200°C, durante el tiempo necesario en condiciones estáticas ó dinámicas. Transcurrido este tiempo, el sólido resultante se recupera mediante filtración, lavándose

abundantemente con agua, y secándose posteriormente a 100°C. El sólido obtenido se caracteriza por difracción de rayos X (DRX) y las técnicas necesarias para conocer sus propiedades físico-químicas.

Después de cada experimento, las fundas de Teflón de los autoclaves se lavan con agua y jabón, y posteriormente con una disolución de HF al 10%, con el fin de evitar que los cristales residuales de zeolita depositados en el Teflón actúen como siembra en posteriores experimentos.

A continuación, se describen los procedimientos de síntesis detallados de los materiales microporosos más relevantes obtenidos a lo largo de la presente tesis doctoral.

### **3.2.2.1.- Síntesis de la zeolita Cu-SSZ-13 sintetizada en medio alcalino**

La síntesis del material Cu-SSZ13-2, que se estudia en el **apartado 4.2.2**, se emplea como referencia para describir el procedimiento general de síntesis en medio OH de las zeolitas Cu-SSZ-13 estudiadas en el presente trabajo.

En primer lugar, se prepara el complejo de cobre mezclando mezclan 324.9 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  con 74.3 mg de TEPA. Esta mezcla se mantiene en agitación durante 2 horas. En segundo lugar, se añaden a la disolución anterior 246 mg de  $\text{H}_2\text{O}$  miliQ, 161.5 mg de una disolución al 20% en peso de NaOH y 534.7 mg de una disolución al 16% en peso de hidróxido de TMA. La mezcla resultante se mantiene en agitación durante 15 minutos. Finalmente, se añaden 20.8 mg de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y 614.0 mg de LUDOX al gel de síntesis, y se mantiene en agitación evaporando agua, hasta que la mezcla

de reacción alcanza la relación de agua deseada. La composición final del gel es la siguiente:

15 SiO<sub>2</sub>: 1 Al(OH)<sub>3</sub>: 3 NaOH: 1.5 TMAOH: 1.5 Cu-TEPA: 300 H<sub>2</sub>O

El gel se transfiere a un autoclave con fundas de Teflón y se introducen en el horno a 150°C en condiciones estáticas durante 14 días. Tras el tratamiento hidrotermal, el sólido se recupera por filtración, se seca a 100°C durante 12 horas y, finalmente, se calcina en aire a 550°C durante 4 horas.

### **3.2.2.2.- Síntesis de la zeolita Cu-SSZ-13 sintetizada en medio fluoruro**

La síntesis del material Cu-SSZ13-5, que se estudia en el **apartado 4.2.3**, se emplea como referencia para describir el procedimiento de síntesis en medio F de las zeolitas Cu-SSZ-13 estudiadas en el presente trabajo.

En una síntesis típica de la zeolita Cu-SSZ-13 en medio fluoruro, se mezclan 197.6 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con 47.0 mg de TEPA. Esta mezcla se mantiene en agitación durante 2 horas. En segundo lugar, se añaden 1335.8 mg de una disolución al 16% en peso de hidróxido de TMAA, y la mezcla se mantiene en agitación durante 15 minutos. Posteriormente, se añaden 15.5 mg de Al(OH)<sub>3</sub> y 740.4 mg de LUDOX a la mezcla reactiva, y el gel resultante se deja en agitación durante 30 minutos. Finalmente, se añaden 376.7 mg de una disolución acuosa al 10% en peso de NH<sub>4</sub>F, y la mezcla se mantiene en agitación evaporando H<sub>2</sub>O, hasta que la mezcla de

reacción alcanza la cantidad de agua deseada. La composición final del gel es la siguiente:



La mezcla resultante se transfiere a un autoclave con fundas de Teflón y se introduce en el horno a 150°C en condiciones estáticas durante 14 días. Tras el tratamiento hidrotermal, el sólido se recupera por filtración, se seca a 100°C durante 12 horas y, finalmente, se calcina en aire a 550°C durante 4 horas.

### 3.2.2.3.- Síntesis del zeotipo Cu-SAPO-34

La síntesis del material SAPO34-17, que se estudia en el **apartado 4.3**, se emplea como referencia para describir el procedimiento general de síntesis de los zeotipos Cu-SAPO-34 estudiados en el presente trabajo.

En primer lugar, se prepara el complejo de cobre mezclando 155.7 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  con 36.8 mg de TEPA, manteniendo la mezcla en agitación durante 2 horas. En segundo lugar, se añaden 455.2 mg de  $\text{H}_2\text{O}$  miliQ, 195.6 mg de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y 261 mg de TEABr, manteniendo la mezcla en agitación durante 5 minutos. En tercer lugar se introducen 159.9 mg de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 105.6 mg de LUDOX y 12 mg de cristales de SAPO-34 como siembra en la mezcla reactiva, y el gel se agita durante 10 minutos. Finalmente, se insertan 53 mg de DEA, y el gel resultante se deja en agitación hasta alcanzar la siguiente composición:

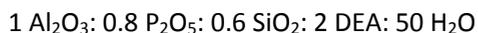


La mezcla resultante se transfiere a un autoclave con fundas de Teflón y se introduce en el horno a 150°C en condiciones estáticas durante 5 días. Tras el tratamiento hidrotermal, el sólido se recupera por filtración, se seca a 100°C durante 12 horas y, finalmente, se calcina en aire a 550°C durante 4 horas.

#### 3.2.2.4.- Síntesis del zeotipo SAPO-34 intercambiado con cobre

La síntesis del material SAPO34<sub>inter</sub>, que se estudia en el **apartado 4.3**, se emplea como referencia para describir el procedimiento general de síntesis de los materiales intercambiados con cobre (Beta, SAPO-18), estudiados a lo largo de la presente tesis doctoral.

Se disuelven 2050 mg de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en 8700 mg de agua destilada, y se mantienen en agitación durante 5 minutos. Posteriormente, se introducen 1500 mg de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1040 mg de LUDOX. Finalmente, se añade 1650 mg de DEA en el gel de síntesis, y se mantiene en agitación hasta alcanzar la siguiente composición final:



La mezcla resultante se transfiere a un autoclave con fundas de Teflón y se introduce en el horno a 200°C en condiciones dinámicas durante 72 horas. El producto resultante se filtra, se lava con agua desionizada y se seca a 100°C durante 24 horas. El SAPO-34 se calcina en aire a 550°C durante 4 horas para eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de la estructura.

A continuación, el SAPO-34 calcinado se lava con una disolución de NaNO<sub>3</sub> (0.04 M) y posteriormente, se intercambia a temperatura ambiente con

una solución de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  (relación líquido/sólido de 10 g/l). Finalmente, la muestra se filtra, se lava con agua desionizada y se calcina a  $550^\circ\text{C}$  en aire durante 4 horas.

### 3.2.2.5.- Síntesis del zeotipo Cu-SAPO-18

La síntesis de la zeolita SAPO18-6, que se estudia en el **apartado 4.4.3**, se emplea como referencia para describir el procedimiento de síntesis general de los zeotipos Cu-SAPO-18.

El primer lugar se prepara el complejo metálico de Cu-TETA, mezclando 799.2 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de sulfato de cobre (II) con 145.5 mg de trietilentetramina (TETA). Esta mezcla se mantiene en agitación durante 2 horas. A continuación, se añaden 2800 mg de agua destilada y 1043.2 mg de ácido ortofosfórico, manteniendo la disolución resultante en agitación durante 5 minutos. Posteriormente, se añaden 8405 mg de una disolución acuosa al 17.1% en peso de hidróxido de DMDMP, y se mantiene en agitación otros 5 minutos. Finalmente, se introducen 734.5 mg de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 254.2 mg de una suspensión coloidal de sílice (LUDOX), manteniendo la mezcla en agitación hasta alcanzar la concentración deseada. La composición final del gel es:

1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0.84  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 0.3  $\text{SiO}_2$ : 0.19 Cu-TETA: 1.68 DMDMP: 111.2  $\text{H}_2\text{O}$

El gel de síntesis se transfiere a un autoclave con funda de Teflón y se introduce en el horno a  $175^\circ\text{C}$  en condiciones dinámicas durante 6 días. Tras el tratamiento hidrotermal, el sólido se recupera por filtración, se seca a  $100^\circ\text{C}$  durante 12 horas y, finalmente, se calcina en aire a  $550^\circ\text{C}$  durante 4 horas.

### 3.2.2.6.- Síntesis del zeotipo STA-6

La síntesis del material SAS-4, el cual se estudia en el **apartado 5.2.2**, se emplea como referencia para describir el procedimiento general de síntesis de los zeotipos STA-6 estudiados en el presente trabajo.

Para sintetizar el zeotipo SAS-4, se mezclan 80.3 mg de  $H_3PO_4$  con 1995.7 mg de una disolución acuosa al 7.7% en peso del hidróxido de MTPQ. A esta mezcla se le añaden 54.1 mg de  $Al_2O_3$  y se deja en agitación durante 5 minutos. Finalmente, se adicionan 12.6 mg de LUDOX manteniendo la mezcla en agitación hasta alcanzar la concentración deseada. La composición final del gel es:



La mezcla resultante se transfiere a un autoclave con fundas de Teflón y se calienta a  $150^\circ C$  durante 5 días en condiciones estáticas. Tras el tratamiento hidrotermal, el sólido se recupera por filtración, se seca a  $100^\circ C$  durante 12 horas, y finalmente, se calcina en flujo de aire a  $600^\circ C$  durante 8 horas (rampa térmica de  $1^\circ C/min$  en flujo de  $N_2$  hasta alcanzar los  $600^\circ C$ ).

### 3.2.2.7.- Síntesis del zeotipo SAPO-42

La síntesis del material LTA-4, el cual se estudia en el **apartado 5.3.1**, se emplea como referencia para describir el procedimiento general de síntesis de los zeotipos SAPO-42 estudiados en el presente trabajo.

Se mezclan 3200 mg de una disolución al 7.4% en peso de hidróxido de DDBQ con 116 mg de ácido ortofosfórico, manteniendo la mezcla en agitación

durante 30 minutos hasta homogenización. A continuación, se añaden 81 mg de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 7 mg de cristales de LTA como siembra, y se mantiene en agitación durante 10 minutos. Finalmente, se adicionan 26 mg de una suspensión coloidal de sílice (LUDOX), dejando el gel resultante en agitación hasta alcanzar la concentración deseada. La composición final del gel es:



Este gel se inserta en un autoclave de acero con una funda de Teflón, y se calienta a  $175^\circ\text{C}$  durante cinco días en condiciones estáticas. Tras el tratamiento hidrotermal, el sólido se recupera por filtración, se seca a  $100^\circ\text{C}$  durante 12 horas, y finalmente, se calcina en flujo de aire a  $580^\circ\text{C}$  durante 4 horas (rampa térmica de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  en flujo de  $\text{N}_2$  hasta alcanzar los  $580^\circ\text{C}$ ).

#### **3.2.2.8.- Síntesis del zeotipo SAPO-42 en medio fluoruro**

Para mostrar el procedimiento general de síntesis de los zeotipos SAPO-42 en medio fluoruro, se emplea como referencia la síntesis del material LTA-6, el cual se estudia en el **apartado 5.3.3**.

Se mezclan 12073 mg de una disolución al 17% en peso de hidróxido de MTPQ con 1099 mg de ácido ortofosfórico, manteniendo la mezcla en agitación durante 30 minutos hasta homogenización. A continuación, se añaden 717 mg de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 157 mg de una suspensión coloidal de sílice (LUDOX), y la mezcla se mantiene en agitación durante 15 minutos. Finalmente, se adicionan 52 mg de ácido fluorhídrico, manteniendo la mezcla en agitación hasta alcanzar la concentración deseada. La composición final del gel es:

1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.92 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0.196 SiO<sub>2</sub>: 1.88 MTPQ: 0.24 HF: 39.2 H<sub>2</sub>O

Este gel se inserta en un autoclave con una funda de Teflón, y se calienta a 175°C durante 5 días en condiciones dinámicas. Tras el tratamiento hidrotérmico, el sólido se recupera por filtración, se seca a 100°C durante 12 horas, y finalmente, se calcina en flujo de aire a 580°C durante 4 horas (rampa térmica de 1°C/min en flujo de N<sub>2</sub> hasta alcanzar los 580°C).

### 3.2.2.9.- Síntesis del zeotipo ITQ-51

Se mezclan 257 mg de DMAN, 615 mg de H<sub>2</sub>O desionizada y 216 mg de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, manteniéndose la mezcla resultante en agitación hasta homogenización. Posteriormente, se añaden 143 mg de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 58.8 mg de LUDOX, y se deja el gel resultante en agitación hasta alcanzar la concentración deseada. La composición final del gel es:

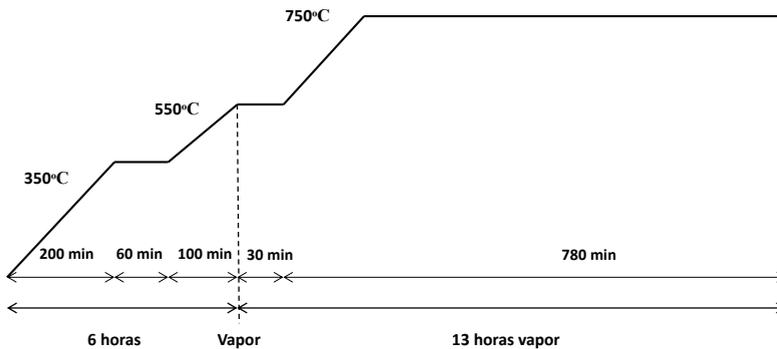
1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.9 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0.4 SiO<sub>2</sub>: 1.2 DMAN: 38 H<sub>2</sub>O

Este gel se transfiere a un autoclave de acero con funda de Teflón, y se calienta a 150°C durante 5 días en condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el sólido resultante se recupera por filtración, se seca a 100°C durante 12 horas y, finalmente, se calcina en flujo de aire a 540°C durante 4 horas.

### 3.3.- Tratamiento térmico en presencia de vapor de agua de las muestras que contienen cobre

Los materiales que contienen cobre, se someten a tratamientos térmicos a elevadas temperaturas en presencia de vapor de agua con el fin de estudiar su

estabilidad hidrotermal. El tratamiento se lleva a cabo en una mufla de vapor, a la que se introduce un flujo continuo de agua (2.2 ml/min), siguiendo el procedimiento descrito en la **Figura 3.3.1**.



**Figura 3.3.1. Rampas de temperatura seleccionadas para el tratamiento térmico de los materiales preparados en presencia de vapor de agua**

### 3.4.- Técnicas de caracterización

Los materiales microporosos que se estudian en la presente tesis doctoral se caracterizan a través de las siguientes técnicas físico-químicas:

#### 3.4.1.- Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X se emplea para identificar las fases cristalinas obtenidas. Todos los materiales cristalinos poseen un difractograma de rayos X característico, lo que permite identificar si existe una única fase cristalina o mezclas de fases.

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron según el método de polvo en un difractómetro Philips 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. El equipo de difracción posee una plataforma con movimiento en los ejes X-Y-Z, de manera que se pueden preparar múltiples muestras en paralelo.

También se emplea la técnica de difracción de rayos X en polvo combinada con tratamientos térmicos “in-situ” en atmósfera controlada, para estudiar la estabilidad térmica de los materiales cristalinos en atmósfera inerte ( $N_2$ ). Para la ejecución de estas medidas, se emplea un difractómetro equipado con una cámara de alta temperatura y alto vacío Anton Paar modelo HTK 16.

En este equipo, 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  $CuK\alpha_{1,2}$  ( $\lambda=1.5406, 1.5441 \text{ \AA}$ ) y un detector X'Celerator. El voltaje del tubo y la corriente fueron 45 kV y 40 mA, respectivamente, mientras que el rango de medida ( $2\theta$ ) fue desde  $3.0^{\circ}$  hasta  $75.0^{\circ}$ , con un espaciado de  $0.017^{\circ}$  ( $2\theta$ ) y un tiempo de 1200 s por paso.

#### **3.4.2.- Análisis elemental**

El contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno presente en las muestras orgánicas se determinó mediante análisis elemental utilizando un equipo Fisons EA1108 y sulfanilamida como referencia.

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

La espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente (ICP-OES), es una técnica que permite determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica.

Los materiales sintetizados, han sido analizados en un equipo Varian 715-ES, con el fin de determinar los diferentes elementos (tales como Al, Si, P, Cu, Na, entre otros) presentes en estos materiales y determinar su concentración. Para realizar las medidas de análisis químico las muestras sólidas (30-40 mg aproximadamente) se disgregan en una mezcla de HNO<sub>3</sub>:HF:HCl con proporciones volumétricas 1:1:3. En todos los casos, la curva de calibrado se adecuó a la concentración aproximada prevista de analito y se determinó utilizando disoluciones patrón comerciales (*Aldrich*).

### **3.4.4.- Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial**

El análisis termogravimétrico (ATG) determina la pérdida o ganancia de masa de un material en función de la temperatura, mientras que el análisis térmico diferencial (ATD) permite determinar si tienen lugar procesos endotérmicos o exotérmicos en los materiales durante los tratamientos térmicos, y la cantidad de calor involucrado en estos procesos.

Estas técnicas se efectuaron en un rango de temperaturas comprendido entre 20 y 800°C, temperatura a la que generalmente se ha eliminado toda la materia orgánica que se encuentra ocluida en el interior de las cavidades de los

materiales. Estas medidas se llevaron a cabo en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e, utilizando entre 5 y 10 miligramos de muestra.

#### **3.4.5.- Análisis textural. Adsorción de Nitrógeno y Argón**

La técnica de adsorción y desorción cuantitativa de gases se emplea para obtener información acerca de las propiedades texturales de las zeolitas (superficie específica, diámetro y volumen de poro).

Las isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C) se utilizaron para determinar el área específica, el volumen y la distribución del tamaño de poro de los materiales porosos estudiados. Estas isothermas, se registraron en un equipo Micromeritics ASAP-2000 a la temperatura de -196°C. Las muestras (aprox. 200 mg) se tamizaron a tamaño de partícula de 0.2-0.4 mm y, posteriormente, se trataron a vacío durante 24 horas antes de realizar las medidas de adsorción a una temperatura de 400°C.

La superficie específica se calculó utilizando el modelo Brunauer- Emmet-Teller (BET)<sup>[1]</sup>. El área y el volumen de microporo se obtuvieron utilizando el procedimiento denominado “método de la curva t” (t-plot)<sup>[2]</sup>.

Por otro lado, la distribución de diámetro de poro de los materiales, se obtuvo empleando el formalismo de Hovarth-Kawazoe<sup>[3]</sup>, a partir de la isoterma de adsorción de argón, realizada a la temperatura del argón líquido (-188°C). Las medidas se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2020, empleando 150

mg de muestra calcinada, la cual se trató a vacío durante 24 horas antes de realizar las medidas de adsorción a 400°C.

### **3.4.6.- Microscopía electrónica**

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utiliza para obtener información sobre la morfología y tamaño de los cristales. Esta técnica también permite identificar la presencia de impurezas o la existencia de otras fases en la muestra estudiada<sup>[4,5]</sup>.

En la presente tesis doctoral, se ha empleado la técnica SEM para conocer la morfología, el tamaño de cristal y la distribución química de los elementos en superficie de las diferentes zeolitas/zeotipos estudiadas en los **capítulos 4, 5 y 6**.

Las imágenes de SEM se efectuaron en un microscopio JEOL JSM 6300 operando a 20 kV, empleando muestras en polvo previamente recubiertas con oro. La información sobre la composición total o local de las muestras cristalinas se obtuvo mediante el detector de rayos X (EDS), utilizando muestras en polvo previamente recubiertas con carbono.

- **Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)**

Esta técnica ofrece la misma información que la microscopía electrónica de barrido, pero con una mayor resolución de imagen y con un mayor rango de

energía. Además permite trabajar a bajos potenciales (0.02-5 KV), evitando problemas asociados a la carga y daños en las muestras sensibles.

Las imágenes de FESEM de algunas de las muestras descritas en los **capítulos 4 y 5**, se realizaron en un equipo Ultra 55 (Zeiss) operando a 2.0 kV, empleando muestras en polvo sin ningún tipo de recubrimiento.

### **3.4.7.- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)**

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica de gran importancia para el análisis de estructuras moleculares, ya que estudia el comportamiento de los núcleos magnéticamente activos bajo un campo magnético externo. El fundamento de esta técnica se basa en la interacción de los momentos magnéticos nucleares de determinados átomos, con un campo magnético externo. 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. La transición entre estos estados de energía consecutivos y la modificación de la orientación de los momentos magnéticos del núcleo con respecto al campo magnético se producen al pasar una corriente de radiofrecuencia a través de la muestra.

La interacción de los momentos magnéticos de los núcleos con los campos magnéticos creados por núcleos cercanos, producen modificaciones en los niveles de energía, lo que causa variaciones en la posición y la forma de las señales que componen el espectro de RMN. Esto, permite la identificación del entorno químico en que el átomo se encuentra situado. En el caso de los líquidos,

las interacciones nucleares se promedian debido al rápido movimiento de las moléculas, lo que da lugar a espectros de líneas estrechas. Sin embargo, en sólidos las señales de los espectros se ensanchan y se pierde resolución. Las interacciones responsables del ensanchamiento de estas señales son<sup>[6]</sup>:

- Anisotropía del desplazamiento químico: La magnitud del desplazamiento químico está determinada por las interacciones del núcleo con los electrones de alrededor, y puede depender de la orientación de las especies que resuenan con respecto al campo. La variación en  $\delta$  que depende de la orientación se conoce como anisotropía del desplazamiento químico.
- Interacciones dipolares: Debido a la interacción del núcleo con el campo magnético de los núcleos adyacentes. Pueden ser homonucleares o heteronucleares.
- Interacciones cuadrupolares: los núcleos con espín  $I > \frac{1}{2}$  poseen un momento cuadrupolar eléctrico, al tener la carga nuclear distribuida asimétricamente, que interacciona con gradientes de campo eléctrico presentes en el sólido.

Se han desarrollado técnicas que permiten obtener espectros de alta resolución, al reducir las interacciones dipolares entre los núcleos, las interacciones cuadrupolares y la anisotropía de desplazamiento.

Un claro ejemplo es el método de rotación a ángulo mágico<sup>[7,8]</sup>, que permite eliminar las interacciones dipolares entre distintos núcleos y las interacciones cuadrupolares de primer orden y reducir la anisotropía del

desplazamiento químico. Este método se basa en girar la muestra a un ángulo de  $54^{\circ}44'$  con respecto al eje del campo magnético externo.

Además, para mejorar la relación señal/ruido en aquellos espectros de núcleos poco abundantes y tiempos de relajación largos, se emplea la transferencia de polarización de núcleos abundantes, normalmente  $^1\text{H}$ , a otros menos abundantes mediante el uso de la técnica de la polarización cruzada.

Los núcleos estudiados en esta tesis doctoral han sido:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ .

La espectroscopía de  $^{13}\text{C}$ , se emplea para caracterizar los agentes directores de estructura una vez sintetizados y también para comprobar si el agente director de estructura orgánico permanece intacto en el interior de los materiales sintetizados tras el proceso de cristalización.

La espectroscopía de  $^{29}\text{Si}$  proporciona información acerca de la incorporación del silicio en los materiales silicoaluminofosfatos. Esta técnica permite distinguir especies  $\text{Si}(n\text{Al})$ , donde  $n$ , representa el número de átomos de aluminio en la segunda esfera de coordinación del átomo de silicio considerado, y puede variar desde 0 [ $\text{Si}(\text{OAl})$ , característico de los dominios ricos en silicio] a 4 [ $\text{Si}(4\text{Al})$ , característico de los silicios en red aislados]. En la **Figura 3.4.1**, se resumen los posibles desplazamientos químicos de los diferentes entornos de silicio que pueden tener lugar en un material SAPO<sup>[9]</sup>.

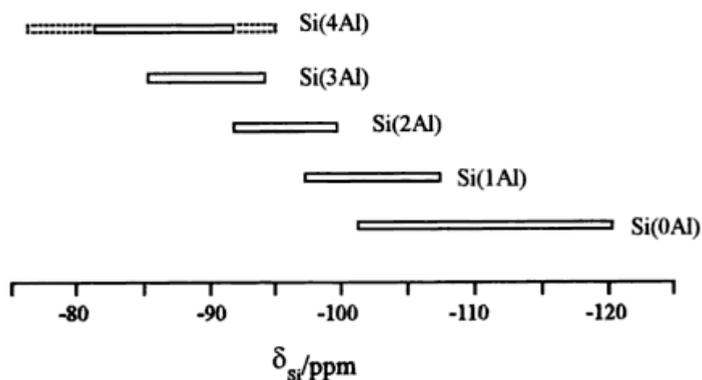


Figura 3.4.1. Desplazamientos químicos de los diferentes entornos de silicio en SAPOs

Las medidas de RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$  permiten identificar la presencia de aluminio y fósforo en diferentes estados de coordinación. Los desplazamientos químicos del aluminio, según se encuentre tetracoordinado, pentacoordinado, hexacoordinado u octacoordinado son muy diferentes. Lo mismo ocurre con los desplazamientos químicos de fósforo, según se encuentre tetracoordinado u octacoordinado.

Las medidas de RMN de sólidos del  $^{19}\text{F}$ , proporcionan información del entorno de este anión en el material cristalino. En función del desplazamiento químico del flúor, esta técnica permite distinguir en qué tipo de caja, cavidad o poro se encuentra ocluido este anión.

Los espectros de RMN de líquidos de  $^1\text{H}$  se obtuvieron con un espectrómetro Bruker Avance-300 a una frecuencia de 300 MHz y el espectro de RMN de líquido de  $^{13}\text{C}$  con el mismo espectrómetro pero a una frecuencia de 75 MHz.

Los espectros de RMN de sólidos, se realizaron en un espectrómetro Bruker AV400. Las condiciones particulares en las que se realizaron las medidas se resumen en la **Tabla 3.4.1**.

**Tabla 3.4.1.** Condiciones generales de adquisición de los espectros de RMN en sólidos

Núcleo	Frecuencia (MHz)	Ángulo de pulso (rad)	Duración del pulso ( $\mu$ s)	Tiempo entre pulsos (s)	Referencia de $\delta$	Giro (KHz)
<sup>29</sup> Si	79.5	$\pi/3$	3.5	180	TMS	5
<sup>27</sup> Al	104.2	$\pi/12$	0.5	1	Al <sup>3+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	10
<sup>31</sup> P	161.9	$\pi/2$	5	20	85 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10
<sup>1</sup> H	400	$\pi/2$	4	5	TMS	10
<sup>13</sup> C	100.6	$\pi/4$	6	30	Adamantano	5
<sup>19</sup> F	376.3	$\pi/2$	4.5	100	CFCl <sub>3</sub>	25

#### **3.4.8.- Espectroscopia infrarroja con adsorción de CO y NO (CO-FTIR y NO-FTIR)**

En el presente trabajo, se empleó la espectroscopia infrarroja con adsorción “in situ” de moléculas sonda, tales como CO y NO, para determinar el estado de oxidación de las especies de cobre cuando se introducen en las zeolitas. Estas medidas se realizaron en un espectrómetro Thermo “Nexus” equipado con un detector DTGS. La celda infrarroja de cuarzo se diseñó para tratar muestras “in situ” en condiciones de vacío o bajo flujo. Los experimentos de adsorción de CO y NO de las muestras se activaron bajo un flujo de oxígeno a 350 °C durante dos horas, seguido de un tratamiento a vacío (10<sup>-5</sup> mbar) a 150 °C

durante una hora. De acuerdo con la literatura<sup>[10]</sup>, el tratamiento a vacío bajo estas condiciones no es reductivo. Después del proceso de activación, las muestras se enfriaron a vacío a una temperatura de  $-175^{\circ}\text{C}$ . A esta temperatura, la adsorción de CO y NO sobre los catalizadores se llevó a cabo en un rango de presiones comprendido entre 0.2 y 2 mbar para el CO, y de 0.05 y 0.6 mbar para el NO. La deconvolución de los espectros se realizó mediante el uso del programa ORIGIN.

#### **3.4.9.- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, es una técnica de carácter no destructivo que permite obtener información cualitativa y cuantitativa de la superficie de los materiales. Asimismo, esta técnica permite detectar el estado de oxidación de los átomos que se encuentran en la muestra.

En el presente trabajo, la técnica de XPS se empleó para estudiar el estado químico de las especies de cobre en el caso de las zeolitas que contienen este elemento. Los espectros se obtuvieron mediante un espectrómetro Specs acoplado a un analizador 150-MCD-9, usando una radiación no monocromática de Al  $K\alpha$  (1486.6 eV). Los espectros se registraron a  $-175^{\circ}\text{C}$ , empleando un analizador con una energía de paso de 30 eV y una fuente de rayos X de 50 W, funcionando bajo una presión de  $10^{-9}$  mbar. Durante el procesamiento de los datos de los espectros de XPS, los valores de la energía de unión (BE), se refieren al pico  $P2p$  (135.5 eV). Estos espectros han sido tratados con el software CASA.

#### **3.4.10.-Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) de reflectancia difusa**

Cuando se irradia con una radiación electromagnética un sólido o un líquido, parte de esta energía es absorbida por los átomos y moléculas que componen el material, pasando estos átomos o moléculas a un estado de mayor energía o excitado.

Cuando tiene lugar la formación de un complejo en disolución entre el ion metálico y el agua o algún otro ligando, se produce el desdoblamiento de las energías de los orbitales d, que depende del número de electrones d y de la carga del ion, por lo que es posible obtener información sobre el estado de oxidación y la coordinación del metal de transición en el sólido.

Esta técnica se empleó para determinar la estabilidad del complejo de cobre presente en los materiales sintetizados mediante metodologías de síntesis directa. Con el fin de determinar si el complejo de cobre se mantiene intacto tras el proceso de cristalización, se comparó el espectro ultravioleta-visible del complejo en disolución con el espectro del material sólido obtenido tras el proceso de cristalización.

Las medidas de UV-Vis de los materiales sólidos estudiados se realizaron en un espectrómetro Perkin-Elmer (Lambda 19), equipado con una esfera de integración, utilizando BaSO<sub>4</sub> como referencia. Las medidas de UV-Vis de la disolución se efectuaron empleando un espectrómetro UV0811M209 de Varian.

### **3.4.11.-Espectroscopia de luminiscencia de ultravioleta-visible: Fluorescencia**

La luminiscencia es la luz de color emitida por cuerpos radiantes negros. El proceso de luminiscencia consiste en la adsorción y posterior emisión de radiación electromagnética por parte de un átomo o molécula electrónicamente excitables. Por tanto, estos átomos o moléculas deben tener capacidad de absorber y emitir fotones. Esta técnica se basa en la excitación de los átomos o moléculas mediante luz UV.

Esta técnica se empleó en la presente tesis para determinar el estado de agregación de las moléculas aromáticas que actúan como agentes directores de estructura orgánicos en fase líquida y sólida, las cuales son capaces de emitir luz en el rango de UV-visible. Las medidas de fluorescencia se efectuaron en un espectrofluorímetro Photon Technology International (PTI) 220B, equipado con una lámpara de Xe de 75 W y un monocromador Czerny-Turner acoplado a un fotomultiplicador.

### **3.4.12.-Reducción con H<sub>2</sub> a temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR)**

La reducción con H<sub>2</sub> a temperatura programada permite llevar a cabo la caracterización de óxidos metálicos, óxidos mixtos metálicos y óxidos metálicos dispersados en un soporte. Este tipo de análisis aporta información sobre el número y tipo de especies presentes en el catalizador que se pueden reducir, así como de la temperatura de reducción de las mismas.

El estado de oxidación de las especies de cobre presentes en algunas de las muestras sintetizadas a lo largo de la presente tesis doctoral se determinó mediante el uso de esta técnica. Para ello, se empleó un equipo Autochem 2910 (Micromeritics), a una temperatura comprendida entre 100 y 500°C, rango de temperaturas en el que generalmente se observan los distintos estados de oxidación de las especies de cobre, utilizando entre 90-150 miligramos de muestra con una granulometría comprendida entre 0.2-0.4 mm.

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

La desorción a temperatura programada de NH<sub>3</sub> se emplea para obtener información sobre la fortaleza ácida, la acidez superficial y distribución de la fortaleza de los centros activos. Esta técnica se basa en la quimisorción de un gas (NH<sub>3</sub>) sobre el catalizador y, la posterior desorción de este gas mediante un aumento progresivo de la temperatura.

Los experimentos de NH<sub>3</sub>-TPD se llevaron a cabo en un equipo Autochem II (Micromeritics) empleando un detector de conductividad térmica (TCD) y un espectrómetro de masas GC-MS (OmniStar, Bazers Instruments) acoplado.

### **3.5.- Ensayos catalíticos**

#### **3.5.1.- Reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub>**

La actividad de las muestras estudiadas para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> empleando NH<sub>3</sub> como reductor se estudia en un reactor tubular

de lecho fijo de cuarzo de 1.2 cm de diámetro y 20 cm de longitud. En un experimento típico, se introducen 0.04 g de catalizador en el reactor y se calienta hasta 550 °C, manteniéndose a esta temperatura durante una hora bajo flujo de nitrógeno. Una vez establecida la temperatura de reacción deseada, se introduce la mezcla reactiva (ver **Tabla 3.5.1**).

**Tabla 3.5.1. Condiciones de reacción empleadas en la reacción de RCS de NOx**

Flujo de gas total (ml/min)	300
Concentración de NO (ppm)	500
Concentración de NH <sub>3</sub> (ppm)	530
Concentración de O <sub>2</sub> (%)	7
Concentración de H <sub>2</sub> O (%)	5
Intervalo de temperatura (°C)	170-550

El NO presente en los gases de salida del reactor se analiza continuamente por medio de un detector de quimioluminiscencia (Thermo 62C).

### 3.5.2.- Reacción de metanol a olefinas (MTO)

Se introducen 50 mg del catalizador con un tamaño de partícula comprendido entre 0.2-0.4 nm junto con 2 g de cuarzo (Fluka) en un reactor tubular de lecho fijo. El flujo de nitrógeno (19 ml/min) se burbujea en metanol a 25°C, siendo la velocidad espacial másica (WHSV, Weight Hourly Space Velocity) de 7h<sup>-1</sup>. En primer lugar, el catalizador se activa con un flujo de nitrógeno de 80 ml/min durante 1h a 540°C. A continuación, la temperatura del reactor se disminuye hasta la temperatura de reacción (400°C). Cada experimento se analiza con un cromatógrafo de gases conectado a la línea (BRUKER 450GC, el cual está

constituido por dos columnas capilares, PONA y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y dos detectores FID). Tras la reacción, el catalizador se regenera a 540°C (80 ml de aire en 3 h) y se repite la reacción.

### 3.6.- Cálculos computacionales

El trabajo computacional que se ha llevado a cabo en el presente trabajo tiene como objetivo estudiar el efecto director de la molécula orgánica DMAN en la síntesis del zeotipo ITQ-51. Para la localización de las moléculas de ADEO en el interior de los canales se han utilizado algoritmos de minimización de energía.

Las contribuciones finales de energía son las siguientes:

$$E_{\text{inicial}} = E_{\text{estructura}} + E_{\text{ADEO-ADEO}} + E_{\text{ADEO}} \quad (\text{Ec. 1})$$

$$E_{\text{final}} = E_{\text{estructura}'} + E_{\text{estructura}'\text{-ADEO}} + E_{\text{ADEO}'\text{-ADEO}'} + E_{\text{ADEO}'} \quad (\text{Ec. 2})$$

$$\Delta E_{\text{síntesis}} = \Delta E_{\text{estructura}} + E_{\text{estructura}'\text{-ADEO}} + \Delta E_{\text{ADEO-ADEO}} + \Delta E_{\text{ADEO}'} \quad (\text{Ec. 3})$$

Se ha considerado un modelo electrostático completo con moléculas que contienen carga +1. Debido al hecho de que las posiciones de los aniones con signo contrario se desconocen, la carga de compensación se ha distribuido de manera uniforme a través de los átomos de la estructura con el fin de tener una celda unidad neutra<sup>[11]</sup>.

La diferencia de energía entre los estados iniciales y finales se debe fundamentalmente a la incorporación del ADEO. Algunos de los términos anteriores serán positivos, como es el caso de la diferencia de energía

considerada en la energía de la estructura ( $E_{\text{estructura}'} - E_{\text{estructura}}$ ) y en la energía del ADEO ( $E_{\text{ADEO}'} - E_{\text{ADEO}}$ ), y por lo tanto cada una de las fracciones individuales experimenta un aumento de energía en el proceso de síntesis. Sin embargo, la interacción entre la estructura zeolítica y el ADEO ( $E_{\text{estructura}'-\text{ADEO}'}$ ) deberían ser lo suficientemente negativas para compensar el aumento energético anterior.

Combinando las ecuaciones (Ec. 1 y Ec. 2), se obtiene la expresión final (Ec. 3), que muestra si la síntesis es más o menos factible con el correspondiente ADEO. Cuanto más negativo sea el valor, más favorable será la síntesis.

Los cálculos se realizaron mediante el uso de técnicas de minimización de energía estructural<sup>[12]</sup> y el código GULP<sup>[13,14]</sup>. Para un estudio más profundo de las interacciones entre los ADEOs, se utilizó un enfoque cuántico completo de electrones basado en nuevos términos funcionales de dispersión, con el fin de obtener una imagen más precisa de las interacciones intermoleculares. Se han empleado los operativos CAM-B3LYP<sup>[15]</sup> y LCWPBE<sup>[16]</sup>. En todos los casos, se ha empleado el conjunto de bases TZVP<sup>[17]</sup> y los resultados han sido comparados por el conjunto de bases QZVP. El paquete de software GAUSSIAN099 se utilizó para la optimización de los ADEOs, mediante la teoría funcional de la densidad de enfoque (DFT).

### 3.7.- Referencias:

- (1) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. T. *Journal of the American Chemical Society*, **1938**, *124*, 217.
- (2) Boer, J. H. D.; Lippens, B. C.; Linsen, B. G.; Broekhoff, J. C. P.; Heavel, A. v. d.; Osigna, T. V. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1966**, *21*, 405.
- (3) Horvath, G.; Kawazoe, K. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **1983**, *470*.
- (4) Fierro, J. L. G. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1990**, *57*, 1.
- (5) Anderson, J. R.; Pratt, K. C. In *Introduction to characterization and testing of catalysis*. Academic Press, Australia, p.353, **1985**.
- (6) Stöcker, M. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1994**, *85*, 429.
- (7) Andrew, E. R.; Bradbury, A.; Eades, R. G. *Nature*, **1959**, *183*.
- (8) Andrew, E. R.; Bradbury, A.; Eades, R. G. *Nature*, **1958**, *182*, 1659.
- (9) Engelhardt, G. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2001**, *137*, 387.
- (10) Palomino, G. T.; Fiscaro, P.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; Giamello, E.; Lamberti, C. *Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, *104*, 4064.
- (11) Leslie, M.; Gillan, N. J. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **1985** *18*, 973.
- (12) Catlow, C. R. A.; Cormack, A. N. *International Reviews in Physical Chemistry*, **1987**, *6*, 227.
- (13) Gale, J. D.; Rohl, A. L. *Molecular Simulation*, **2003**, *29*, 291.
- (14) Gale, J. D. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1997**, *93*, 629.
- (15) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chemical Physics Letters*, **2004**, *393*, 51.
- (16) Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. *Journal of Chemical Physics*, **2004**, *120*, 8425.
- (17) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *Journal of Chemical Physics*, **1992**, *97*, 2571.



**Capítulo 4. SÍNTESIS DE MATERIALES  
MICROPOROSOS MEDIANTE EL USO DE  
COMPLEJOS METÁLICOS COMO ADEOs**



#### 4.1.- Reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx

Los óxidos de nitrógeno, generados principalmente por la combustión de combustibles fósiles, son uno de los principales contaminantes del aire<sup>[1]</sup>. Una gran parte de las emisiones de NOx proviene del transporte, especialmente de automóviles con motores diésel<sup>[2]</sup>. Los motores diésel presentan la ventaja de tener una mayor eficiencia y un menor consumo de combustible, pero la quema de combustible para este tipo de motores genera una gran cantidad de óxidos de nitrógeno, debido a que trabajan con exceso de oxígeno. Dentro de las técnicas empleadas en la eliminación de NOx, cabe destacar la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx, que emplea amoníaco como agente reductor. Las reacciones básicas involucradas en la RCS con amoníaco son las siguientes:



La reacción de RCS predominante es la reacción (1), ya que el NO es el óxido de nitrógeno mayoritario en los gases de combustión de los vehículos con motores diésel. Pero también puede tener lugar la reacción (2), que se conoce como la “reacción RCS rápida”, ya que siempre hay presente una fracción de NO<sub>2</sub> en los NOx. Si la relación de NO<sub>2</sub>/NO es mayor que 0.5, puede tener lugar la reacción de reducción catalítica selectiva directa del NO<sub>2</sub> con el NH<sub>3</sub> según la reacción (3). Además, en estas condiciones, también podrían tener lugar las

reacciones de RCS (4) y (5), disminuyendo la selectividad de este proceso debido a la producción de  $N_2O$ .



También puede tener lugar la reducción de NO en ausencia de  $O_2$  tal y como se muestra en la reacción (6). Sin embargo, los vehículos con motores diésel, normalmente trabajan con un exceso de  $O_2$ ; además, la velocidad de esta reacción, es tan lenta que se puede despreciar.



Este proceso, se ha convertido en uno de los métodos más eficaces para el control de dichas emisiones<sup>[3,4]</sup>, y en concreto, algunos catalizadores basados en vanadio se están utilizando comercialmente desde 2005 en vehículos con motores diésel<sup>[5]</sup>. Desafortunadamente, los catalizadores basados en vanadio presentan problemas de estabilidad de las especies de vanadio a altas temperaturas, produciendo una desactivación permanente del catalizador por sinterización del metal<sup>[6]</sup>. El descubrimiento de zeolitas intercambiadas con cobre como posibles catalizadores para la RCS de NO<sub>x</sub>, introdujo una nueva familia de catalizadores alternativos a los basados en vanadio<sup>[7]</sup>. Desde dicho descubrimiento, se han descrito diferentes zeolitas intercambiadas con cobre para la RCS de NO<sub>x</sub>, principalmente, zeolitas de poro medio y grande (con diámetro de poro aproximado de 5.5 y 6.5 Å, respectivamente)<sup>[8-12]</sup>.

Sin embargo, estos catalizadores presentan una baja estabilidad hidrotermal cuando se someten a condiciones severas de reacción, tales como altas temperaturas en presencia de vapor de agua.

### 4.2.- Cu-SSZ-13

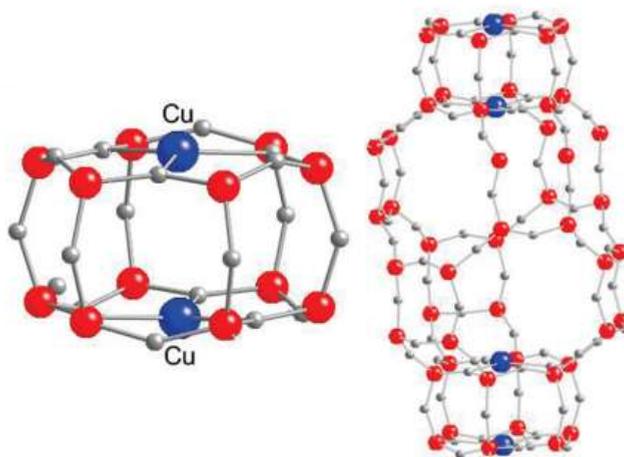
La zeolita SSZ-13 (CHA, código asignado por la Asociación Internacional de Zeolitas)<sup>[13]</sup> presenta una estructura cristalina formada por poros pequeños (aperturas de poro de 3.8 x 3.8 Å) y grandes cavidades elipsoidales (8.3 Å). Además, esta zeolita presenta en su estructura pequeñas cajas formadas por dobles anillos de seis (DA6) como unidades de construcción secundaria.

#### 4.2.1.- Introducción

Recientemente, investigadores de la empresa BASF han descrito que la zeolita con la estructura cristalina chabazita intercambiada con átomos de cobre (Cu-SSZ-13) presenta una excelente actividad catalítica para la RCS de NO<sub>x</sub>, y una mayor estabilidad hidrotermal que las zeolitas de tamaño de poro grande (Cu-Beta o Cu-ZSM-5)<sup>[14]</sup>.

Este descubrimiento ha reavivado el interés de la industria por las zeolitas con centros metálicos para su uso como catalizadores para el control de las emisiones de NO<sub>x</sub>. De manera particular, se ha descrito que la mayor estabilidad hidrotermal y comportamiento catalítico del catalizador Cu-SSZ-13 podría deberse a la estabilización preferente de los átomos de cobre extra-red al coordinarse a los oxígenos de las unidades de dobles anillos de seis (DA6) presentes en la estructura

CHA, los cuales se encuentran situados en la parte superior e inferior de los anillos de 8 miembros que conforman los canales de la CHA (ver **Figura 4.2.1**)<sup>[15]</sup>.



**Figura 4.2.1.** Localización de los átomos de Cu en la estructura de la zeolita SSZ-13 (CHA)

Convencionalmente, las zeolitas con centros metálicos en posiciones extra-red se obtienen por tratamientos de intercambio catiónico post-sintético<sup>[14,16-18]</sup>. Así, su preparación requiere de distintas etapas, tales como la síntesis hidrotérmica de la zeolita, calcinación, intercambio catiónico del metal, y finalmente, otra etapa de calcinación para obtener el catalizador definitivo. Muchos de los métodos sintéticos descritos en la literatura para sintetizar la zeolita Cu-SSZ-13 están basados en esta metodología<sup>[14,17-21]</sup>. Este procedimiento de síntesis multietapa, además de encarecer el proceso, puede presentar problemas de distribución del metal a lo largo de los cristales de la zeolita, especialmente en las zeolitas de tamaño de poro pequeño. Este hecho favorecería la acumulación del metal en la superficie exterior de los cristales zeolíticos, con la correspondiente pérdida de la eficacia del metal.

Una buena alternativa a este problema sería la introducción del metal durante la síntesis hidrotermal. Este procedimiento, garantizaría que, al menos, en el material sintetizado, el metal estaría más uniformemente distribuido en el interior de los cristales de la zeolita. Sin embargo, la inserción de un metal específico en una estructura microporosa determinada es una tarea ardua, ya que la preparación de cada metalozeolita debe ser minuciosamente racionalizada. Para ello, hay que tener en cuenta determinadas variables, tales como el pH del medio de síntesis, la temperatura, la presencia de cationes orgánicos e inorgánicos, el tiempo de cristalización, el precursor metálico que se emplea (sal, óxido y/o complejo metálico) y la estabilidad del metal bajo las condiciones de síntesis a las que se va a trabajar (agregación, oxidación y/o reducción), las cuales afectan a la síntesis directa de estas metalozeolitas.

Siguiendo un procedimiento de síntesis directa, investigadores de BASF han descrito la síntesis directa de la zeolita Cu-SSZ-13 empleando una mezcla de agentes directores de estructura orgánicos combinados con una disolución acuosa de cobre y amoníaco<sup>[22]</sup>. Esta metodología de síntesis, requiere siempre de la combinación específica de dos sales de amonio, tales como N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda) y benciltrimetilamonio (BzTMA), lo cual encarecería su preparación.

Por otro lado Xiao y col. han descrito la síntesis de la zeolita Cu-SSZ-13 en una “sola etapa” usando un complejo de cobre de bajo coste ( $\text{Cu}^{2+}$  con tetraetilenpentamina, Cu-TEPA) como único agente director de estructura<sup>[23,24]</sup>. A pesar del notable avance en el diseño del catalizador Cu-SSZ-13 descrito por Xiao y col., este procedimiento de síntesis directa presenta una serie de inconvenientes. La síntesis del catalizador Cu-SSZ-13 se describe utilizando varias relaciones de

Si/Al en el gel de síntesis (5, 7.5, 12.5 y 17.5), pero la relación Si/Al que se obtiene en el sólido final es bastante inferior a la introducida inicialmente (4.1, 4.3, 5.3 y 7.5, respectivamente). Este resultado indica que una parte importante del silicio introducido inicialmente no se incorpora al sólido, permaneciendo en disolución al incrementar la relación Si/Al en el medio de síntesis. Este hecho, afecta considerablemente al rendimiento de síntesis de la zeolita SSZ-13. Además, la estabilidad hidrotermal de los catalizadores SSZ-13 con bajas relaciones Si/Al (menores de 10), puede verse reducida debido a posibles procesos de desaluminización que podrían ocurrir en presencia de vapor a altas temperaturas<sup>[25]</sup>. Por otro lado, los diferentes ejemplos de los catalizadores Cu-SSZ-13 descritos por Xiao y col., muestran siempre un alto contenido de cobre en el sólido final ( $\text{Cu/Si} = 0.09\text{-}0.1$ , correspondiente a  $\sim 10\%$  en peso), independientemente del contenido de cobre introducido en el gel de síntesis. Este resultado indica que la cantidad de cobre en las muestras finales no puede ser controlada mediante esta metodología de síntesis. De manera general, elevados contenidos de cobre en este tipo de materiales ( $>6\%$  en peso) dan como resultado catalizadores con una baja estabilidad hidrotermal<sup>[18]</sup>. Por consiguiente, tanto la baja relación de Si/Al como el elevado contenido de cobre, reducen considerablemente la estabilidad hidrotermal de estos catalizadores.

A partir de lo expuesto anteriormente, y con el fin de preparar materiales Cu-SSZ-13 que muestren alta actividad y estabilidad para la RCS de  $\text{NO}_x$ , y que además, presenten un procedimiento de preparación competitivo desde el punto de vista económico, planteamos una metodología de síntesis directa del material Cu-SSZ-13 utilizando un complejo de cobre (Cu-TEPA) y una única molécula orgánica capaz de dirigir la síntesis del material SSZ-13, tal como el TMAda<sup>[13]</sup>. El

efecto cooperativo de ambas moléculas permitiría el control de la cantidad de las especies de cobre en posiciones extra-red, y también de la relación Si/Al en los catalizadores Cu-SSZ-13.

Para tal efecto, se estudia la relación de diferentes variables sintéticas, tales como la relación de Si/Al, la concentración del gel, la relación del complejo de cobre y del TMAda, o el agente mineralizante utilizado (OH ó F), con las propiedades físico-químicas y la actividad catalítica para RCS de NO<sub>x</sub> de los catalizadores Cu-SSZ-13 obtenidos.

### 4.2.2.- Síntesis directa del material Cu-SSZ-13 en medio alcalino

Para estudiar la preparación directa del material Cu-SSZ-13 en medio alcalino, se llevaron a cabo una serie de experimentos variando el contenido del complejo de Cu (Cu-TEPA) y del TMAda. Es importante hacer constar, que con el fin de reducir los costes en la preparación del catalizador Cu-SSZ-13, la cantidad de TMAda en el medio de síntesis se mantiene lo más baja posible ( $TMAda \leq 0.2$ ). También se modificaron las cantidades de agua y NaOH en el medio de síntesis, ya que es conocido que ambos factores son críticos en los procesos de nucleación y cristalización de la zeolita SSZ-13<sup>[13]</sup>. En la **Tabla 4.2.1** se resumen los 24 experimentos seleccionados.

Tabla 4.2.1. Diseño experimental de la síntesis del catalizador Cu-SSZ-13 en medio alcalino

Variables	Valores
Cu-TEPA/Si	0.05, 0.1
TMAda/Si	0.05, 0.1, 0.2
NaOH/Si	0.1, 0.2
H <sub>2</sub> O/Si	20, 40
<b>Si/Al = 15, T = 150 °C, 14 días, condiciones estáticas</b>	

En la **Figura 4.2.2** se muestran las fases obtenidas, donde se observa la cristalización del material Cu-SSZ-13 preferentemente cuando el gel de síntesis se encuentra más concentrado (H<sub>2</sub>O/Si = 20). Por el contrario, al aumentar la dilución del gel de síntesis (H<sub>2</sub>O/Si = 40), se obtienen materiales amorfos. También se observa que la formación del material Cu-SSZ-13, se ve favorecida al aumentar las relaciones TMAda/Si y NaOH/Si en el gel de síntesis.

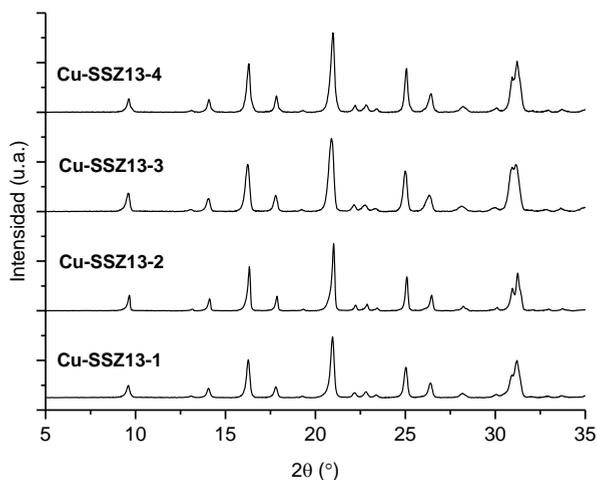
			NaOH/Si			
			0.1		0.2	
			Cu-TEPA/Si		Cu-TEPA/Si	
H <sub>2</sub> O/Si	TMAda/Si	0.05	0.1	0.05	0.1	
		20	0.05			
	0.1				Cu-SSZ13-2	
	0.2	Cu-SSZ13-1		Cu-SSZ13-3	Cu-SSZ13-4	
40	0.05					
	0.1					
	0.2					

	SSZ-13 + Amorfo
	SSZ-13
	Amorfo

Figura 4.2.2. Fases obtenidas empleando el complejo Cu-TEPA y el TMAda como ADEOs en medio alcalino

4.2.2.1.- *Propiedades físico-químicas de los materiales Cu-SSZ-13 sintetizados en medio alcalino*

Los patrones de difracción de rayos X de los cuatro materiales Cu-SSZ-13 obtenidos tras 15 días de cristalización, se exhiben en la **Figura 4.2.3**.



**Figura 4.2.3.** Patrones de difracción de rayos X de los diferentes materiales Cu-SSZ-13 sintetizados en medio alcalino

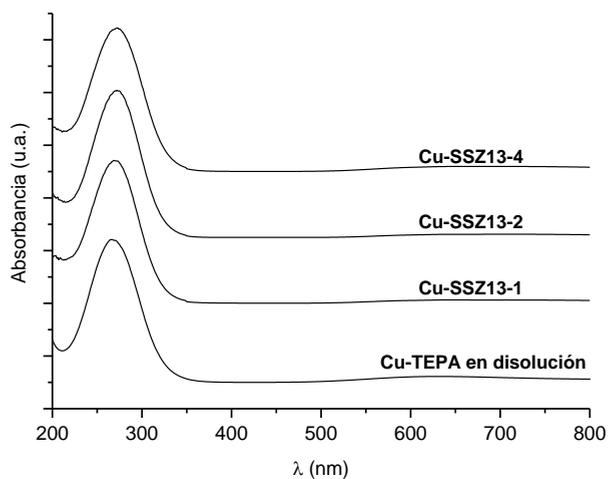
El análisis químico de las muestras cristalinas (ver **Tabla 4.2.2**) revela que, dependiendo de las condiciones iniciales de síntesis, se obtienen materiales zeolíticos con diferentes relaciones Cu/(Si+Al), que varían desde 0.03 para la muestra Cu-SSZ13-1 a 0.08 para la muestra Cu-SSZ13-4. Además, las relaciones Si/Al se encuentran comprendidas entre 10.6 y 14.2, que están próximos a la relación teórica inicial (Si/Al = 15).

Estos resultados preliminares son interesantes, ya que como se comentó anteriormente, con el fin de favorecer la estabilidad hidrotérmica de las zeolitas a elevadas temperaturas en presencia de vapor de agua, se requiere incrementar la relación de Si/Al ( $\text{Si/Al} > 10$ ) y disminuir el contenido de metal ( $< 10\%$  en peso de cobre).

Tabla 4.2.2. Análisis químico de los diferentes materiales Cu-SSZ-13

Muestra	Si/Al	Cu/TO <sub>2</sub>	% peso Cu
Cu-SSZ13-1	13.9	0.030	3.2
Cu-SSZ13-2	14.2	0.059	6.2
Cu-SSZ13-3	10.6	0.058	6.1
Cu-SSZ13-4	11.1	0.076	8.0

Para determinar si el Cu-complejo (Cu-TEPA) permanece intacto en el interior de los cristales, los materiales cristalinos obtenidos sin calcinar se estudian por espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis). Como se representa en la **Figura 4.2.4**, todos los materiales Cu-SSZ-13 presentan una banda centrada a 270 nm, la cual también se observa en el espectro de UV-Vis del complejo Cu-TEPA en disolución, confirmando la presencia del complejo Cu-TEPA intacto después del proceso de cristalización en los materiales Cu-SSZ-13. Esto es importante porque permitiría la presencia de especies catiónicas Cu<sup>2+</sup> en el interior de las cavidades de la zeolita SSZ-13, tras calcinar los materiales sintetizados.



**Figura 4.2.4. Espectros de UV-Vis del complejo Cu-tetraetilenpentamina (Cu-TEPA) en disolución y de los materiales Cu-SSZ-13 sin calcinar**

La morfología y tamaño de los cristales de los materiales Cu-SSZ-13 se estudió por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), mostrando la presencia de cristales cúbicos homogéneos con tamaños comprendidos entre 4-8  $\mu\text{m}$  (ver **Figura 4.2.5**).

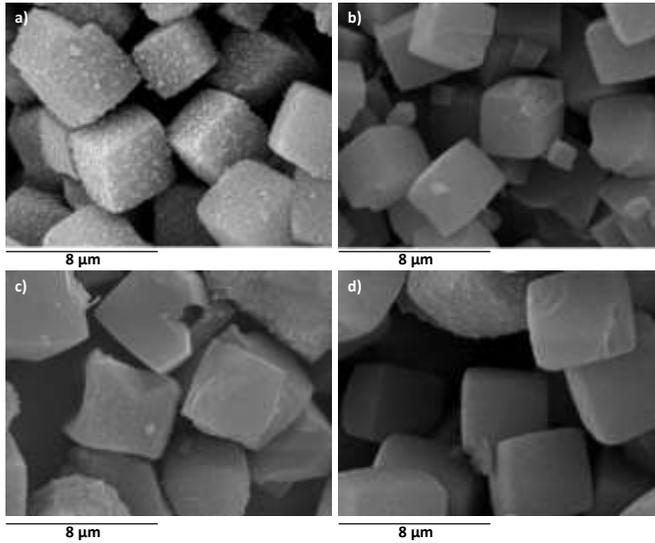


Figura 4.2.5. Imágenes de SEM de a) Cu-SSZ13-1, b) Cu-SSZ13-2, c) Cu-SSZ13-3 y d) Cu-SSZ13-4

Las isothermas de adsorción de  $N_2$  de las muestras Cu-SSZ13-2 y Cu-SSZ13-4 calcinadas a  $550^\circ C$  en aire, indican la naturaleza microporosa de ambos materiales (isoterma de adsorción tipo I, ver Figura 4.2.6).

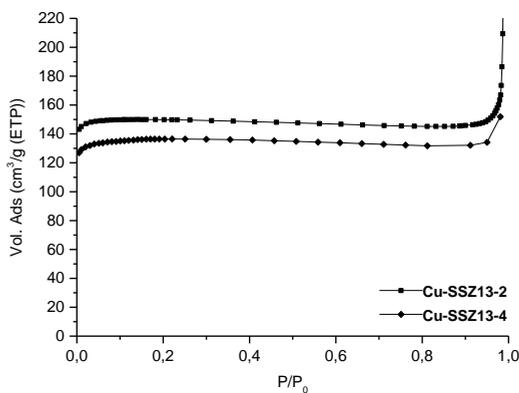


Figura 4.2.6. Isotherma de adsorción de  $N_2$  de las muestras Cu-SSZ13-2 y Cu-SSZ13-4 calcinadas a  $550^\circ C$

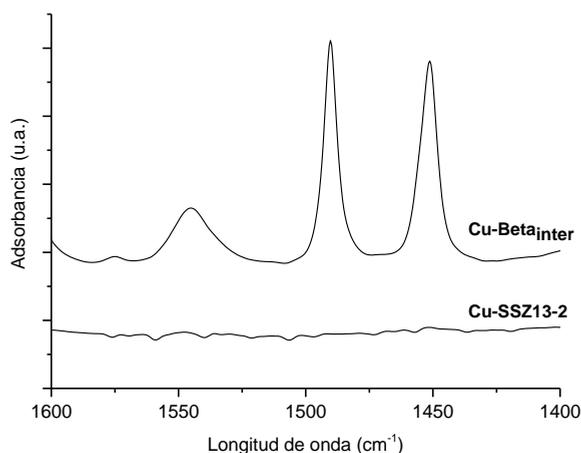
Las propiedades texturales de las muestras Cu-SSZ13-2 y Cu-SSZ13-4, se comparan con las de la zeolita SSZ-13 sin cobre (ver **Tabla 4.2.3**). Las muestras sintetizadas con el complejo de cobre presentan un volumen de microporo menor que la zeolita SSZ-13 sin cobre (ver **Tabla 4.2.3**). En este sentido, la presencia de especies de cobre en el interior de las cavidades de la zeolita SSZ-13 podría explicar ese menor volumen de microporo.

**Tabla 4.2.3. Propiedades texturales de las muestras Cu-SSZ13-2, Cu-SSZ13-4 y SSZ-13 sin cobre**

Muestra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Área microporo (m <sup>2</sup> /g)	Volumen microporo (cm <sup>3</sup> /g)
<b>SSZ-13</b>	675	637	0.32
<b>Cu-SSZ13-2</b>	485	463	0.23
<b>Cu-SSZ13-4</b>	460	435	0.21

Con el fin de confirmar si las especies de cobre se encuentran localizadas en el interior de las cavidades de la estructura CHA, la muestra calcinada Cu-SSZ13-2 se caracteriza mediante adsorción/desorción de piridina utilizando espectroscopía de infrarrojos "in-situ". En la literatura se han descrito estudios de adsorción/desorción de piridina en la zeolita Beta intercambiada con cobre, donde por espectroscopía infrarroja se observa la formación de una intensa banda a 1452 cm<sup>-1</sup> que se asigna a la piridina adsorbida en iones Cu<sup>[26]</sup>. Como se comprueba en la **Figura 4.2.7**, el espectro de infrarrojo de adsorción de piridina de la zeolita Beta intercambiada con cobre (Beta comercial intercambiada con Cu, ver condiciones experimentales en el **apartado 3.2.2.4 del capítulo 3**) muestra la presencia de diferentes bandas asociadas con las especies de piridina adsorbidas en zeolitas ácidas, junto a la banda de 1425 cm<sup>-1</sup>, asociada a la piridina adsorbida sobre iones

Cu. La zeolita Beta presenta un tamaño de poro grande, y por tanto, la piridina puede difundir a través de los poros de esta zeolita, pudiendo interactuar con las especies catiónicas de cobre que se encuentran en el interior de los poros. Sin embargo, la zeolita SSZ-13 presenta un tamaño de poro pequeño en su estructura y, por tanto, las moléculas de piridina no pueden acceder fácilmente al interior de los canales de la misma. En este caso, la piridina sólo podría interactuar con las especies de cobre situadas en la superficie externa de los cristales de la zeolita SSZ-13. Tal y como se observa en la **Figura 4.2.7**, el espectro de infrarrojo tras la adsorción de piridina de la muestra Cu-SSZ13-2, no muestra la presencia de ninguna señal relacionada con la interacción entre la piridina y las especies de cobre (ver **Figura 4.2.7**). Este resultado indica claramente que las especies de cobre se encuentran preferentemente localizadas en el interior de las cavidades de la zeolita SSZ-13.



**Figura 4.2.7. Espectros de infrarrojo tras la adsorción de piridina en la muestra Cu-SSZ13-2 (sintetizada empleando una metodología de síntesis directa) y la zeolita Cu-Beta (intercambiada con cobre)**

### 4.2.2.2.- Actividad Catalítica de las muestras Cu-SSZ-13 sintetizadas en medio alcalino

La actividad catalítica de los materiales Cu-SSZ-13 se estudió en la reacción de RCS de NOx. Como se observa en la **Figura 4.2.8**, todos los materiales Cu-SSZ-13 sintetizados en medio alcalino muestran una elevada conversión de NO, superior al 90% en un amplio rango de temperaturas de reacción. Es importante destacar que las condiciones de reacción seleccionadas son particularmente severas, con el fin de simular las condiciones reales requeridas [presencia de un 5% de agua en la mezcla reactiva y una elevada velocidad espacial ( $450\,000\text{ mL h}^{-1}\text{ g}_{\text{cat}}$ )].

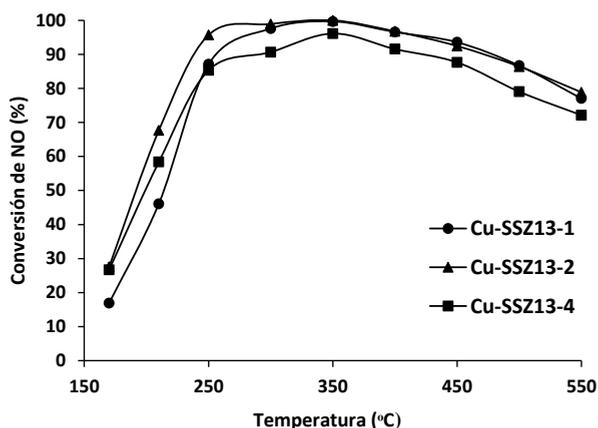


Figura 4.2.8. Actividad catalítica de las muestras Cu-SSZ-13 sintetizadas en medio alcalino

*4.2.2.3.- Estabilidad hidrotérmica de la muestra Cu-SSZ13-2 sintetizada en medio alcalino*

Dado que el catalizador Cu-SSZ13-2 presenta una mejor actividad catalítica, especialmente a bajas temperaturas, se procedió a estudiar su estabilidad hidrotérmica sometiendo esta muestra a unas condiciones de envejecimiento muy severas (presencia de vapor de agua a 750°C durante 13 horas).

Este material tratado con vapor, muestra una excelente estabilidad hidrotérmica desde el punto de vista cristalográfico, ya que mantiene tanto su estructura cristalina original (ver **Figura 4.2.9**) como el volumen de microporo ( $0.22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). En cuanto a su actividad catalítica para la RCS de NO<sub>x</sub> tras ser tratado con vapor, tal y como se observa en la **Figura 4.2.10**, el catalizador Cu-SSZ13-2 mantiene una buena actividad catalítica, con conversiones de NO cercanas al 80%.

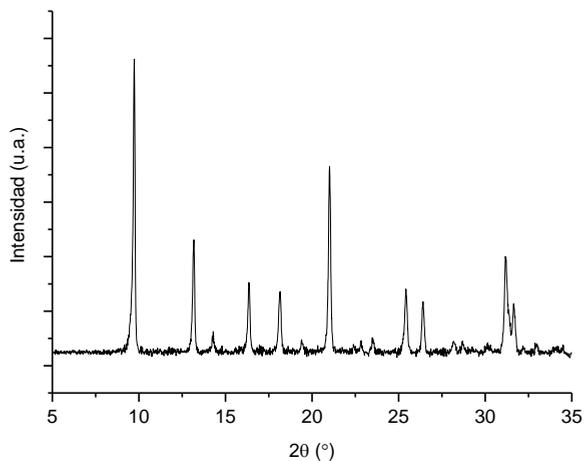


Figura 4.2.9. Patrón de difracción de rayos X del material Cu-SSZ13-2 tras ser tratado con vapor de agua a 750°C durante 13 horas

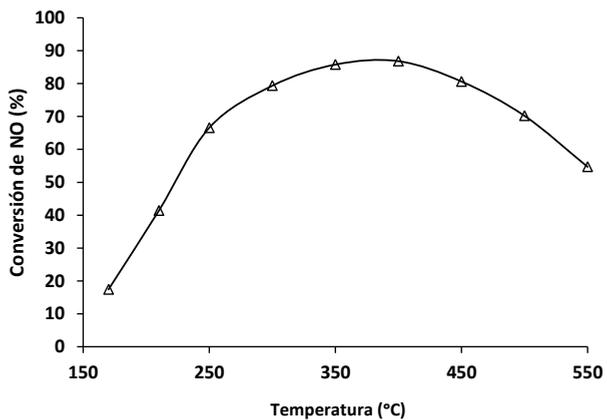


Figura 4.2.10. Actividad catalítica para la RCS de NOx del catalizador Cu-SSZ13-2 tras ser tratado con vapor de agua a 750°C durante 13 horas

### 4.2.3.- Síntesis directa de la zeolita Cu-SSZ-13 en medio fluoruro

La síntesis de la zeolita SSZ-13 en su forma silicoaluminato, e incluso para sílice, también se ha descrito utilizando TMAda como ADEO en medio fluoruro<sup>[27]</sup>. Teniendo en cuenta estos estudios previos, se propone la síntesis en “una sola etapa” de la zeolita Cu-SSZ-13 en medio fluoruro, para estudiar cómo afecta sobre las propiedades físico-químicas del catalizador Cu-SSZ-13 su preparación en presencia de aniones fluoruro.

A continuación, se detalla el diseño de los experimentos seleccionados para la síntesis del material Cu-SSZ-13 en medio fluoruro, empleando como agentes directores de estructura el complejo de cobre (Cu-TEPA) y la molécula orgánica TMAda. Para dicho estudio, se han seleccionado diferentes variables, incluyendo las relaciones de Si/Al, Cu-TEPA/Si, TMAda/Si, NH<sub>4</sub>F/Si y la concentración del gel, generando un total de 32 experimentos (ver **Tabla 4.2.4**).

**Tabla 4.2.4. Diseño experimental empleado para llevar a cabo la síntesis de la zeolita Cu-SSZ-13 en medio fluoruro**

<b>Variables</b>	<b>Valores</b>
<b>Cu-TEPA/Si</b>	0.05, 0.1
<b>TMAda/Si</b>	0.1, 0.2
<b>NH<sub>4</sub>F/Si</b>	0.1, 0.2
<b>Si/Al</b>	15, 25
<b>H<sub>2</sub>O/Si</b>	3, 10
<b>T = 150°C, t = 14 días, condiciones estáticas</b>	

Las fases obtenidas siguiendo esta metodología de síntesis se encuentran resumidas en la **Figura 4.2.11**. Preferentemente, este material cristaliza bajo unas condiciones de síntesis muy específicas (gel concentrado, bajo contenido de Cu-TEPA, y elevadas relaciones de Si/Al, TMAda/Si y F/Si), observándose la formación de materiales amorfos o de baja cristalinidad en el resto de condiciones estudiadas (ver **Figura 4.2.11**).

		Si/Al				
		15		25		
		Cu-TEPA/Si		Cu-TEPA/Si		
		0.05	0.1	0.05	0.1	
H <sub>2</sub> O/Si	3	TMAda/Si = F/Si	0.1			
			0.2			Cu-SSZ13-5
10	TMAda/Si = F/Si	0.1				
		0.2				

	SSZ-13 + Amorfo
	SSZ-13
	Amorfo

**Figura 4.2.11.** Diagrama de fases obtenido en la síntesis de la zeolita Cu-SSZ-13 en medio fluoruro

#### 4.2.3.1.- Propiedades físico-químicas de la muestra Cu-SSZ-13 sintetizada en medio fluoruro

En la **Figura 4.2.12**, se muestra el patrón de difracción de rayos X de la zeolita Cu-SSZ13-5 sin calcinar, el cual confirma la presencia de la zeolita SSZ-13 como única fase cristalina.

De manera similar a las zeolitas Cu-SSZ-13 sintetizadas en medio alcalino, la zeolita Cu-SSZ13-5 también mantiene el complejo de cobre intacto en el interior de sus cristales, tal y como demuestra la banda centrada a 270 nm del espectro UV-Vis de la zeolita sin calcinar (ver **Figura 4.2.13**). Esto es importante porque

permitirá tener las especies catiónicas de  $\text{Cu}^{2+}$  en el interior de las cavidades del material tras un simple proceso de calcinación en aire.

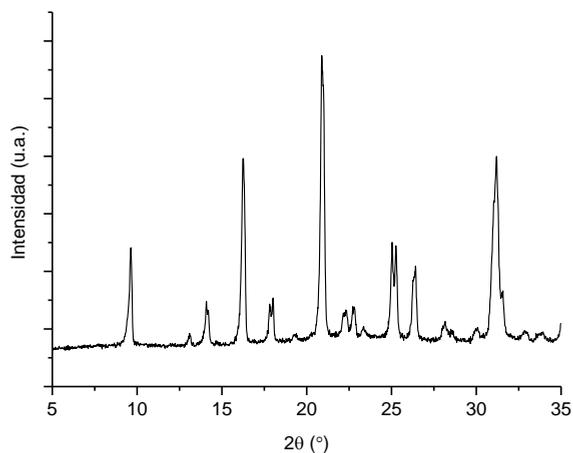


Figura 4.2.12. Patrón de difracción de rayos X de la zeolita Cu-SSZ13-5 sin calcinar

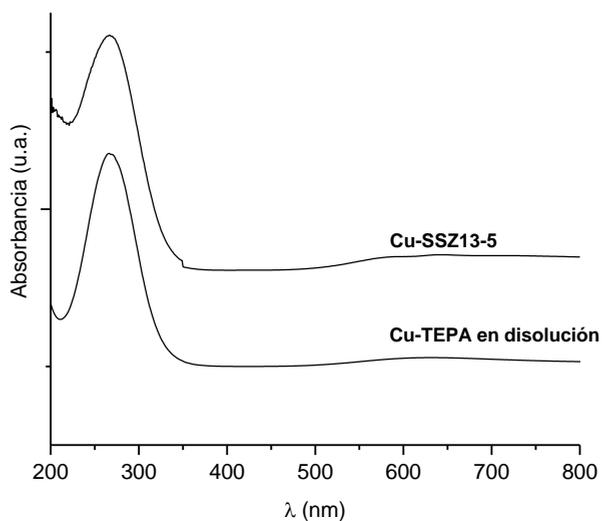


Figura 4.2.13. Espectros de UV-Vis del complejo en disolución y de la zeolita Cu-SSZ13-5 sin calcinar

Sin embargo, el análisis químico de este material, indica un bajo contenido de cobre en la zeolita [ $\text{Cu}/(\text{Si}+\text{Al})= 0.01$ ] y una relación Si/Al de 23.7, muy similar a la relación teórica en el gel (Si/Al = 25 ; ver **Figura 4.2.11**). El bajo contenido de cobre que se observa en el sólido final podría estar relacionado con la baja cantidad de átomos de aluminio en red que se encuentran presentes en la zeolita Cu-SSZ13-5, por lo que la probabilidad de encontrar dos átomos de aluminio próximos para compensar las especies  $[\text{Cu-TEPA}]^{2+}$  sería baja.

### *4.2.3.2.- Actividad catalítica de la muestra Cu-SSZ-13 sintetizada en medio fluoruro*

Se estudió la actividad catalítica para la RCS de NO<sub>x</sub> de la muestra Cu-SSZ13-5 sintetizada en medio fluoruro. Como se observa en la **Figura 4.2.14**, el catalizador Cu-SSZ13-5 muestra una menor conversión de NO que las muestras sintetizadas en medio alcalino (ver **Figura 4.2.8**). Una posible explicación a esta menor actividad catalítica podría ser el bajo contenido de cobre que se ha incorporado en el catalizador Cu-SSZ13-5.

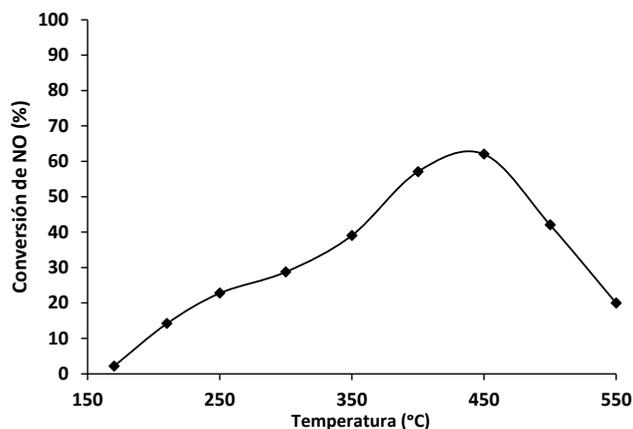


Figura 4.2.14. Actividad catalítica de la muestra Cu-SSZ13-5 calcinada

#### 4.2.4.- Síntesis directa de la zeolita Cu-SSZ-13 en medio fluoruro con mayores contenidos de cobre

Una de las formas de aumentar el contenido de cobre en el sólido final y, probablemente su actividad catalítica, sería disminuir la relación de Si/Al en el material Cu-SSZ-13 sintetizado en medio fluoruro. De esta manera, se aumentaría la carga negativa aportada por el Al en red, y por tanto, la capacidad de estabilizar las especies de Cu-TEPA<sup>2+</sup> en posición extra-red. Sin embargo, como se observa en la **Figura 4.2.11**, cuando la síntesis se lleva a cabo con relaciones Si/Al de 15, se obtienen preferentemente materiales amorfos. No obstante, si se analiza el diagrama de fases, parece que la síntesis de la zeolita SSZ-13 se ve favorecida al aumentar las relaciones de TMAda/Si y F/Si. Por este motivo, se decidió estudiar la síntesis directa de la zeolita Cu-SSZ-13 en medio fluoruro, aumentando las relaciones de TMAda/Si y F/Si fijando una relación de Si/Al de 15. Como se puede observar en el diagrama de fases de la **Figura 4.2.15**, bajo estas nuevas condiciones

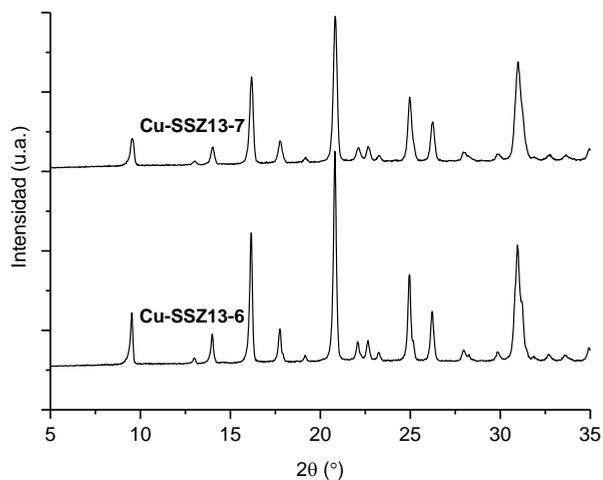
de síntesis, se obtienen dos materiales Cu-SSZ-13 cristalinos con dos contenidos diferentes de Cu-TEPA en el gel de síntesis.

		Si/Al = 15	
		Cu-TEPA/Si	
		0.05	0.1
H <sub>2</sub> O/Si = 3	TMAda/Si = F/Si = 0.4	Cu-SSZ13-6	Cu-SSZ13-7
		SSZ-13	

Figura 4.2.15. Fases obtenidas usando TMAda y Cu-TEPA como agentes directores de estructura en medio fluoruro, tras aumentar las cantidades de NH<sub>4</sub>F y de TMAda en el gel de síntesis

#### 4.2.4.1.- Propiedades físico-químicas de las muestras Cu-SSZ13-6 y Cu-SSZ13-7 sintetizadas en medio fluoruro

En la **Figura 4.2.16**, se muestran los patrones de difracción de los materiales Cu-SSZ13-6 y Cu-SSZ13-7 sin calcinar, sintetizados en medio fluoruro. En ambos casos, la estructura chabazita aparece como única fase cristalina con una elevada cristalinidad.



**Figura 4.2.16.** Difractogramas de rayos X de las muestras Cu-SSZ13-6 y Cu-SSZ13-7 sintetizadas en medio fluoruro

Los espectros de UV-Vis de las muestras Cu-SSZ13-6 y Cu-SSZ13-7 sin calcinar muestran la presencia de una banda intensa centrada a 270 nm, la cual indica que el complejo de cobre (Cu-TEPA) permanece intacto después del proceso de cristalización (ver **Figura 4.2.17**).

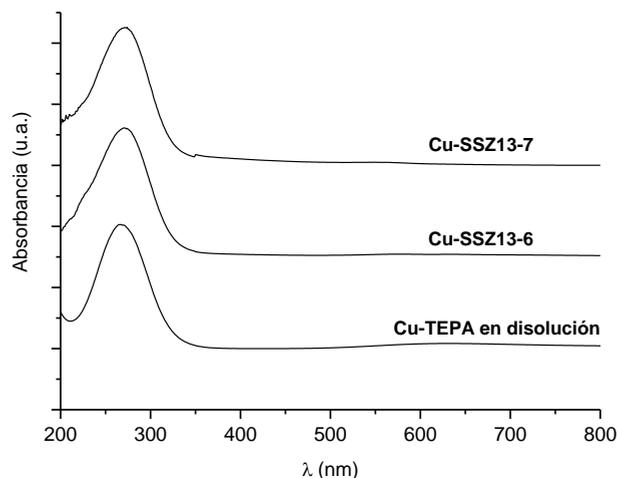


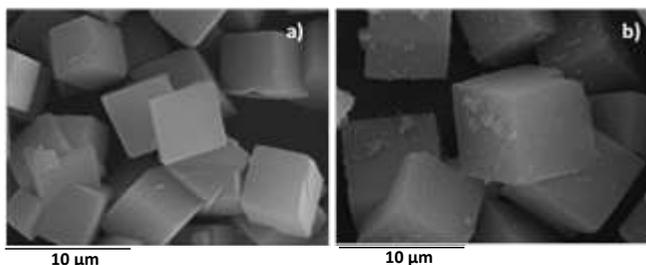
Figura 4.2.17. Espectros UV-Vis de las muestras Cu-SSZ13-6 y Cu-SSZ13-7

El contenido de cobre y la relación de Si/Al de ambos materiales se determina mediante análisis químico (ver **Tabla 4.2.5**). Es importante destacar que ambas zeolitas presentan una relación de Si/Al análoga a la relación teórica del gel de síntesis inicial ( $Si/Al = 15$ ) y unos contenidos de cobre que varían en función del contenido inicial de Cu-TEPA en el gel (ver **Tabla 4.2.5**). Además, estas relaciones de Si/Al y de Cu-TEPA/Si son comparables con los resultados obtenidos previamente para los materiales Cu-SSZ-13 sintetizados en medio alcalino (ver **Tabla 4.2.2**).

Tabla 4.2.5. Análisis químico de las muestras Cu-SSZ13-6 y Cu-SSZ13-7

Muestra	Si/Al	Cu/(Si+Al)
Cu-SSZ13-6	14.7	0.039
Cu-SSZ13-7	14.0	0.059

En la **Figura 4.2.18** se muestran las imágenes de SEM de los materiales Cu-SSZ13-6 y Cu-SSZ13-7. En ellas se observa que ambos materiales presentan una morfología cúbica con un tamaño medio de 5-8  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.2.18.** Imágenes de SEM de las muestras Cu-SSZ13-6 y Cu-SSZ13-7

#### *4.2.4.2.- Actividad catalítica de las muestras Cu-SSZ13-6 y Cu-SSZ13-7 sintetizadas en medio fluoruro*

Sin embargo, a pesar del aumento considerable del contenido de metal en los sólidos finales, ambos catalizadores mantienen una actividad catalítica media/baja para la RCS de NO<sub>x</sub> (ver **Figura 4.2.19**). Únicamente el catalizador Cu-SSZ13-6 alcanza un 80% de conversión de NO en determinadas temperaturas de reacción (450°C, ver **Figura 4.2.19**), obteniéndose valores muy bajos de actividad catalítica para las demás temperaturas estudiadas.

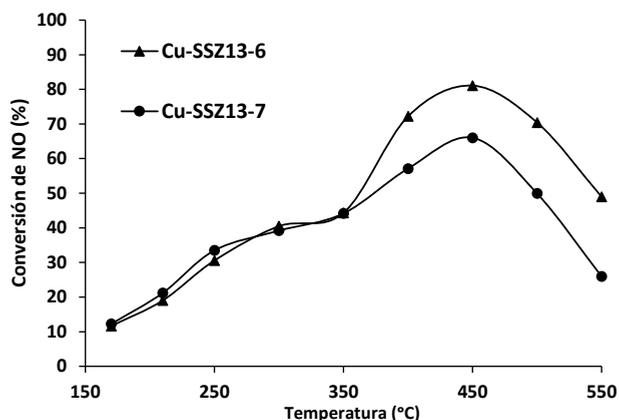


Figura 4.2.19. Actividad catalítica de las muestras Cu-SSZ13-6 y Cu-SSZ13-7

A la vista de los resultados catalíticos, es interesante observar cómo afecta el medio de síntesis (medio alcalino o medio fluoruro) a la actividad catalítica de dos materiales (Cu-SSZ13-2 y Cu-SSZ13-7) que presentan propiedades físico-químicas similares (mismas relaciones de Si/Al y Cu/(Si+Al) y tamaños de cristal similar), pero que se han sintetizado en medio alcalino y fluoruro, respectivamente. Tal y como se observa en la **Figura 4.2.20**, la muestra Cu-SSZ13-2 sintetizada en medio alcalino presenta una excelente actividad catalítica, mientras que la muestra Cu-SSZ13-7 sintetizada en medio fluoruro y con similares propiedades físico-químicas, presenta una menor actividad catalítica. Una posible explicación para esta menor actividad catalítica podría ser que los aniones fluoruro también pueden compensar la carga aportada por las especies catiónicas de Cu durante la síntesis, lo que podría afectar tanto a la distribución del aluminio en las cavidades de la zeolita, como a la correspondiente estabilización de las especies catiónicas metálicas después del proceso de calcinación.

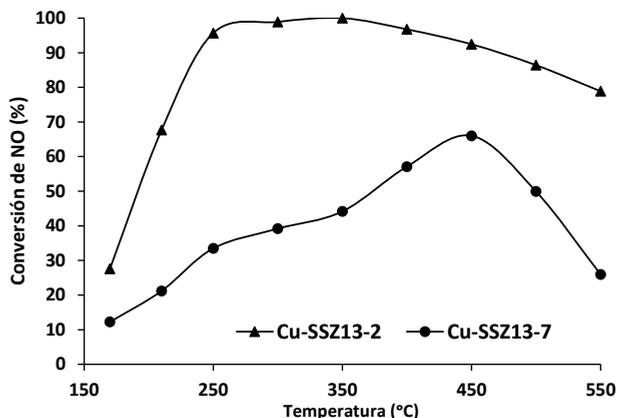


Figura 4.2.20. Comparación de la actividad catalítica de las muestras Cu-SSZ13-2 (sintetizada en medio alcalino) y Cu-SSZ13-7 (sintetizada en medio fluoruro)

Este ejemplo revela la importancia de la ruta de síntesis seleccionada para preparar los catalizadores zeolíticos con cationes metálicos. No hay duda de que las interacciones físico-químicas que tienen lugar durante los mecanismos de nucleación y cristalización de las zeolitas, y en particular de la Cu-SSZ-13, pueden afectar considerablemente a las propiedades catalíticas finales de este tipo de materiales.

#### 4.2.5.- Conclusiones

En este capítulo se han sintetizado diferentes zeolitas Cu-SSZ-13 empleando una metodología de síntesis directa, basada en el uso cooperativo de dos agentes directores de estructura, tales como el complejo Cu-tetraetilenpentamina (Cu-TEPA) y el N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda). También, se ha estudiado el efecto del agente mineralizante (OH<sup>-</sup> y F<sup>-</sup>), tanto en la cristalización de la zeolita Cu-SSZ-13 como en el control de las relaciones Si/Al y Cu/(Al+P) en el sólido final.

Las muestras sintetizadas en medio alcalino exhiben una excelente actividad catalítica para la RCS de NO<sub>x</sub> y una buena estabilidad hidrotermal después de ser tratadas hidrotermalmente en condiciones severas (altas temperaturas en presencia de vapor). Estos materiales sintetizados mediante una metodología de síntesis directa, pueden ser una alternativa eficiente a las zeolitas clásicas intercambiadas con cobre, ya que el coste de producción de estos materiales se reduciría considerablemente al disminuir el número de etapas necesarias en su preparación.

Los materiales Cu-SSZ-13 sintetizados en medio fluoruro, presentan una menor actividad catalítica que los materiales sintetizados en medio alcalino con propiedades físico-químicas similares. Este menor comportamiento catalítico podría ser debido a una diferente estabilización y distribución de los centros metálicos catiónicos en los sólidos finales al introducir aniones fluoruro en el gel de síntesis.

### 4.3.- Cu-SAPO-34

#### 4.3.1.- Introducción

Además de la forma silicoaluminato de la estructura CHA, conocida como SSZ-13 (descrita en el **apartado 4.2.**), dicha estructura también se puede preparar como silicoaluminofosfato, conocida como SAPO-34<sup>[28]</sup>. El zeotipo SAPO-34 intercambiado con cobre, también se ha descrito como un catalizador activo con estabilidades moderadas para la reacción de RCS de NO<sub>x</sub><sup>[15]</sup>. En los últimos años, también se ha intentado la síntesis de manera directa del material Cu-SAPO-34, con el fin de obtener una ruta de síntesis más eficiente que permita reducir los costes de su preparación y mejorar su estabilidad<sup>[29-31]</sup>. En estos casos, se ha utilizado morfolina y óxido de cobre como ADEO y fuente de cobre, respectivamente. Desafortunadamente, estos materiales presentan bajos contenidos de Cu, bajos rendimientos de síntesis, y mezclas de especies de cobre en posición de red y extra-red, dando lugar a catalizadores con actividades y estabilidades moderadas para la RCS de NO<sub>x</sub><sup>[31]</sup>.

A la vista de los resultados previos en la literatura, planteamos la síntesis directa del material Cu-SAPO-34 utilizando el complejo Cu-TEPA, empleado en la síntesis de la zeolita Cu-SSZ-13, en combinación con otros agentes directores de estructura, capaces de dirigir la formación del SAPO-34. Siguiendo esta metodología de síntesis directa, se espera controlar el contenido de metal, mejorar los rendimientos de sólido final, así como un mayor control para posicionar selectivamente las especies de Cu en posiciones extra-red mediante el uso de complejos de cobre que eviten su inserción en la red cristalina. Además, se

estudiará la actividad y estabilidad de estos materiales para la reacción de RCS de NO<sub>x</sub>.

#### 4.3.2.- Síntesis directa del Cu-SAPO-34 utilizando Cu-TEPA como único ADEO

En primer lugar, nos planteamos la síntesis directa del material Cu-SAPO-34 utilizando el complejo de cobre Cu-TEPA como único ADEO. Para ello, se han estudiado diferentes variables, incluyendo las relaciones molares de H<sub>2</sub>O/(Al+P), P/Al, y Cu-TEPA/(Al+P), generando un total de 12 experimentos (ver **Tabla 4.3.1**).

Las fases obtenidas se encuentran resumidas en la **Figura 4.3.1**, donde se observa preferentemente la cristalización del SAPO-34 preferentemente al aumentar la relación molar de Cu-TEPA/(Al+P) en el medio de síntesis (~ 0.5), obteniéndose materiales amorfos cuando la relación de Cu-TEPA/(Al+P) es menor (~ 0.2).

**Tabla 4.3.1.** Diseño experimental de la síntesis directa del Cu-SAPO-34 usando Cu-TEPA como único ADEO

Variable	Valor
Cu-TEPA/(Al+P)	0.2 , 0.5
H <sub>2</sub> O/(Al+P)	10, 30, 50
P/Al [Si/(Al+P)]	0.8, 0.9 [0.2, 0.1 (respectivamente)]
T = 150°C, condiciones estáticas, t = 7 días	

			P/Al = 0.9 Si/(Al+P)= 0.1	P/Al = 0.8 Si/(Al+P)= 0.2
H <sub>2</sub> O/( Al+P)	10	Cu-TEPA/( Al+P) 0.2		
		Cu-TEPA/( Al+P) 0.5	SAPO34-1	SAPO34-4
	30	Cu-TEPA/( Al+P) 0.2		
		Cu-TEPA/( Al+P) 0.5	SAPO34-2	SAPO34-5
	50	Cu-TEPA/( Al+P) 0.2		
		Cu-TEPA/( Al+P) 0.5	SAPO34-3	SAPO34-6

	Amorfo
	SAPO-34

Figura 4.3.1. Diagrama de fases obtenido utilizando Cu-TEPA como único ADEO

4.3.2.1.- *Propiedades físico-químicas del SAPO-34 sintetizado con Cu-TEPA como único ADEO*

En **Figura 4.3.2**, se representan los patrones de difracción de rayos X de la muestra SAPO34-1 tanto calcinada como sin calcinar. Ambos patrones de difracción muestran la formación de la estructura CHA, indicando una elevada estabilidad térmica tras la etapa de calcinación en aire a 550°C.

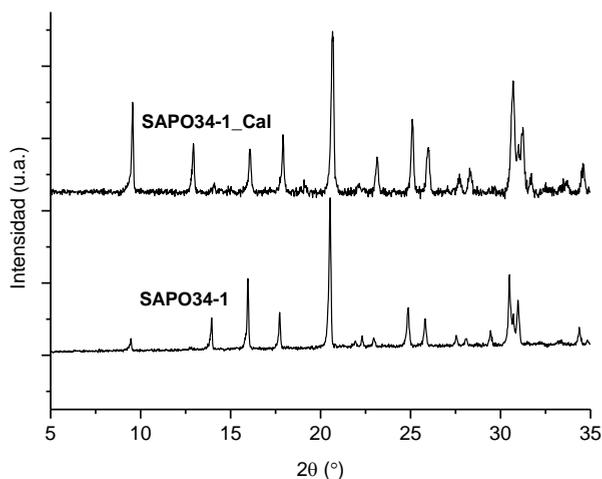


Figura 4.3.2. Patrones de difracción de rayos X de la muestra Cu-SAPO-34-1 sin calcinar y calcinada

Los análisis químicos de los Cu-SAPO-34 obtenidos, indican que los catalizadores SAPO34-1 y SAPO34-4 presentan un mayor contenido de Cu [Cu/(Al+P)= 0.21] que el resto de materiales [Cu/(Al+P)~ 0.13, ver **Tabla 4.3.2**]. En las condiciones estudiadas, se podría afirmar que la dilución del gel de síntesis afecta directamente a la carga metálica en el catalizador final, siendo ésta mayor cuando más concentrado está el gel [ $H_2O/(Al+P) = 10$ , ver **Figura 4.3.1**]. Por otro lado, el análisis elemental indica que la molécula orgánica (TEPA) ocluida en el interior de los poros de los materiales SAPO-34 permanece intacta después del proceso de cristalización (ver  $C/N_{real}$  en **Tabla 4.3.2**).

Tabla 4.3.2. Análisis químico y elemental de las muestras Cu-SAPO-34 obtenidas usando Cu-TEPA como único ADEO

Muestra	Si/(Al+P)	Cu/(Al+P)	C/N) <sub>real</sub>	C/N) <sub>teor</sub>
SAPO34-1	0.27	0.21	1.6	1.6
SAPO34-2	0.18	0.14	1.6	1.6
SAPO34-3	0.17	0.14	1.6	1.6
SAPO34-4	0.23	0.21	1.6	1.6
SAPO34-5	0.22	0.13	1.6	1.6
SAPO34-6	0.23	0.13	1.6	1.6
SAPO34 <sub>Inter</sub>	0.15	0.07	-	-

4.3.2.2.- *Actividad catalítica de las muestras Cu-SAPO-34 sintetizadas con Cu-TEPA como único ADEO.*

De las distintas muestras sintetizadas, se seleccionan para su estudio catalítico los zeotipos SAPO34-1 y SAPO34-6, los cuales han sido preparados con diferentes condiciones de síntesis y, además, presentan diferentes contenidos de cobre en el sólido final. Estas muestras exhiben una actividad catalítica media-baja para la reacción de RCS de NO<sub>x</sub>, cuando se ensayan en presencia de un 5% de agua en el alimento y una elevada velocidad espacial (450.000 ml/h·g<sub>cat</sub>) (ver **Figura 4.3.3**). No obstante, la muestra SAPO34-6, que contiene menor contenido de cobre en el sólido final [Cu/(Al+P) = 0.13], exhibe mayores conversiones de NO (~ 70%) a temperaturas elevadas (ver **Figura 4.3.3**).

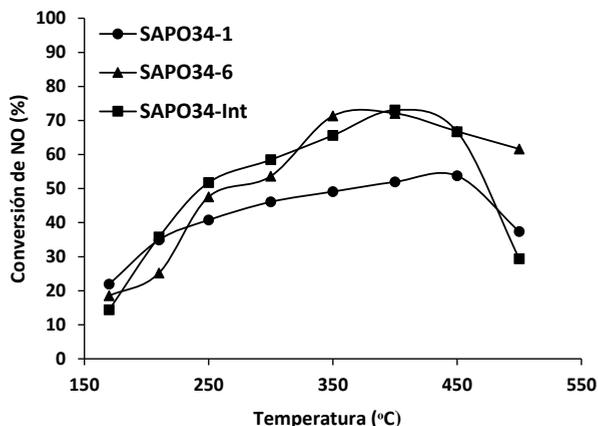


Figura 4.3.3. Actividad catalítica para la RCS de NOx de los SAPO-34 sintetizados con Cu-TEPA como único ADEO y del SAPO-34 intercambiado con Cu

Con el fin de comparar el comportamiento catalítico para la reacción de RCS de NOx de los catalizadores Cu-SAPO-34 sintetizados en una sola etapa, se sintetiza el material SAPO-34 intercambiado con cobre (SAPO34-Int) utilizando métodos tradicionales de intercambio post-sintético (ver apartado 3.2.2.4, en Capítulo 3). La actividad catalítica del SAPO-34 intercambiado con Cu es bastante similar a la observada para el SAPO34-6 (ver Figura 4.3.3), a pesar de que la carga metálica del catalizador SAPO-34 intercambiado es menor que para los catalizadores sintetizados en una sola etapa (ver Tabla 4.3.2). Estos resultados indican claramente la importancia de controlar el contenido de las especies activas de cobre en posiciones extra-red en el sólido final para su aplicación como catalizadores eficientes en la reacción RCS de NOx.

### 4.3.3.- Síntesis directa del Cu-SAPO-34 usando diferentes contenidos de Cu-TEPA con un exceso de moléculas de TEPA

Con el objetivo de reducir y controlar el contenido de cobre en posiciones extra-red, se propone el uso cooperativo del complejo Cu-TEPA en combinación con un exceso de la molécula orgánica TEPA (ver diseño experimental en la **Tabla 4.3.3**), que podría actuar como relleno de poro y, en consecuencia, podría favorecer la disminución del contenido de cobre en el material cristalino final.

**Tabla 4.3.3. Diseño experimental de la síntesis del Cu-SAPO-34, utilizando Cu-TEPA y un exceso de TEPA como ADEOs**

Variable	Valores
Cu-TEPA/(Al+P)	0.1, 0.2, 0.3, 0.4
[TEPA/(Al+P)]	[0.4, 0.3, 0.2, 0.1, respectivamente]
H <sub>2</sub> O/(Al+P)	30
P/Al	0.8, 0.9
[Si/(Al+P)]	[0.2, 0.1, respectivamente]
<b>T = 150° C, condiciones estáticas, t = 7 días</b>	

Tal y como se muestra en la **Figura 4.3.4**, se obtienen mezclas de SAPO-34 y materiales amorfos en todos los experimentos al utilizar de manera combinada el complejo Cu-TEPA y la molécula TEPA para la preparación directa de los zeotipos Cu-SAPO-34.

			P/Al= 0.9 Si/(Al+P)=0.1	P/Al= 0.8 Si/(Al+P)= 0.2
H <sub>2</sub> O/(Al+P)=30	TEPA/(Al+P)=0.5	Cu/(Al+P)	0	No-estudiado
			0.1	
			0.2	
			0.3	
			0.4	

	Amorfo
	Amorfo + SAPO-34

Figura 4.3.4. Diagrama de fases obtenido utilizando diferentes contenidos de Cu-TEPA con un exceso de TEPA

La baja cristalinidad obtenida para estos materiales se observa claramente en el patrón de difracción de los mismos (ver a modo de ejemplo uno de ellos en la Figura 4.3.5).

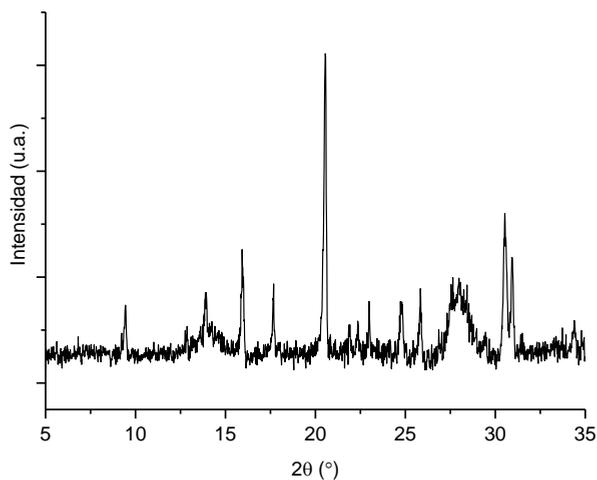


Figura 4.3.5. Difractograma de rayos X del material más cristalino obtenido usando Cu-TEPA combinado con un exceso de la molécula TEPA

#### 4.3.4.- Síntesis directa de Cu-SAPO-34 utilizando Cu-TEPA combinado con dietilamina (DEA)

Dado que la combinación del complejo de cobre Cu-TEPA con TEPA como ADEOs dirige a la formación de una mezcla de SAPO-34 con material amorfo, decidimos seleccionar otra molécula orgánica, que en combinación con el complejo, favorezca la cristalización del zeotipo SAPO-34. Una molécula que ha sido ampliamente utilizada en la literatura como ADEO para la síntesis del zeotipo SAPO-34 es la dietilamina (DEA)<sup>[32]</sup>. Esta molécula, además de ser comercialmente accesible, presenta un bajo coste, con lo que sería idónea para una posible aplicación industrial del catalizador sintetizado.

Por tanto, se estudian diferentes cantidades de Cu-TEPA [Cu-TEPA/(Al+P) = 0.1, 0.15 y 0.2] en presencia de dietilamina como co-ADEO, manteniendo constante la cantidad total de moléculas orgánicas [Cu-TEPA/(Al+P) + DEA/(Al+P) = 0.5]. El diseño experimental seleccionado se resume en la **Tabla 4.3.4**. Tal y como se observa en el diagrama de fases de la **Figura 4.3.6**, cuando la relación molar de Si/(Al+P) es 0.2, es posible sintetizar distintos materiales Cu-SAPO-34 con diferentes contenidos de Cu-TEPA en el medio de síntesis. No obstante, la cristalización del material Cu-SAPO-34 mejora notablemente cuando se introduce una pequeña cantidad de siembra del zeotipo SAPO-34 (5 % en peso del sólido final) en el gel de síntesis (ver **Figura 4.3.6**).

Tabla 4.3.4 Diseño experimental para la síntesis del Cu-SAPO-34 utilizando el complejo Cu-TEPA y la molécula orgánica DEA como ADEOs

Variable	Valores
Cu-TEPA/(Al+P)	0.1, 0.15, 0.2
[TEPA/(Al+P)]	[0.45, 0.4, 0.35, 0.3, respectivamente]
H <sub>2</sub> O/(Al+P)	10
P/Al	0.8, 0.9
[Si/(Al+P)]	[0.2, 0.1, respectivamente]
Tiempo (días)	1, 7
<b>T = 150 °C, condiciones estáticas</b>	

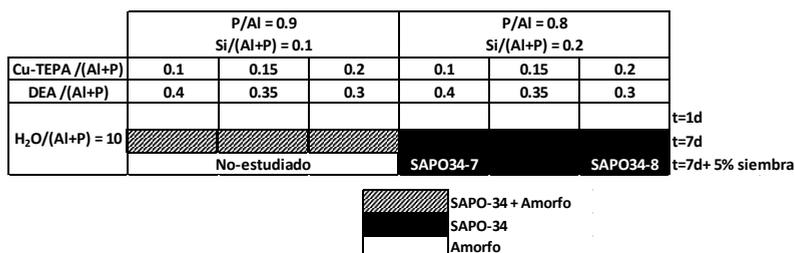
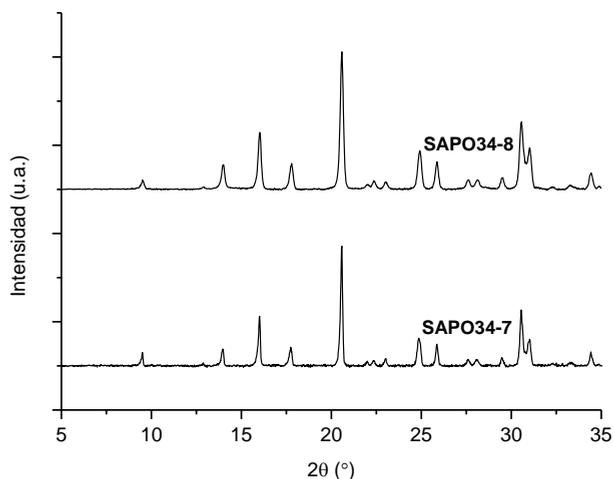


Figura 4.3.6. Diagrama de fases obtenido utilizando el complejo Cu-TEPA y la molécula DEA como ADEOs

#### 4.3.4.1.- Propiedades físico-químicas de los materiales obtenidos utilizando Cu-TEPA y DEA como ADEOs

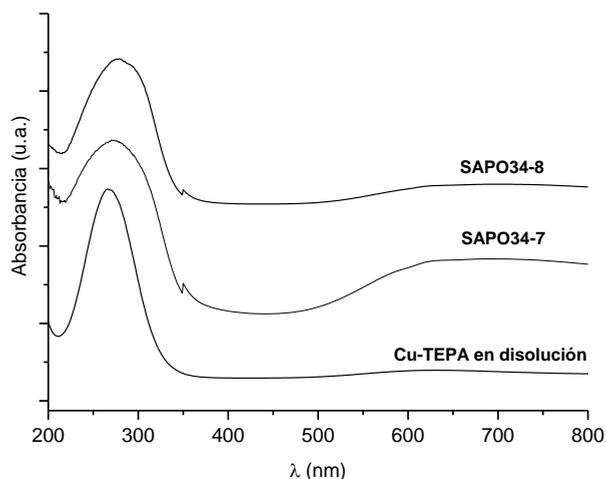
De los diferentes materiales Cu-SAPO-34 obtenidos utilizando Cu-TEPA y DEA como ADEOs, se seleccionan dos con distintos contenidos de cobre en el medio de síntesis (SAPO34-7 y SAPO34-8, ver **Figura 4.3.6**). Estos materiales

presentan el patrón de difracción de rayos X característico de la estructura CHA (ver **Figura 4.3.7**).



**Figura 4.3.7.** Difractogramas de rayos X de los Cu-SAPO-34 sin calcinar obtenidos utilizando Cu-TEPA y DEA como ADEOs

Las muestras seleccionadas sin calcinar se estudian mediante espectroscopía UV-Vis para comprobar si el complejo Cu-TEPA permanece intacto en el interior de los poros de las zeolitas tras el proceso de cristalización (ver espectros de UV-Vis en la **Figura 4.3.8**). La banda centrada a 270 nm que se observa en los espectros de UV-Vis, tanto del complejo Cu-TEPA en disolución como de las muestras Cu-SAPO-34 sin calcinar, revela que el complejo Cu-TEPA se mantiene intacto después del proceso de cristalización en los materiales Cu-SAPO-34. Esto permitirá la presencia de especies catiónicas de cobre en posiciones extra-red en el interior de las cavidades de los materiales SAPO-34 tras un sencillo proceso de calcinación.



**Figura 4.3.8. Espectros UV-Vis de las muestras Cu-SAPO-34 sin calcinar, obtenidos utilizando el complejo Cu-TEPA y la molécula orgánica DEA como ADEOs**

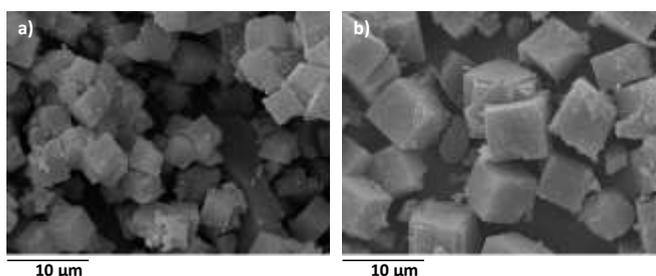
Los análisis químicos de los dos materiales seleccionados confirman distintos contenidos de cobre en el sólido final [ver relación molar Cu/(Al+P) en la **Tabla 4.3.5**]. Además, estos materiales Cu-SAPO-34, muestran una evidente relación entre la cantidad de Cu-TEPA introducida inicialmente en el gel de síntesis y el contenido de metal en el sólido final (ver **Figura 4.3.6** y **Tabla 4.3.5**).

**Tabla 4.3.5. Análisis químico y elemental de las muestras Cu-SAPO-34 obtenidas utilizando el complejo Cu-TEPA y la molécula orgánica DEA como ADEOs**

Muestra	Si/(Al+P)	Cu/(Al+P)	% peso Cu	C/N) <sub>real</sub>	% DEA	% TEPA
SAPO34-7	0.24	0.07	6.0	1.77	8.3	91.7
SAPO34-8	0.22	0.12	10.4	1.73	4.2	95.8

De manera interesante, los materiales Cu-SAPO-34 sintetizados empleando Cu-TEPA y DEA como agentes directores de estructura orgánicos, presentan rendimientos de síntesis superiores al 90% tras ser calcinados en aire a 550°C. Estos valores son mucho más elevados que los rendimientos reportados previamente en la síntesis directa de Cu-SAPO-34 por los investigadores de BASF ( $\leq 70\%$ )<sup>[31]</sup>.

En la **Figura 4.3.9**, se representan las imágenes de SEM de las muestras SAPO34-7 y SAPO34-8. En ellas se observa que los materiales SAPO-34 presentan cristales de forma cúbica con tamaños promedios de  $\sim 6-8 \mu\text{m}$ .



**Figura 4.3.9.** Imágenes de SEM de a) SAPO34-7, b) SAPO34-8

En la **Figura 4.3.10**, se observa la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  del material SAPO34-7, que presenta la forma característica de los materiales microporosos con una isoterma tipo I. El volumen de microporo medido para la muestra SAPO34-7 es de  $0.14 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

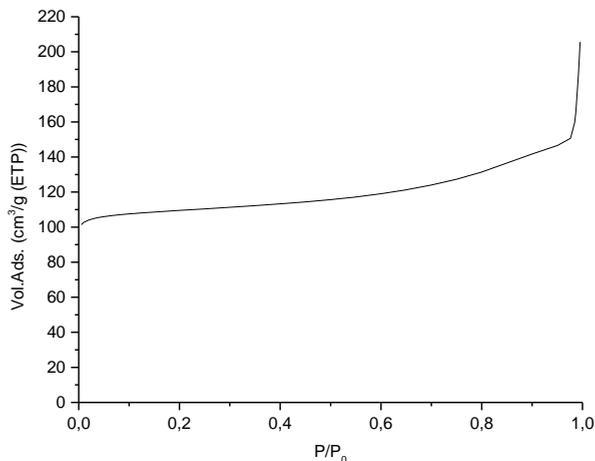


Figura 4.3.10. Isotherma de adsorción de N<sub>2</sub> de la muestra SAPO34-7

4.3.4.2.- *Actividad catalítica de las muestras Cu-SAPO-34 preparadas utilizando Cu-TEPA y DEA como ADEOs*

En la **Figura 4.3.11**, se muestran los resultados de actividad catalítica para la reacción RCS de NO<sub>x</sub> de los materiales SAPO34-7 y SAPO34-8 calcinados en aire a 550°C. Dichos materiales, exhiben una actividad catalítica excelente, con conversiones de NO superiores al 90 % para un amplio rango de las temperaturas de reacción estudiadas. De manera particular, el catalizador SAPO34-7 presenta una conversión de NO prácticamente total entre las temperaturas de reacción de 200 y 450°C (ver **Figura 4.3.11**). Estos resultados parecen indicar que existe un contenido de cobre óptimo [Cu/(Al+P)~ 0.07] que maximiza la conversión de NO en la reacción de RCS de NO<sub>x</sub> con amoníaco.

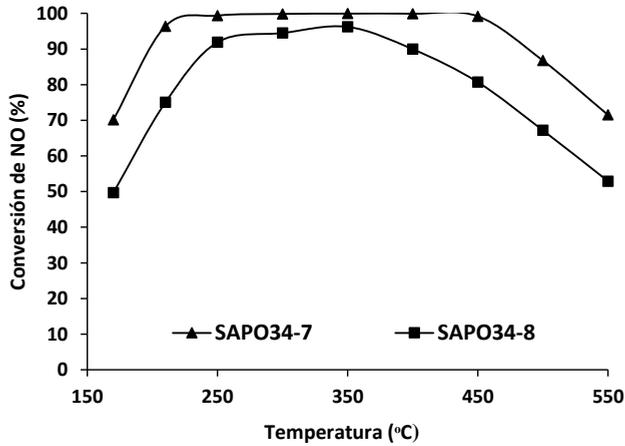


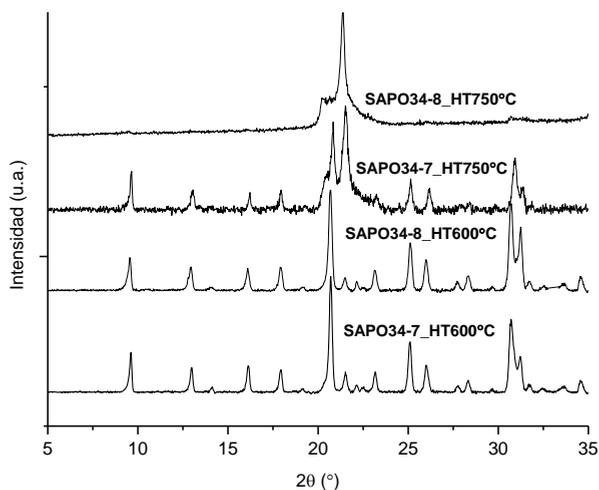
Figura 4.3.11. Actividad catalítica para la RCS de NO<sub>x</sub> de los catalizadores Cu-SAPO-34 sintetizados utilizando Cu-TEPA y DEA como ADEOs

4.3.4.3.- Estabilidad hidrotérmica de los Cu-SAPO-34 preparados empleando el complejo Cu-TEPA y la molécula orgánica DEA como ADEOs

Como se ha comentado previamente, los catalizadores zeolíticos conteniendo especies de Cu en posiciones extra-red deben presentar una excelente estabilidad hidrotérmica para su posible uso en condiciones reales en la industria del automóvil. Por ello, estudiamos la estabilidad hidrotérmica de estos dos catalizadores Cu-SAPO-34 tratándolos en condiciones severas de envejecimiento (600 - 750°C en presencia de vapor de agua).

En la **Figura 4.3.12**, se observa que los materiales Cu-SAPO-34 presentan una excelente estabilidad hidrotérmica desde el punto de vista cristalográfico tras ser tratados a 600°C en presencia de vapor de agua durante largos periodos de tiempo (13 horas). La actividad catalítica para la reacción de RCS de NO<sub>x</sub> fue

estudiada para estos materiales tratados con vapor de agua, y tal y como se muestra en **Figura 4.3.13**, los materiales SAPO34-7 y -8 exhiben conversiones de NO superiores al 90 % en la mayoría del rango de temperaturas de reacción estudiado.



**Figura 4.3.12. Patrones de difracción de rayos X de los materiales Cu-SAPO-34 tras tratamientos severos a alta temperatura en presencia de vapor de agua**

Sin embargo, cuando estos materiales se tratan bajo condiciones más extremas (750°C en presencia de vapor de agua), las muestras SAPO34-7 y SAPO34-8 no son estables desde un punto de vista cristalográfico, transformándose a una fase cristalina densa tipo tridimita (ver **Figura 4.3.12**).

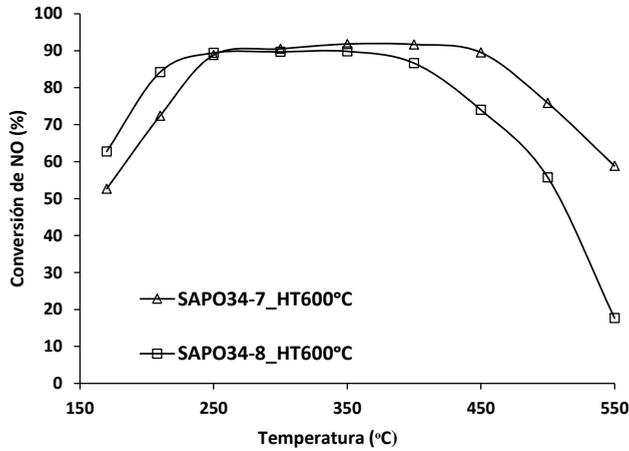


Figura 4.3.13. Actividad catalítica para la reacción de RCS de NOx de los materiales SAPO34-7 y -8, tras ser tratados a 600°C durante 13 horas en presencia de vapor

En general, se ha descrito en la literatura que las zeolitas con cobre en posición extra-red muestran una menor estabilidad hidrotérmica al incrementar el contenido de cobre<sup>[18,33]</sup>. Pero más allá del contenido de metal, existen otros factores que también influyen en la estabilidad hidrotérmica de estos catalizadores. Por ejemplo, la capacidad de la estructura zeolítica para estabilizar las especies catiónicas Cu<sup>2+</sup> en posición extra-red mediante la adecuada distribución de cargas negativas a lo largo de la red cristalina de la zeolita. Una buena distribución de cargas favorecerá la estabilidad hidrotérmica de las especies catiónicas aisladas, y por consiguiente, la estabilidad del propio catalizador.

### 4.3.4.4.- Distribución de silicio de los catalizadores Cu-SAPO-34

En el caso de los SAPOs, las cargas negativas son generadas mediante la sustitución isomórfica de átomos de  $P^{5+}$  por átomos de  $Si^{4+}$  en coordinación tetraédrica en la red cristalina<sup>[34]</sup>. Por el contrario, la sustitución química múltiple de Al y P por átomos de Si da lugar a la formación de dominios ricos en silicio, conocidos como “islas de Si”<sup>[34]</sup>. Estos entornos ricos en silicio, no introducen carga negativa en la red cristalina, y por tanto, las especies catiónicas sólo podrán ser estabilizadas mediante interacciones muy débiles por la presencia de defectos estructurales.

Para determinar el motivo de la limitada estabilidad hidrotermal de las muestras SAPO34-7 y -8, se estudia a modo de ejemplo, la distribución de silicio del catalizador SAPO34-7 sin envejecer, el cual presenta una conversión de NO prácticamente total en un amplio rango de temperaturas de reacción (200-400°C) (ver **Figura 4.3.11**). El espectro de RMN de sólidos de  $^{29}Si$  muestra un mayor número de átomos de silicio formando dominios ricos en silicio (señal a -110 ppm) que entornos de Si(4Al) aislado (señal a -90 ppm) (ver **Figura 4.3.14**). La elevada presencia de “islas de silicio” junto a un elevado contenido de cobre en la muestra (~ 6 % en peso de Cu) resulta en una estructura cristalina muy débil con una mala distribución/compensación de carga, y esto explicaría el colapso de la estructura cristalina al tratarla a 750°C en presencia de vapor de agua (ver difractograma de rayos X de la **Figura 4.3.12**).

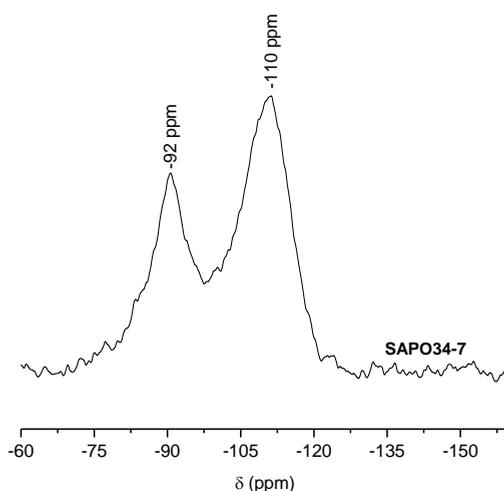


Figura 4.3.14. RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  del catalizador SAPO34-7 sintetizado usando Cu-TEPA y DEA como ADEOs

#### 4.3.5.- Síntesis directa de materiales Cu-SAPO-34 con un menor contenido de cobre y con una distribución de silicio controlada

Llegados a este punto, y con el fin de dirigir la formación de materiales Cu-SAPO-34 más estables hidrotérmicamente, se propone la síntesis directa del catalizador Cu-SAPO-34 con una mejor distribución de silicio aislado en la red y con un menor contenido de cobre extra-red.

Para ello, se han diseñado nuevos experimentos con el objetivo de sintetizar el zeotipo Cu-SAPO-34 con menos contenido de Si [relaciones de Si/Al= 0.19 en lugar de 0.36], y menos contenido de Cu-TEPA [relación molar de Cu-TEPA/(Al+P) comprendidas entre 0.025-0.05 en lugar de 0.1-0.2] en el medio de síntesis (ver **Tabla 4.3.6**). Además, para favorecer la nucleación y cristalización

de la estructura deseada, se introduce una pequeña cantidad de cristales de SAPO-34 en el gel de síntesis (~ 5 % en peso del sólido final).

**Tabla 4.3.6. Relaciones molares empleadas para la síntesis de los materiales Cu-SAPO-34, disminuyendo el contenido de Si y de Cu-TEPA en el medio de síntesis**

Muestras <sup>a,b</sup>	P/Al	Si/Al	Si/(Al+P)	Cu-TEPA/(Al+P) <sup>c</sup>	DEA/(Al+P) <sup>d</sup>
SAPO34-9	0.9	0.19	0.1	0.05	0.45
SAPO34-10	0.9	0.19	0.1	0.025	0.475

<sup>a</sup> Todos los materiales se han sintetizado con una relación de  $H_2O/(Al+P) = 10$  y empleando un 5% en peso de siembra del SAPO-34.

<sup>b</sup> La cristalización se ha llevado a cabo a 150 °C durante 5 días.

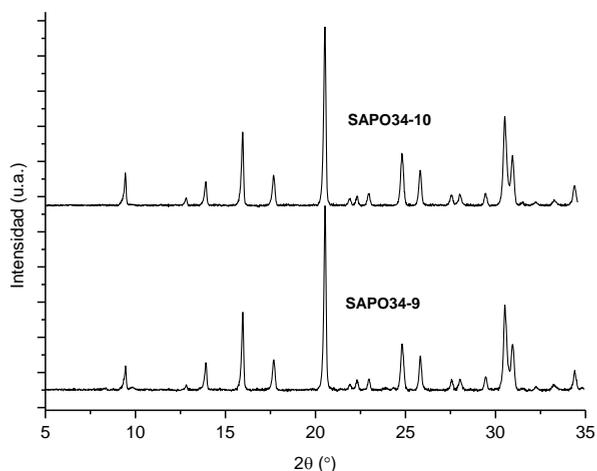
<sup>c</sup> Cu-TEPA es el complejo formado por cobre y tetraetilpentamina.

<sup>d</sup> Dietilamina.

Ambos materiales presentan la estructura zeolítica CHA después de su cristalización a 150°C durante cinco días en condiciones estáticas.

### *4.3.5.1.- Propiedades físico-químicas de los materiales Cu-SAPO-34 sintetizados con menos contenido de Si y de complejo Cu-TEPA en el medio de síntesis*

Los patrones de difracción de rayos X mostrados en la **Figura 4.3.15**, confirman la presencia del material cristalino CHA como única fase tanto en el material SAPO34-9 como en el material SAPO34-10, con una elevada cristalinidad en ambos casos.



**Figura 4.3.15. Patrones de difracción de RX de las muestras Cu-SAPO-34 sintetizadas según las condiciones de síntesis descritas en la Tabla 4.3.6**

Sin embargo, los rendimientos de los sólidos finales obtenidos en la síntesis de ambos materiales son muy diferentes (~90% y ~40% en peso de las fuentes de óxidos iniciales para los materiales SAPO34-9 y -10, respectivamente, ver **Tabla 4.3.7**) a pesar de la similitud de las condiciones de síntesis entre ellos. Tal y como se observa en la **Tabla 4.3.6**, la única diferencia entre las dos muestras sintetizadas es el contenido del complejo de Cu (Cu-TEPA) en el gel de síntesis (0.05 y 0.025 para SAPO34-9 y SAPO34-10, respectivamente). El bajo rendimiento observado en el catalizador SAPO34-10 indicaría que una parte importante de los heteroátomos introducidos inicialmente en el gel de síntesis, permanecerían en disolución después del proceso de cristalización.

El análisis químico de estos catalizadores, indica que ambas muestras exhiben una relación molar de Cu/TO<sub>2</sub> y Si/TO<sub>2</sub> muy similares (ver **Tabla 4.3.7**), a pesar que la relación inicial Cu-TEPA/(Al+P) en el gel de síntesis es diferente (ver **Tabla 4.3.6**).

**Tabla 4.3.7. Análisis químico y rendimiento de los materiales Cu-SAPO-34 sintetizados según las condiciones de síntesis descritas en Tabla 4.3.6**

Muestra	Si/TO <sub>2</sub>	Cu/TO <sub>2</sub>	Cu (%peso)	Cu/C.U. <sup>a</sup>	Cu/Cav <sup>b</sup>	Rto (%) <sup>c</sup>
SAPO34-9	0.106	0.062	6.6	2.2	0.8	~ 88
SAPO34-10	0.104	0.051	5.4	1.9	0.7	~ 40

<sup>a</sup> Átomos de cobre por celda unidad de CHA(cada celda unidad tiene 36 átomos T).

<sup>b</sup> Átomos de cobre por cavidad de CHA (cada celda unidad tiene 3 cavidades).

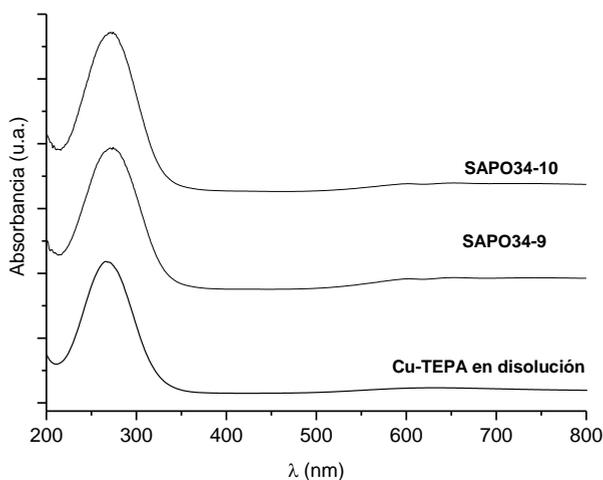
<sup>c</sup> Calculado como el % en peso de los óxidos introducidos en el gel de síntesis.

Además, el análisis elemental revela que ambas muestras presentan un contenido similar de TEPA y DEA (ver **Tabla 4.3.8**).

**Tabla 4.3.8. Análisis elemental de los materiales Cu-SAPO-34 sintetizados según las condiciones de síntesis descritas en Tabla 4.3.6**

Muestra	N(%peso)	C(% peso)	C/N) <sub>real</sub>	%TEPA	%DEA
SAPO34-9	5.1	9.3	2.1	79	21
SAPO34-10	4.6	8.9	2.2	75	25

Los espectros de UV-Vis de las muestras SAPO34-9 y -10 sin calcinar exhiben una única banda centrada a 270 nm, la cual ha sido asignada a la presencia de moléculas de Cu-TEPA intactas tras el proceso de cristalización del zeotipo Cu-SAPO-34 (ver **Figura 4.3.16**). La formación de especies catiónicas de  $\text{Cu}^{2+}$  en el interior de las cavidades de las zeolitas se obtendría tras la calcinación en aire de las muestras.



**Figura 4.3.16.** Espectro de UV-Vis del complejo Cu-TEPA en disolución y de las muestras Cu-SAPO-34 sintetizadas según las condiciones de síntesis descritas en la Tabla 4.3.6.

Si el contenido de metal en ambas muestras se calcula en términos de átomos de metal por cavidad (hay que tener en cuenta que la celda unidad de la CHA tiene 36 átomos T, y cada celda unidad tiene tres cavidades), en ambos casos, se observa la presencia prácticamente de un cobre por cavidad de la estructura CHA (ver **Tabla 4.3.7**). Este resultado, permite llegar a la conclusión de que el complejo Cu-TEPA, incluso cuando está presente en pequeñas concentraciones en el gel de síntesis, tiene un mayor efecto director hacia las cavidades de la CHA que

la dietilamina, rellenando prácticamente cada cavidad con una molécula de Cu-TEPA. En las condiciones estudiadas, se observa claramente que la cristalización del material Cu-SAPO-34 está limitada por el contenido de complejo Cu-TEPA en el gel de síntesis, de manera que es capaz de determinar el crecimiento de la estructura cristalina, y por tanto, el rendimiento final de síntesis. Este hecho se verifica para el material SAPO34-10, donde la presencia de un contenido de complejo de cobre bajo en el medio de síntesis [ $\text{Cu}/\text{TO}_2=0.025$ ], resulta en un rendimiento de síntesis del material cristalino SAPO-34 del 40%, con un contenido final de  $\text{Cu}/\text{TO}_2$  en el sólido final de 0.05, correspondiente a  $\sim 1$  Cu/cavidad. Esto parece indicar que el co-ADEO DEA no parece mostrar un efecto director determinante en la cristalización de los materiales SAPO-34.

Con el fin de estudiar el papel que desempeña el co-agente director de estructura DEA en la síntesis directa del material Cu-SAPO-34, se llevan a cabo unos experimentos bajo las mismas condiciones de síntesis que los catalizadores SAPO34-9 y -10 pero sin la presencia de la molécula DEA en los geles de síntesis. Los patrones de difracción de RX de las muestras obtenidas en ausencia de DEA son características de la fase densa tridimita. Este hecho nos indica que a pesar que el DEA no se comporta como un ADEO capaz de competir con el Cu-TEPA para estabilizar la formación de las cavidades de la estructura cristalina CHA, su presencia es necesaria en el medio de síntesis para actuar como relleno de poros, y permitir la estabilización del material Cu-SAPO-34. De hecho, el análisis elemental de las muestras SAPO34-9 y -10, ambas sintetizadas en presencia de DEA en el medio de síntesis, indica que cerca de un 20-25% de las moléculas orgánicas ocluidas en las cavidades de los materiales SAPO-34 son moléculas de DEA (ver **Tabla 4.3.8**).

4.3.5.2.- RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  RMN de los materiales SAPO34-9 y SAPO34-10

Con el fin de estudiar la distribución de Si en los catalizadores SAPO34-9 y SAPO34-10, ambos materiales se caracterizan mediante RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$ . Los espectros de las muestras SAPO34-9 y -10, que se exhiben en la **Figura 4.3.17**, presentan una mejor distribución de Si en los sólidos cristalinos, ya que se observa una disminución considerable de los dominios ricos en Si (señal a -110 ppm). Especialmente interesante es el material SAPO34-10, que exhibe preferencialmente la presencia de una única señal a  $\sim -90$  ppm, la cual es característica de los átomos de silicio aislados (ver **Figura 4.3.17**).

Por tanto, parece que el contenido inicial de complejo Cu-TEPA en el gel de síntesis no sólo tiene un efecto determinante en el rendimiento del sólido final, sino también en la distribución de silicio en la red cristalina.

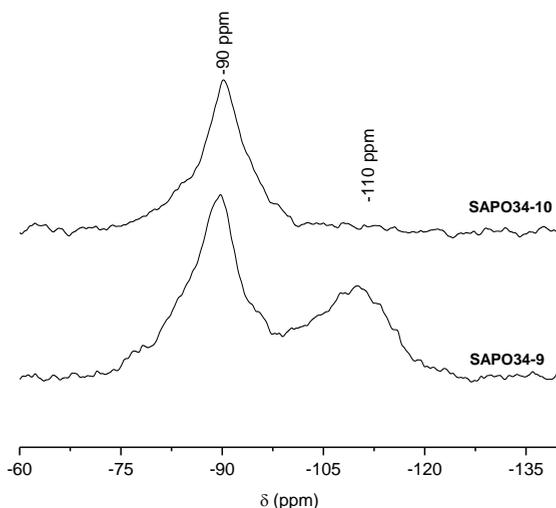


Figura 4.3.17. RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de los materiales Cu-SAPO-34 sintetizados según las condiciones de síntesis descritas en la Tabla 4.3.6.

4.3.5.3.- *Actividad catalítica de las muestras Cu-SAPO-34 preparadas con menos contenido de Si y de complejo Cu-TEPA*

La actividad catalítica para la RCS de NOx de los catalizadores SAPO34-9 y -10 calcinados, muestran conversiones de NO mayores del 95 % en un amplio rango de temperaturas de reacción (250-450°C) (ver **Figura 4.3.18**). El comportamiento catalítico de estos materiales es muy parecido al observado en el **apartado 4.3.4.2** para el catalizador SAPO34-7, el cual presentaba un contenido de cobre similar (6% de peso). Sin embargo, este material exhibía una baja estabilidad hidrotermal al ser tratado con vapor de agua a 750°C durante 13 horas, que podría deberse a una ineficiente estabilización del cobre catiónico por la gran cantidad de silicio formando “islas de Si”.

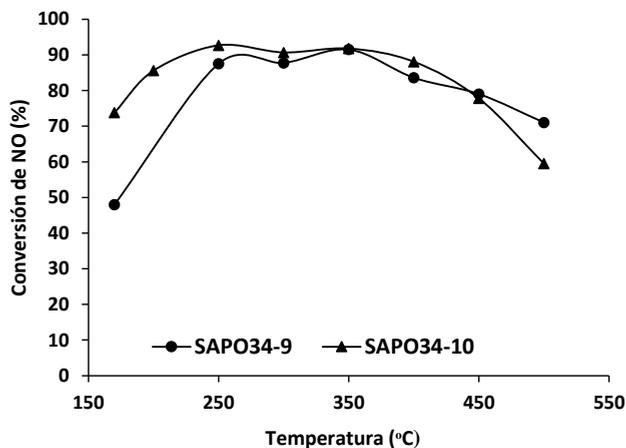


Figura 4.3.18. Actividad catalítica para la reacción de RCS de NO<sub>x</sub> de los catalizadores SAPO34-9 y SAPO34-10 en su forma calcinada

4.3.5.4.- Estabilidad hidrotérmica de las muestras Cu-SAPO-34 preparados con menos contenido de Si y de complejo Cu-TEPA

La estabilidad hidrotérmica de los catalizadores SAPO34-9 y SAPO34-10 se ha evaluado tratándolos con vapor de agua a 750°C durante 13 horas. Como se muestra en la **Figura 4.3.19**, el patrón de difracción de rayos X de la muestra SAPO34-9, presenta una completa pérdida de la estructura cristalina original después de ser tratada en presencia de vapor de agua, mientras que el patrón de difracción de rayos X de la muestra SAPO34-10 preserva preferentemente la estructura cristalina CHA original.

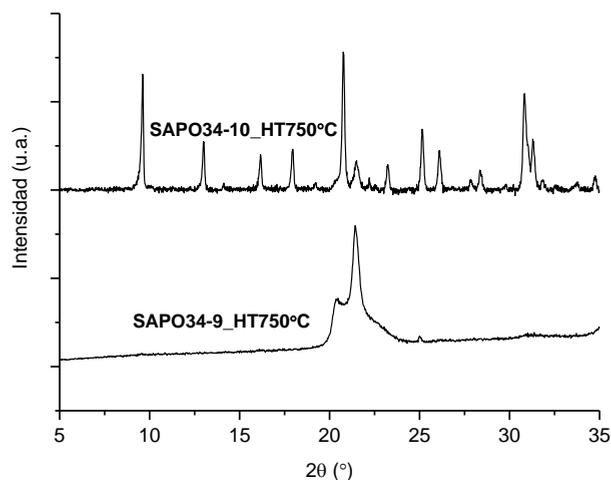


Figura 4.3.19. Patrones de difracción de RX de los catalizadores SAPO34-9 y -10 sintetizados según las condiciones de síntesis descritas en la Tabla 4.3.6.

La baja estabilidad del catalizador SAPO34-9 podría atribuirse al elevado contenido de metal en el sólido final (6.6 % en peso, ver **Tabla 4.3.7**) y a la presencia de islas de silicio. Mientras que el catalizador SAPO34-10, presenta una adecuada estabilidad hidrotérmica debido al menor contenido de cobre (5.4 % en peso, ver **Tabla 4.3.7**) combinado con una excelente distribución de silicio en la estructura cristalina CHA (ver **Figura 4.3.17**).

La actividad catalítica para la RCS de NO<sub>x</sub> del catalizador SAPO34-10 se ha estudiado después de ser tratado con vapor de agua, observándose valores de conversión de NO cercanos al 90% en un amplio rango de temperaturas de reacción (250-450°C) (ver **Figura 4.3.20**). Estos valores son comparables a los alcanzados por el mismo catalizador SAPO34-10 fresco (ver **Figura 4.3.18**).

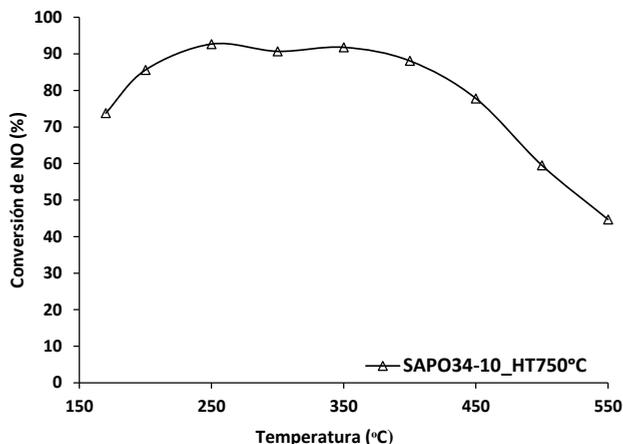


Figura 4.3.20. Actividad catalítica para la RCS de NOx del catalizador SAPO34-10 sintetizado según las condiciones descritas en la Tabla 4.3.6, tras ser tratado con vapor de agua a 750°C durante 13 horas

#### 4.3.6.- Síntesis directa de los materiales Cu-SAPO-34 con distintas relaciones P/Al

Con el objetivo de obtener un material Cu-SAPO-34 con una elevada actividad catalítica y una excelente estabilidad hidrotérmica, pero con un mayor rendimiento en la síntesis que la obtenida para el catalizador SAPO34-10, se diseñaron nuevas condiciones de síntesis variando las relaciones molares de P/Al (0.8, 0.75, 0.7) y el contenido del complejo de cobre [Cu-TEPA/(Al +P) = 0.025 y 0.05] (ver **Tabla 4.3.9**).

Tabla 4.3.9. Relaciones molares empleadas para la síntesis de los materiales Cu-SAPO-34

Muestras <sup>a,b</sup>	P/Al	Si/Al	Si/(Al+P)	Cu-TEPA/(Al+P)	DEA/(Al+P)
SAPO34-11	0.8	0.2	0.11	0.05	0.45
SAPO34-12	0.8	0.2	0.11	0.025	0.475
SAPO34-13	0.75	0.25	0.143	0.05	0.45
SAPO34-14	0.75	0.25	0.143	0.025	0.475
SAPO34-15	0.7	0.3	0.176	0.05	0.45
SAPO34-16	0.7	0.3	0.176	0.025	0.475

<sup>a</sup> Todos los materiales se han sintetizado con una relación de  $H_2O/(Al+P) = 10$  y empleando un 5% en peso de siembra de SAPO-34.

<sup>b</sup> Los materiales se han sintetizado a 150°C durante 5 días.

#### 4.3.6.1.- Propiedades físico-químicos de los materiales Cu-SAPO-34 con distintas relaciones P/Al

Como se observa en la **Figura 4.3.21**, los patrones de difracción de rayos X de los materiales sin calcinar muestran la estructura CHA como única fase cristalina.

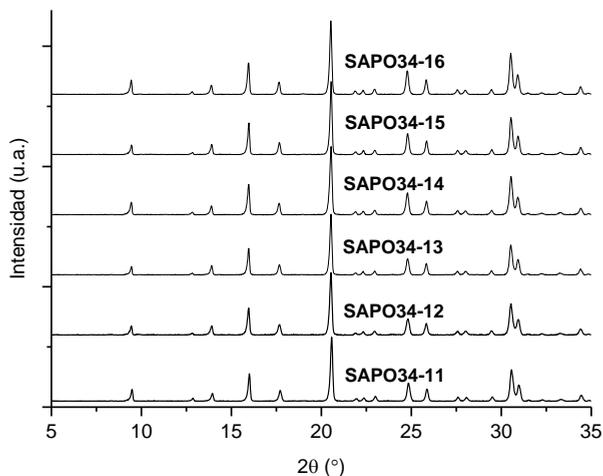


Figura 4.3.21. Patrones de difracción de rayos X de los materiales Cu-SAPO-34 con distintas relaciones de P/Al

No obstante, los tres materiales sintetizados empleando el menor contenido de metal [ $\text{Cu-TEPA}/(\text{Al}+\text{P}) = 0.025$ , ver **Tabla 4.3.9**] presentan bajos rendimientos en el sólido final ( $< 46\%$  en peso de los óxidos iniciales, ver SAPO34-12, -14 y -16 en la **Tabla 4.3.10**). Este hecho se observó previamente para el catalizador SAPO34-10, el cual también se preparó con una relación molar de  $\text{Cu-TEPA}/(\text{Al}+\text{P}) = 0.025$  en el gel de síntesis. Estos resultados confirman que la cristalización del Cu-SAPO-34 utilizando Cu-TEPA y DEA como ADEOs, está limitada por el contenido de Cu-TEPA en el gel, y parece que esta variable es determinante en el rendimiento del sólido final obtenido.

Tabla 4.3.10. Análisis químico de los materiales Cu-SAPO-34

Muestra	Si/TO <sub>2</sub>	Cu/TO <sub>2</sub>	Cu(%peso)	Rto (%) <sup>a</sup>
SAPO34-11	0.106	0.059	6.2	~ 85
SAPO34-12	0.109	0.049	5.2	~ 46
SAPO34-13	0.112	0.058	6.1	~ 87
SAPO34-14	N.A. <sup>b</sup>	N.A.	N.A.	~ 46
SAPO34-15	0.122	0.057	6.0	~ 86
SAPO34-16	0.051	N.A.	N.A.	~ 40

<sup>a</sup> Calculado como el % en peso de los óxidos introducidos en el gel de síntesis.

<sup>b</sup> N.A.: No analizado.

Por otro lado, los otros tres materiales sintetizados usando una mayor relación molar de complejo [Cu-TEPA/(Al+P) = 0.05, ver **Tabla 4.3.9**], exhiben rendimientos mayores del 85 % en peso (ver SAPO34-11, -13 y -15, en la **Tabla 4.3.10**). Estas muestras revelan un rendimiento en el sólido final muy similar al descrito para la muestra SAPO34-9 (~90%), la cual también presentaba una relación molar de Cu-TEPA/(Al+P) = 0.05 en el gel de síntesis (ver **Tabla 4.3.6** y **Tabla 4.3.7**).

El análisis químico de estos materiales revela un contenido de cobre comparable (~ 6 % en peso de cobre, ver **Tabla 4.3.10**) al obtenido en el zeotipo SAPO34-9 (~ 6.6 % en peso de cobre, ver **Tabla 4.3.7**).

4.3.6.1.1.- Actividad catalítica de los materiales Cu-SAPO-34 con distintas relaciones P/Al

La actividad catalítica de los catalizadores Cu-SAPO-34 obtenidos con elevados rendimientos (SAPO34-11, SAPO34-13 y SAPO34-15), se estudia para la reacción de RCS de NOx. Estos catalizadores presentan una elevada actividad catalítica con conversiones de NO cercanas al 100 % en un amplio rango de temperaturas de reacción (200-500°C) (ver **Figura 4.3.22**).

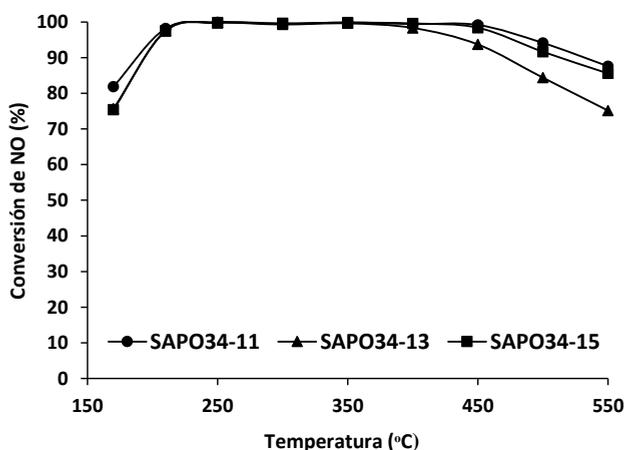
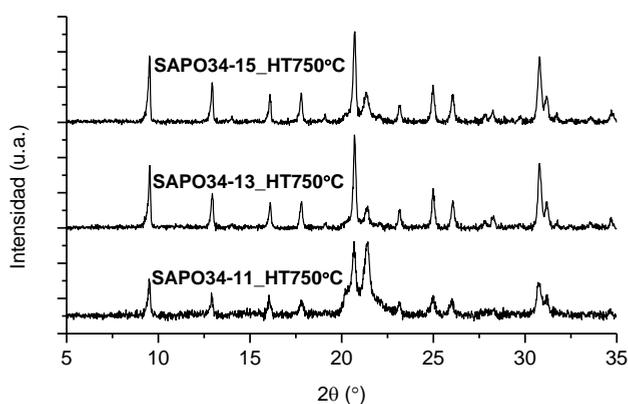


Figura 4.3.22. Actividad catalítica para la reacción de RCS de NOx de los materiales SAPO34-11, -13 y -15

4.3.6.2.- Estabilidad hidrotérmica de las muestras Cu-SAPO-34 con distintas relaciones P/Al

Estos materiales muestran diferente estabilidad tras ser tratados en presencia de vapor de agua a 750°C durante 13 horas. El material SAPO34-11 exhibe una baja estabilidad hidrotérmica después de ser tratado a 750°C,

transformándose la estructura CHA en una fase densa tipo tridimita (ver patrón de DRX de la muestra SAPO34-11\_HT750°C en la **Figura 4.3.23**). Por otro lado, los catalizadores SAPO34-13 y -15 son mucho más estables al tratamiento con vapor, observándose en los patrones de difracción de rayos X una pequeña transformación de la estructura cristalina CHA original a tridimita (ver pico 21.5° en la **Figura 4.3.23**).



**Figura 4.3.23.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras Cu-SAPO-34 sintetizados según la Tabla 4.3.9, después de ser tratados a 750 °C durante 13 horas

En vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que se han conseguido materiales Cu-SAPO-34 (SAPO34-11, -13 y -15) con buenos rendimientos sólidos y actividades catalíticas, pero aún es necesario mejorar la estabilidad hidrotérmica de estos materiales.

#### 4.3.7.- Síntesis directa del Cu-SAPO-34 usando una combinación de tres agentes directores de estructura orgánicos

La metodología de síntesis directa del Cu-SAPO-34 descrita hasta el momento no permite dirigir la formación del Cu-SAPO-34 con un menor contenido de cobre en el sólido final, obteniéndose en todos los casos valores entre 5-6% en peso (ver **Tabla 4.3.7** y **Tabla 4.3.10**). Por tanto, independientemente de la relación teórica inicial de Cu-TEPA introducida en el gel de síntesis, el contenido de cobre en el sólido final siempre se mantiene constante y cercano a un átomo de cobre por cavidad. Tal como se ha indicado anteriormente, las moléculas de Cu-TEPA y DEA no están compitiendo por dirigir la formación de las cavidades de la estructura cristalina CHA, y de ahí que, el contenido de cobre se mantenga siempre constante en los sólidos finales, puesto que mayoritariamente el Cu-TEPA está estabilizando dichas cavidades. Por tanto, si se quiere disminuir la incorporación del complejo Cu-TEPA en el sólido final, se debe introducir otra molécula orgánica en el gel de síntesis con un mayor efecto director que el DEA hacia las cavidades del SAPO-34 y que por tanto, sea capaz de competir con el complejo Cu-TEPA. De esta manera, se podría reducir el contenido de cobre presente en el sólido final.

Con este fin se selecciona el catión tetraetilamonio (TEA) como co-agente director de estructura, ya que ha sido ampliamente descrito en la literatura como un ADEO eficiente para la síntesis del SAPO-34, y además, presenta un mayor tamaño que la molécula DEA, pudiendo estabilizar mejor las cavidades de la CHA<sup>[35]</sup>. Así pues, nuestra hipótesis de partida es que la molécula TEA podrá competir con el complejo Cu-TEPA durante la nucleación y cristalización del SAPO-34, permitiendo reducir el contenido de cobre, y al mismo tiempo, obtener buenos rendimientos de sólido.

Dado que las condiciones de síntesis empleadas en la preparación del catalizador SAPO34-15 permitieron obtener excelentes rendimientos de sólido y una aceptable estabilidad hidrotérmica, se ha preparado el material SAPO34-17 (ver **Tabla 4.3.11**) utilizando la combinación de tres moléculas orgánicas (TEA, DEA y Cu-TEPA), bajo similares condiciones de síntesis (donde  $DEA/(Al+P) + TEA/(Al+P) = 0.45$ ).

**Tabla 4.3.11. Relaciones molares empleadas para la síntesis de los materiales SAPO34-15 y SAPO34-17**

Muestra <sup>a,b</sup>	P/Al	Si/(Al+P)	CuTEPA/(Al+P) <sup>c</sup>	DEA/(Al+P) <sup>d</sup>	TEA/(Al+P) <sup>e</sup>
SAPO34-15	0.7	0.176	0.05	0.45	-
SAPO34-17	0.7	0.176	0.05	0.15	0.3

<sup>a</sup> Todos los materiales se han sintetizado con una relación de  $H_2O/(Al+P) = 10$  y empleando un 5% en peso de siembra del SAPO-34.

<sup>b</sup> Los materiales se han sintetizado a 150°C durante 5 días.

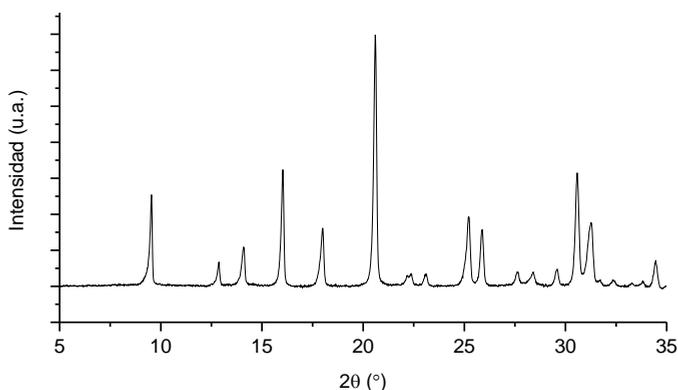
<sup>c</sup> Cu-TEPA es el complejo formado por cobre y tetraetilenpentamina.

<sup>d</sup> Dietilamina.

<sup>e</sup> Tetraetilamonio.

### 4.3.7.1.- Propiedades físico-químicas del material Cu-SAPO-34 usando una combinación de tres ADEOs

El patrón de difracción de rayos X del material SAPO34-17 sin calcinar revela la formación de una estructura completamente cristalina característica de la estructura CHA (ver **Figura 4.3.24**) con un rendimiento de sólido final mayor del 90% en peso (ver **Tabla 4.3.12**).



**Figura 4.3.24.** Patrón de difracción de rayos X del material obtenido utilizando una combinación de tres ADEOs

El análisis químico de la muestra SAPO34-17 indica una reducción del contenido de cobre en el sólido final (3.3% en peso,  $\sim 0.4$  átomos de cobre/cavidad, ver **Tabla 4.3.12**). Con el fin de verificar que la disminución de cobre se ha producido por la sustitución parcial del complejo Cu-TEPA por las moléculas de TEA, se caracteriza la muestra SAPO34-17 sin calcinar por análisis elemental y RMN de sólidos de  $^{13}\text{C}$ . El análisis elemental muestra una relación de C/N de 3.4, la cual es mayor que los valores observados para las muestras SAPO34-9 y -10 (C/N  $\sim 2.1$ -2.2, respectivamente, ver **Tabla 4.3.13**) preparadas en ausencia de TEA. Este análisis no es concluyente para afirmar que las moléculas de TEA se están incorporando en el sólido final ya que un aumento en el contenido de DEA, se traduciría también en un aumento de la relación molar de C/N (hay que tener en cuenta que las moléculas TEPA, DEA y TEA presentan una relación de C/N de 1.6, 4 y 8, respectivamente).

Tabla 4.3.12. Análisis químico y rendimientos sólidos de los materiales Cu-SAPO-34 sintetizados

Muestra	Si/TO <sub>2</sub>	Cu/TO <sub>2</sub>	Cu(%peso)	Cu/C.U. <sup>a</sup>	Cu/Cav <sup>b</sup>	Rto (%) <sup>c</sup>
SAPO34-15	0.122	0.057	6.0	2.1	0.7	~ 86
SAPO34-17	0.141	0.031	3.3	1.1	0.4	~ 94

<sup>a</sup> Átomos de cobre por celda unidad de CHA (cada celda unidad tiene 36 átomos T).

<sup>b</sup> Átomos de cobre por cavidad de la CHA (cada celda unidad tiene 3 cavidades).

<sup>c</sup> Calculado como el % en peso de los óxidos introducidos en el gel de síntesis.

Tabla 4.3.13. Análisis elemental de los diferentes materiales Cu-SAPO-34 sintetizados

Muestra	N (%peso)	C (% peso)	C/N) <sub>real</sub>
SAPO34-9	5.1	9.3	2.1
SAPO34-10	4.6	8.9	2.1
SAPO34-17	3.2	9.3	3.4

Sin embargo, si se comparan los espectros de RMN de sólidos de <sup>13</sup>C de las muestras SAPO34-10 (sintetizado en ausencia de la molécula orgánica de TEA) y SAPO34-17, se observa que el espectro de RMN de <sup>13</sup>C de la muestra SAPO34-17 exhibe dos señales características a 6.3 y 52.1 ppm correspondientes a la molécula TEA (ver **Figura 4.3.25**). Este resultado confirmaría la sustitución parcial del complejo Cu-TEPA por la molécula TEA.

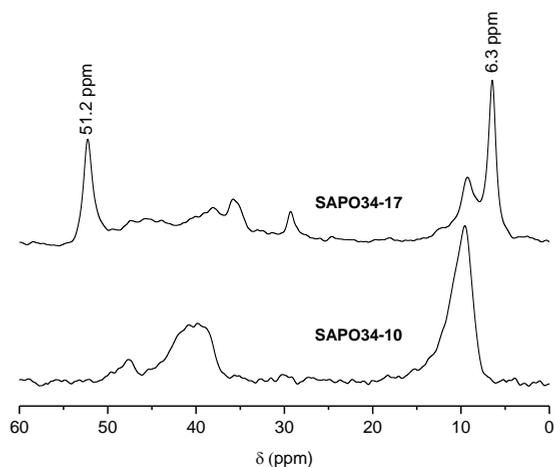
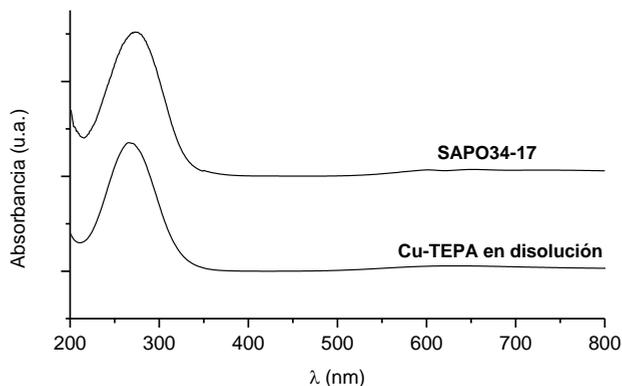


Figura 4.3.25. RMN de sólidos de  $^{13}\text{C}$  de los catalizadores SAPO34-10 y SAPO34-17 sin calcinar

Por otro lado, el espectro de UV-Vis de la muestra SAPO34-17 sin calcinar indica que el complejo Cu-TEPA permanece intacto después del proceso de cristalización en el interior de la estructura zeolítica (ver **Figura 4.3.26**). Tras calcinar la muestra, se obtendrían las especies catiónicas de cobre deseadas en posición extra-red.



**Figura 4.3.26.** Espectros de UV-Vis de la muestra SAPO34-17 sintetizada utilizando la combinación de tres moléculas orgánicas como ADEOs y del complejo Cu-TEPA en disolución

La distribución de Si en el catalizador SAPO34-17 se ha estudiado a través de espectroscopia de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$ . Como se observa en la **Figura 4.3.27**, el material presenta una mezcla de especies de silicio aislado (señal centrada a -90 ppm) y dominios ricos en Si (señal centrada a -110 ppm). A pesar de no obtener una distribución completa de Si aislado en la muestra SAPO34-17, se han conseguido excelentes rendimientos sólidos (~94%) y un contenido de cobre controlado (3.3% en peso).

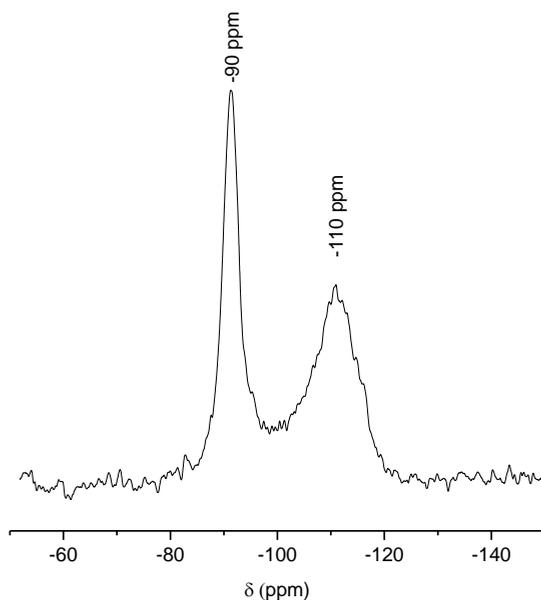


Figura 4.3.27. RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra SAPO34-17 calcinada

#### 4.3.7.2.- Actividad catalítica y estabilidad hidrotérmica del material SAPO34-17

La actividad catalítica del catalizador SAPO34-17 se ha estudiado para la reacción de RCS de  $\text{NO}_x$ . Como se observa en la **Figura 4.3.28**, este material exhibe una actividad catalítica excelente, con valores de conversión de  $\text{NO}$  por encima del 90% en un amplio rango de temperaturas de reacción (200-450°C).

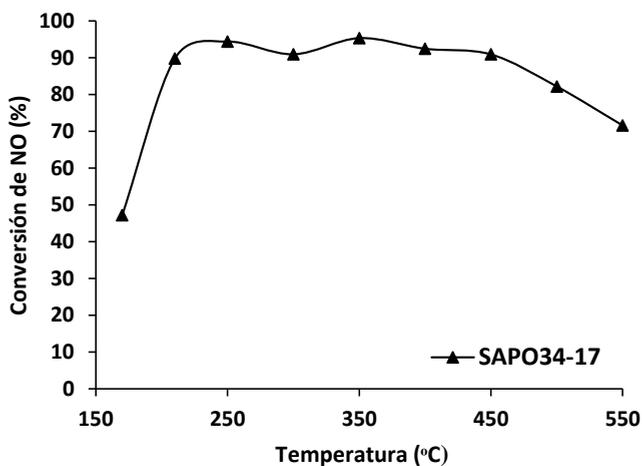


Figura 4.3.28. Actividad catalítica para la reacción de RCS de NO<sub>x</sub> del material SAPO34-17 calcinado

Cuando este catalizador se trata con vapor de agua a 750°C durante 13 horas, se observa que presenta una elevada estabilidad hidrotérmica desde el punto de vista cristalográfico (ver patrón de difracción de rayos X en la Figura 4.3.29).

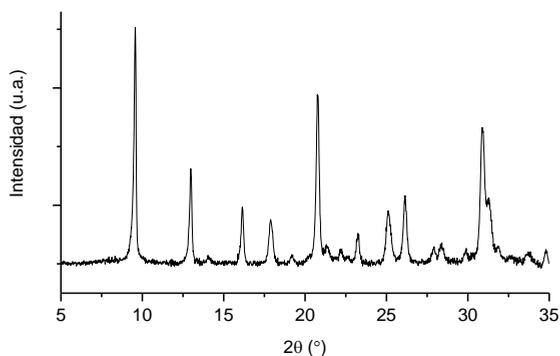
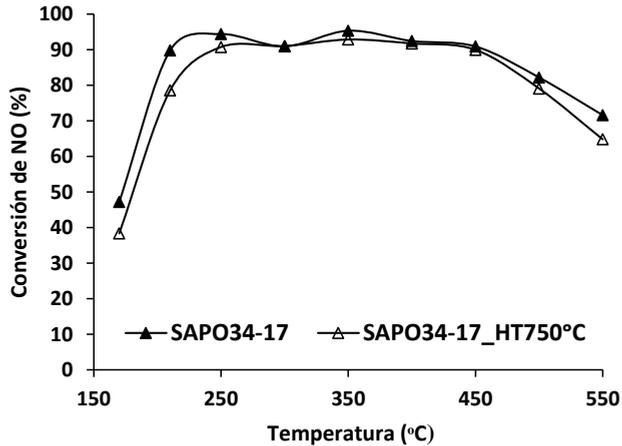


Figura 4.3.29. Patrón de difracción de rayos X de la muestra SAPO34-17 tratada con vapor a 750°C durante 13 horas

Además, la actividad catalítica del catalizador SAPO34-17 tratado con vapor es análoga a la que presenta fresco (ver **Figura 4.3.30**), indicando que los entornos locales de los centros activos metálicos no han cambiado significativamente después de los tratamientos hidrotermales.



**Figura 4.3.30. Actividad catalítica para la reacción de RCS de NOx del material SAPO34-17 calcinado y tratado hidrotermalmente a 750°C durante 13 horas**

A la vista de los resultados catalíticos, se puede afirmar que la síntesis de un zeotipo Cu-SAPO-34 con un menor contenido de cobre, da como resultado un catalizador muy activo, pero también mucho más estable. Conclusiones semejantes se han observado previamente en la literatura para sistemas catalíticos similares<sup>[18]</sup>.

### 4.3.7.3.- Caracterización de los sitios activos del catalizador SAPO34-17

Las especies de cobre presentes en el catalizador SAPO34-17, antes y después de ser sometido a los tratamientos con vapor se han estudiado por TPR-H<sub>2</sub>, espectroscopia de adsorción de CO y de NO, y por XPS.

Las muestras SAPO34-17 calcinada y SAPO34-17 tratada con vapor presentan unos perfiles de reducción obtenidos mediante TPR-H<sub>2</sub> muy similares (ver **Figura 4.3.31**). La distribución de consumo de H<sub>2</sub> que se observa desde 200 a 500°C, indica la presencia de tres tipos de especies diferentes de cobre en el catalizador. De acuerdo con la literatura<sup>[36]</sup>, el pico localizado a bajas temperaturas (~ 250 – 270°C) se atribuye a la reducción del Cu<sup>2+</sup> aislado<sup>[37,38]</sup>, los picos centrados entre 350 – 370°C representan la reducción de la mayor parte del CuO a Cu<sup>0</sup><sup>[39]</sup>, y finalmente, los picos obtenidos a elevadas temperaturas se asignan a la reducción de Cu<sup>+</sup> a Cu<sup>0</sup><sup>[37,38]</sup>. Tal y como se observa en la **Figura 4.3.31**, el mayor consumo de H<sub>2</sub> se obtiene a 250°C, indicando que las especie Cu<sup>2+</sup> serían las predominantes, tanto en la muestra SAPO34-17 calcinada como en la tratada con vapor. Por otro lado, las señales observadas a 350°C y 450°C, indicarían la presencia de menores cantidades de especies CuO y Cu<sup>+</sup>, respectivamente, en ambos materiales. Los datos obtenidos por XPS muestran que, tanto el material SAPO34-17 calcinado como el tratado con vapor, exhiben mayoritariamente la presencia de iones Cu<sup>2+</sup> muy dispersos (BE936.8 eV) y también la presencia minoritaria de especies CuO (BE 933.4 eV) (ver **Figura 4.3.32**)<sup>[40]</sup>. Estos resultados, estarían en concordancia con los datos obtenidos por TPR-H<sub>2</sub>.

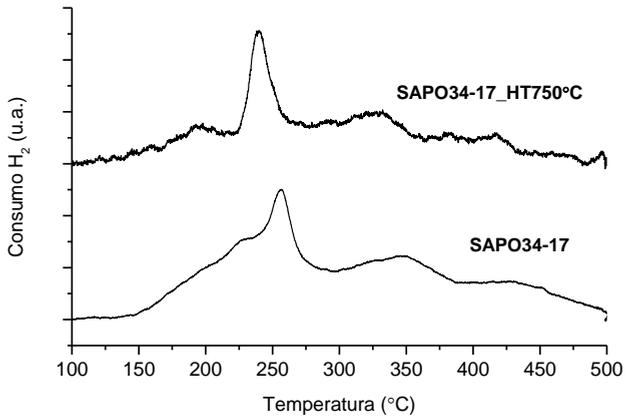


Figura 4.3.31. Perfil de TPR- H<sub>2</sub> de la muestra SAPO34-17 calcinada y tratada con vapor a 750°C durante 13 horas

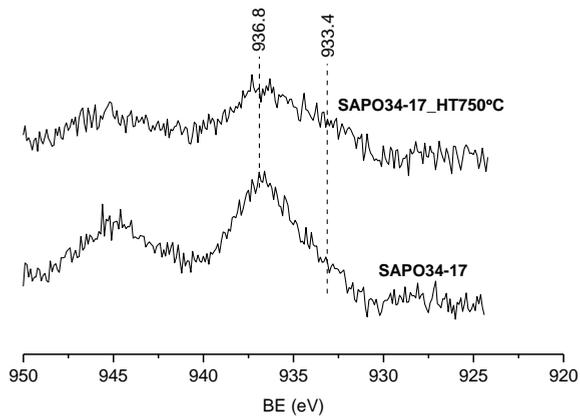


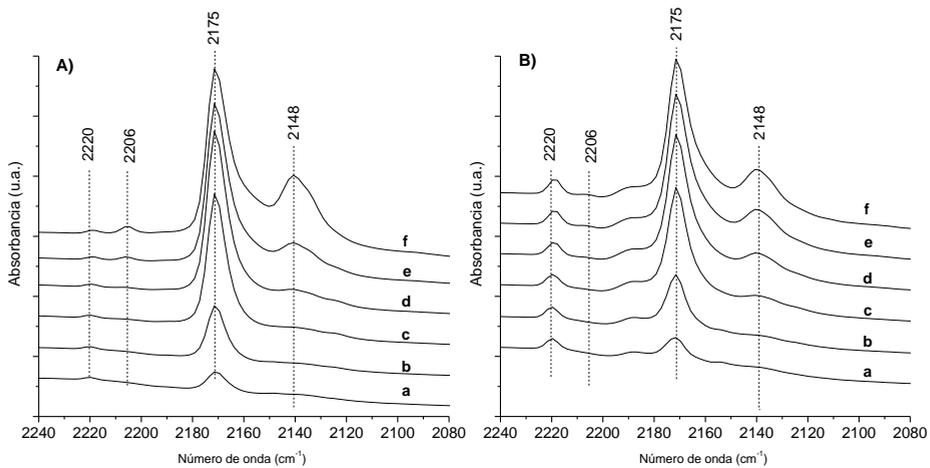
Figura 4.3.32. Espectros XPS de Cu2p<sub>3/2</sub> de las muestras SAPO34-17 calcinada y tratada con vapor a 750°C durante 13 horas

Para analizar con más detalle la naturaleza de las especies de cobre, las muestras SAPO34-17 calcinada y SAPO34-17 tratada con vapor, se han estudiado por espectroscopia FTIR usando como moléculas sonda el CO y el NO. Ambas moléculas son muy sensibles al entorno local de las especies de cobre, siendo capaces de discernir entre diferentes estados de oxidación y coordinación. La molécula de CO es muy selectiva para determinar especies de  $\text{Cu}^+$ , pero no permite la determinación de los cationes  $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[41-43]</sup>. Por el contrario, el NO interacciona eficientemente con ambas especies  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}^+$ , siendo más selectivo hacia la especie  $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[44]</sup>.

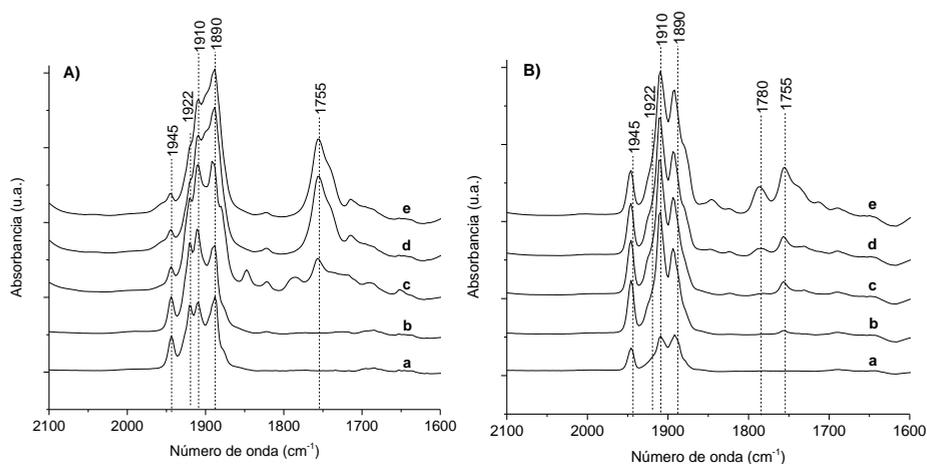
Como se presenta en la **Figura 4.3.33**, para ambos catalizadores SAPO34-17, aparecen dos bandas principales centradas en 2175 y 2148  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros FTIR de adsorción de CO. Estas bandas están asociadas con los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del complejo  $[\text{Cu}^+(\text{CO})_2]$ <sup>[42,45-47]</sup>. Por tanto, a partir de los espectros FTIR de adsorción de CO se podría afirmar que existen especies  $\text{Cu}^+$  tanto en la muestra calcinada como en la muestra tratada con vapor, pero su cantidad relativa en comparación con las especies  $\text{Cu}^{2+}$  no se puede determinar.

Por ello, se caracterizan ambos catalizadores mediante espectroscopía FTIR usando NO como molécula sonda. Ambos materiales muestran cierta heterogeneidad, como demuestra la presencia de varias bandas de IR entre 1950-1880  $\text{cm}^{-1}$  (ver **Figura 4.3.34**). Las bandas de IR centradas en 1912 y 1905  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a las interacciones entre las moléculas de NO y los iones aislados de  $\text{Cu}^{2+}$  en una configuración piramidal cuadrada<sup>[43,44]</sup>. Por otro lado, las interacciones de la molécula NO con los grupos OH de las especies  $[\text{Cu}-\text{OH}]^+$ , se observan en torno a 1898-1880  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[43,48]</sup>. En la región de frecuencia más baja, la banda de IR a 1755

$\text{cm}^{-1}$  se asigna al complejo mononitrosil- $\text{Cu}^+$   $[\text{Cu}^+(\text{NO})]^{[49]}$ . De los resultados obtenidos en la espectroscopia FTIR utilizando NO y CO como moléculas sonda, se puede afirmar que tanto en el catalizador SAPO34-17 calcinado como en el SAPO34-17 tratado con vapor, existen especies de cobre en diferentes entornos de coordinación y estados de oxidación. No obstante, los espectros de adsorción FTIR de NO, XPS y TPR- $\text{H}_2$ , indican claramente, que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  son las especies predominantes en ambos catalizadores.



**Figura 4.3.33. Espectros de FTIR tras adsorber CO a  $-175^\circ\text{C}$  en las muestras SAPO34-17 calcinada (A) y tras ser tratada con vapor (B). Cada muestra se ha medido a distintas presiones de CO: 0.45-0.5 (a), 0.65-0.71 (b), 0.85-0.90 (c), 1.0- 1.10 (d), 1.25-1.35 (e) y 1.45-1.52 mbar (f)**



**Figura 4.3.34. Espectros de FTIR tras adsorber NO a  $-175^{\circ}\text{C}$  en las muestras SAPO34-17 calcinada (A) y tras ser tratada con vapor (B). Cada muestra se ha medido a distintas presiones de NO: 0.10-0.12 (a), 0.20-0.23 (b), 0.28-0.31 (c), 0.45-0.51 (d) y 0.57-0.62 mbar (e)**

#### 4.3.8.- Conclusiones

Mediante una síntesis racionalizada y secuencial, se ha optimizado la preparación en una “sola etapa” del material Cu-SAPO-34 con altos rendimientos de sólido, mejores propiedades físico-químicas y una elevada estabilidad hidrotérmica.

Se ha demostrado que el control de la distribución de la carga negativa aportada por las especies de silicio a lo largo de la red cristalina del zeotipo SAPO-34, permite estabilizar la carga positiva introducida por las especies de  $\text{Cu}^{2+}$  en posiciones extra-red, y por tanto, obtener materiales Cu-SAPO-34 muy estables frente a tratamientos hidrotérmicos severos

Se ha demostrado que el control de los contenidos de Cu-TEPA y de silicio en los geles de síntesis junto con la combinación específica de determinados ADEOs (Cu-TEPA, DEA y TEA) permite la adaptación de las propiedades físico-químicas del catalizador Cu-SAPO-34 resultante.

Los catalizadores Cu-SAPO-34 optimizados, presentan unas buenas propiedades catalíticas para la RCS de NO<sub>x</sub> y una elevada estabilidad hidrotérmica cuando se tratan en presencia de vapor de agua a 750°C durante 13 horas.

El catalizador Cu-SAPO-34 óptimo ha sido adecuadamente caracterizado por espectroscopia de IR usando moléculas sonda (CO y NO), XPS y TPR-H<sub>2</sub>. Estos estudios indican la presencia de varias especies de cobre, mostrando la presencia mayoritaria de especies Cu<sup>2+</sup>, incluso tras tratar las muestras con vapor de agua a elevadas temperaturas.

### 4.4.- Cu-SAPO-18

#### 4.4.1.- Introducción

Además de la zeolita Cu-CHA, se han descrito en la literatura otras zeolitas intercambiadas con cobre que también contienen DA6 en su estructura como catalizadores eficientes para la reacción de RCS de NO<sub>x</sub>, como la Cu-SSZ-16<sup>[50]</sup> y la Cu-SSZ-39<sup>[18]</sup>. De manera particular, el catalizador Cu-SSZ-39 (estructura AEI, código asignado por la IZA)<sup>[51]</sup>, muestra una elevada actividad y estabilidad hidrotérmica para la RCS de NO<sub>x</sub>, incluso mayor que el catalizador comercial Cu-SSZ-13<sup>[18]</sup>. La zeolita SSZ-39 es una zeolita tridimensional de poro pequeño (3.8Å x 3.8Å) y grandes cavidades (similares a las que constituyen la estructura de la chabazita) (ver **Figura 4.4.1**). Desafortunadamente, las condiciones de preparación del silicoaluminato SSZ-39 son muy limitadas, requiriendo relaciones de síntesis de Si/Al muy específicas en el medio de síntesis (Si/Al ~ 30), y precursores de Al y Si particulares, como la USY parcialmente desaluminizada y silicato sódico, respectivamente<sup>[52,53]</sup>. Además, el silicoaluminato SSZ-39 obtenido presenta una relación Si/Al menor (Si/Al ~ 7-10) que la introducida en el gel de síntesis, indicando que el rendimiento del sólido en la síntesis es muy bajo, menor del 50 %, evitando su posible comercialización como catalizador para la RCS de NO<sub>x</sub>.

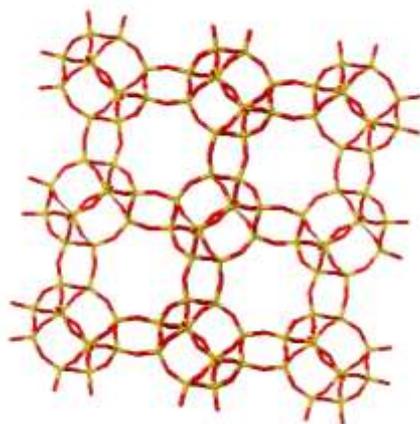


Figura 4.4.1. Estructura de la zeolita SSZ-39 (AEI)

La estructura AEI también se ha descrito en su forma silicoaluminofosfato, SAPO-18<sup>[34]</sup>, la cual se obtiene principalmente utilizando N,N-diisopropiletilamina (DIPEA) como ADEO<sup>[34,54-56]</sup>. A pesar del potencial uso del catalizador SAPO-18 intercambiado con cobre como catalizador para la reacción de RCS de NO<sub>x</sub>, son muy pocos los ejemplos que pueden encontrarse en la literatura<sup>[57,58]</sup>. Además, los catalizadores Cu-SAPO-18 descritos presentan actividades catalíticas moderadas y bajas estabilidades hidrotermales para la RCS de NO<sub>x</sub>, probablemente debido a la presencia de grandes dominios de Si formando islas. Como ya se ha comentado anteriormente, la formación de dominios ricos en silicio tiene lugar por la sustitución múltiple de átomos de Al<sup>3+</sup> y P<sup>5+</sup> por átomos de Si<sup>4+</sup> en coordinación tetraédrica, dando lugar a entornos ricos de silicio que, estabilizan muy débilmente las especies catiónicas extra-red<sup>[35,59]</sup>.

En el presente capítulo, se ha descrito la síntesis directa de la zeolita Cu-SSZ-13 y del zeotipo Cu-SAPO-34, donde no sólo se ha optimizado la preparación de estos materiales reduciendo el número de etapas en la síntesis, sino también se han mejorado sus propiedades físico-químicas. Para el caso particular de la síntesis directa del catalizador Cu-SAPO-34, la estabilidad hidrotérmica se ha mejorado considerablemente al modificar las condiciones de síntesis, favoreciendo la distribución selectiva de especies aisladas de silicio en la red cristalina.

A continuación, se plantea una metodología de síntesis directa para el catalizador Cu-SAPO-18 utilizando el efecto cooperativo de dos agentes directores de estructura orgánicos, con el fin de mejorar las propiedades físico-químicas del zeotipo Cu-SAPO-18 para su uso como catalizador para la RCS de NOx.

### **4.4.2.- Síntesis directa del Cu-SAPO-18 empleando la N,N-diisopropiletilamina como ADEO**

El ADEO más empleado en la literatura para sintetizar el SAPO-18 es la molécula N,N-diisopropiletilamina (DIPEA)<sup>[34,54-56]</sup>. Así pues, siguiendo las mismas premisas que para la síntesis directa del material Cu-SAPO-34 (ver **apartado 4.3**), se propone la síntesis directa del material Cu-SAPO-18 usando la molécula orgánica DIPEA junto con un complejo de cobre [Cu-trietilentetramina (Cu-TETA) o Cu-tetraetilenpentamina (Cu-TEPA)] como ADEOs. Para ello, se estudian diferentes variables de síntesis, tales como el contenido de silicio [ $\text{Si}/(\text{Al}+\text{P}) = 0.053, 0.081$ ], y la relación molar de los dos complejos de cobre [ $\text{Cu-complejo}/(\text{Al}+\text{P}) = 0.025, 0.05$ ].

Como se muestra en la **Figura 4.4.2**, el material Cu-SAPO-18 se obtiene utilizando ambos complejos de cobre (Cu-TETA y Cu-TEPA), preferentemente cuando el contenido de complejo de cobre introducido en el gel de síntesis es bajo [ $\text{Cu}/(\text{Al}+\text{P}) = 0.025$ ]. Sin embargo, la cristalización del Cu-SAPO-18 con mayores contenidos de complejo de Cu [ $\text{Cu}/(\text{Al}+\text{P}) = 0.05$ ] sólo se ve favorecido cuando se utiliza Cu-TETA como complejo (ver SAPO18-4 en la **Figura 4.4.2**), obteniendo una mezcla de SAPO-18 y SAPO-34 cuando se emplea el complejo Cu-TEPA. Este hecho se explica porque el Cu-TEPA presenta un efecto director preferencial hacia la cavidad de la CHA presente en el SAPO-34, como se ha descrito en la literatura<sup>[60]</sup>.

	P/Al=0.85 Si/(Al+P)=0.081		P/Al=0.9 Si/(Al+P)=0.053	
	Cu-TEPA/(Al+P)		Cu-TEPA/(Al+P)	
	0.025	0.05	0.025	0.05
DIPEA/(Al+P)	0.475	0.45	0.475	0.45
H <sub>2</sub> O/(Al+P)=5	SAPO18-1		SAPO18-4	
	Cu-TETA/(Al+P)		Cu-TETA/(Al+P)	
	0.025	0.05	0.025	0.05
DIPEA/(Al+P)	0.475	0.45	0.475	0.45
H <sub>2</sub> O/(Al+P)=5	SAPO18-2	SAPO18-3		

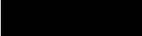
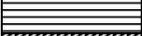
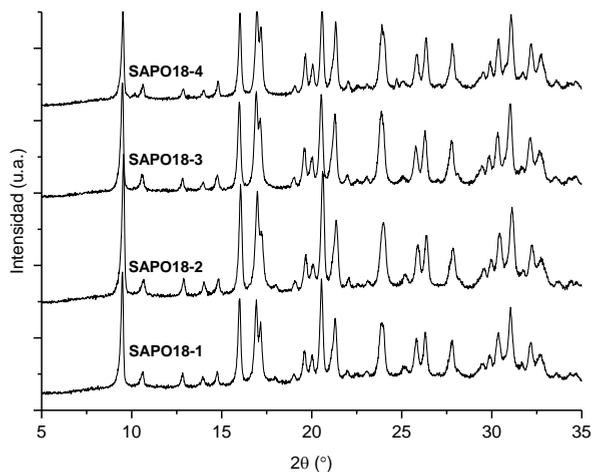
	SAPO-18
	SAPO-18 + Fase Densa
	SAPO-18 + SAPO-34

Figura 4.4.2. Condiciones de síntesis estudiadas utilizando DIPEA como ADEO, combinado con dos complejos de cobre diferentes (Cu-TETA y Cu-TEPA). (T = 175°C, condiciones estáticas, t = 12 horas)

4.4.2.1.- *Propiedades fisico-químicas del Cu-SAPO-18 sintetizado utilizando DIPEA como ADEO*

En la **Figura 4.4.3**, se observan los patrones de DRX de las muestras con estructura cristalina SAPO-18 obtenidas en la **Figura 4.4.2**.

Con el objetivo de confirmar la incorporación de los átomos de cobre y su naturaleza catiónica en posiciones extra-red, el material SAPO18-1 se ha caracterizado mediante análisis químico y espectroscopía UV-Vis. El análisis químico de esta muestra indica que se ha incorporado un 2.6 % en peso de cobre en el sólido final (ver **Tabla 4.4.1**).



**Figura 4.4.3.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas usando DIPEA como ADEO combinado con diferentes complejos de cobre

Por otro lado, el espectro de UV-Vis de la muestra SAPO18-1 sin calcinar muestra una única banda centrada a ~270 nm, que es la misma banda que se observa para el espectro del complejo Cu-TEPA en disolución, indicando que las moléculas del complejo Cu-TEPA permanecen intactas en el sólido final (ver **Figura 4.4.4**). Por tanto, las especies  $\text{Cu}^{2+}$  en posición extra-red, que se han descrito como los sitios activos para la reacción de RCS de  $\text{NO}_x$ , se obtienen preferentemente después de calcinar el catalizador en aire<sup>[21]</sup>.

Tabla 4.4.1. Análisis químico de la muestra SAPO18-1

Muestra	Si/(Al+P)	Cu/(Al+P)	%peso Cu	Rendimiento (% peso)
SAPO18-1	0.120	0.029	2.6	>90

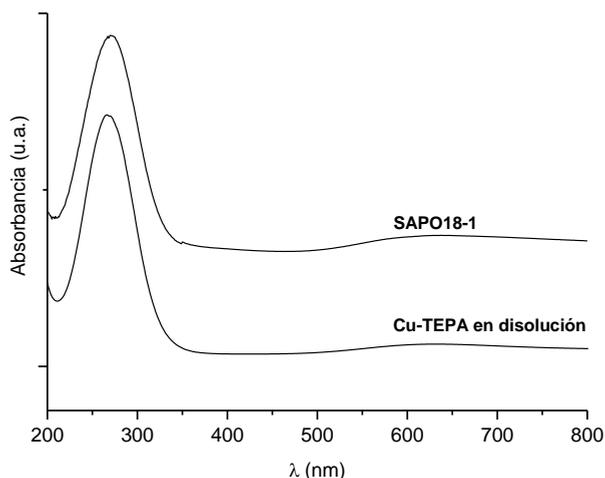


Figura 4.4.4. Espectros de UV-Vis de la muestra SAPO18-1 sin calcinar y del complejo Cu-TEPA en disolución

En la **Figura 4.4.5**, se muestra el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra SAPO18-1 sin calcinar, donde se observa principalmente una señal ancha centrada

a -110 ppm. Esta señal se ha asignado en la literatura a dominios ricos en silicio (islas de silicio), pero desafortunadamente, estos entornos ricos en silicio no son capaces de estabilizar adecuadamente las especies catiónicas extra-red, quedando éstas estabilizadas débilmente posiblemente por la presencia de defectos estructurales. La coordinación de los átomos de silicio que muestra el SAPO18-1 sintetizado en una sola etapa, es similar a la que se ha descrito en la literatura para la mayoría de los silicoaluminofosfatos SAPO-18<sup>[34,54-56]</sup>.

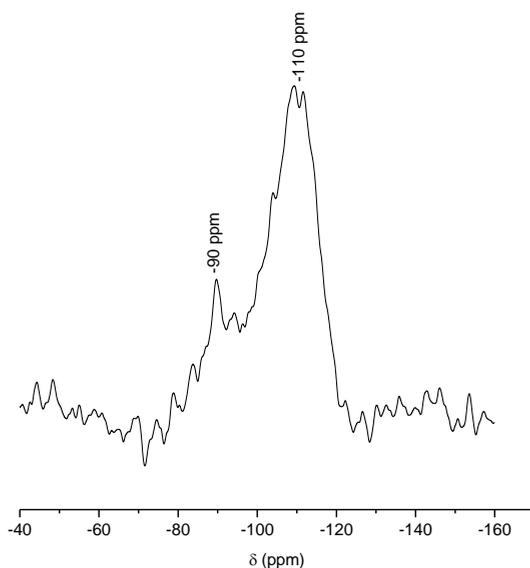


Figura 4.4.5. RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  del catalizador SAPO18-1 preparado por síntesis directa

4.4.2.2.- Actividad catalítica de los catalizadores Cu-SAPO-18 sintetizados usando DIPEA como ADEO combinado con diferentes complejos de Cu

Dado que los entornos ricos en silicio no son capaces de estabilizar adecuadamente las especies catiónicas extra-red de cobre, sería de esperar que la actividad catalítica para la RCS de NOx fuera limitada. De hecho, los catalizadores Cu-SAPO-18 sintetizados utilizando DIPEA como ADEO combinado con diferentes complejos de Cu (Cu-TEPA y Cu-TETA) presentan una actividad catalítica media-baja para la RCS de NOx, observándose únicamente valores de conversión de NO cercanos al 80% para temperaturas de reacción próximas a los 500°C (ver **Figura 4.4.6.**).

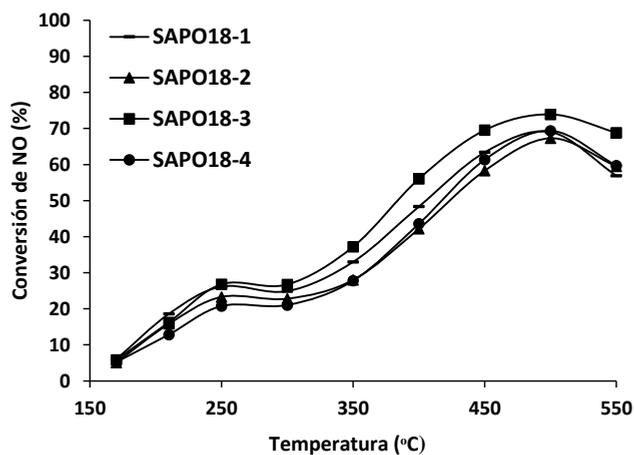


Figura 4.4.6. Actividad catalítica para la reacción de RCS de NOx de los catalizadores Cu-SAPO-18 sintetizados utilizando DIPEA como ADEO combinado con diferentes complejos de cobre

#### 4.4.3.- Síntesis directa de Cu-SAPO-18 utilizando amonios cíclicos como ADEO

Así pues, parece evidente que una mejor distribución de átomos de silicio en la red cristalina permitiría estabilizar mejor las especies catiónicas metálicas en los catalizadores Cu-SAPO-18, y por tanto, incrementar la actividad catalítica para la reacción de RCS de NOx. No obstante, hasta el momento, la síntesis del SAPO-18 sólo se ha descrito en la literatura utilizando N,N-diisopropiletilamina (DIPEA) o tetraetilamonio (TEA) como ADEOs, y en ambos casos, se ha observado la formación de “islas de Si”<sup>[34,54-56]</sup>. Con el fin de mejorar la distribución del silicio en el material SAPO-18, proponemos el uso por primera vez del amonio cíclico N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidino (DMDMP) como ADEO. Esta hipótesis se basa en el hecho que la molécula DMDMP es muy específica hacia la cavidad del silicoaluminato SSZ-39<sup>[52]</sup>, el cual es isoestructural al SAPO-18<sup>[53]</sup>. Así pues, su uso como ADEO podría favorecer la distribución de Si en la estructura del SAPO-18 gracias a una mejor interacción entre el ADEO y la cavidad del SAPO-18.

Con el fin de comprobar el efecto director del catión DMDMP como ADEO en la síntesis directa del Cu-SAPO-18 se estudian distintas variables, incluyendo las siguientes relaciones molares de H<sub>2</sub>O [H<sub>2</sub>O/(Al+P) = 10, 30] y del Cu-complejo [Cu-TETA/(Al+P) = 0.025, 0.05]. El proceso de cristalización de estos materiales se lleva a cabo a 175°C durante 6 días en condiciones dinámicas. Como se observa en la **Figura 4.4.7**, la cristalización de los materiales SAPO-18 se ve favorecido para geles diluidos con diversos contenidos de cobre en el medio de síntesis.

		P/Al=0.85		
		Si/(Al+P)=0.081		
		Cu-TETA/(Al+P)		
		0.025	0.05	0.1
DMDMP/(Al+P)		0.475	0.45	0.4
H <sub>2</sub> O/(Al+P)				
10				
30		SAPO18-5	SAPO18-6	SAPO18-7

	SAPO-18
	SAPO-18 + Fase Densa

Figura 4.4.7. Condiciones de síntesis estudiadas usando el catión DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEOs

4.4.3.1.- *Propiedades físico-químicas del Cu-SAPO-18 sintetizado utilizando amonios cíclicos como ADEO*

Los patrones de difracción de rayos X de los tres materiales (SAPO18-5, -6 y -7), revelan una elevada cristalinidad, así como la ausencia de impurezas (ver la Figura 4.4.8).

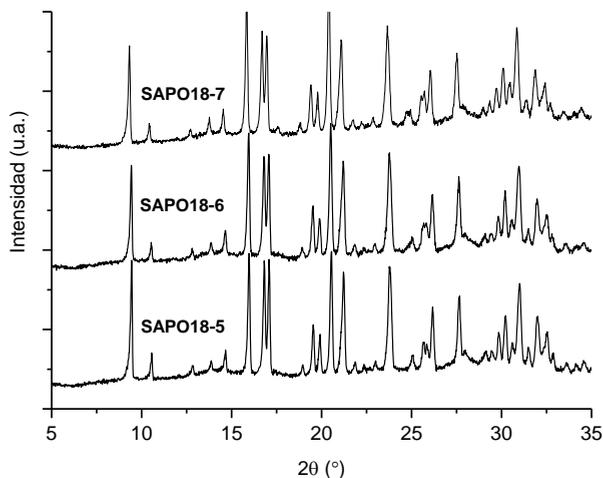


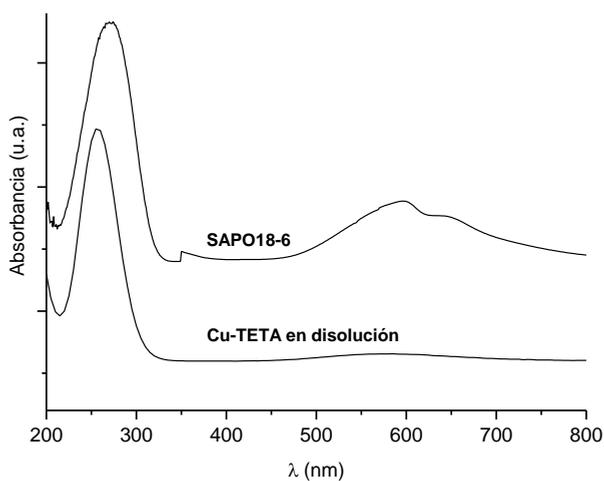
Figura 4.4.8. Patrones de difracción de rayos X de los materiales Cu-SAPO-18 sintetizados empleando DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEOs

El análisis químico de dichas muestras indica que el contenido de cobre puede ser controlado en función de la cantidad de complejo de cobre introducido en el gel de síntesis (ver SAPO18-5, -6 y -7 en la **Tabla 4.4.2**).

Tabla 4.4.2. Análisis químico y elemental de los materiales Cu-SAPO-18

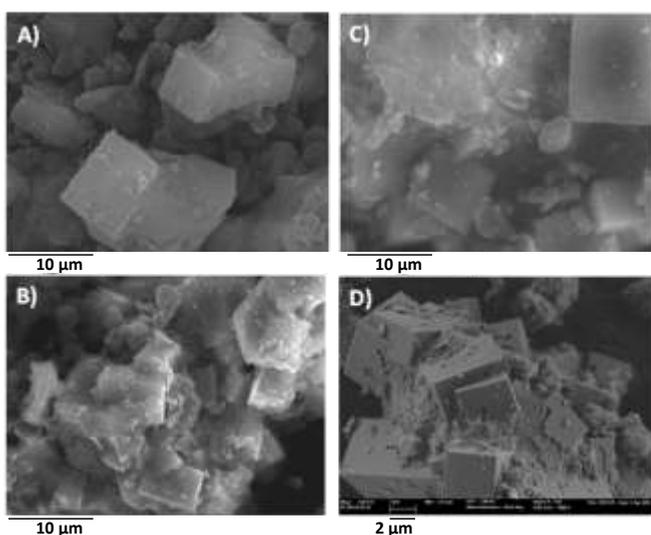
Muestra	Si/(Al+P)	Cu/(Al+P)	% peso Cu	TETA/(Al+P)	Rto (%)
SAPO18-5	0.097	0.028	2.7	-	90-95
SAPO18-6	0.101	0.056	5.6	0.063	90-95
SAPO18-7	0.104	0.065	6.2	-	85-90
SAPO18 <sub>inter</sub>	0.067	0.023	2.5	-	-

El material sin calcinar con un contenido de cobre intermedio, SAPO18-6, se ha caracterizado por espectroscopía UV-Vis con el fin de determinar la naturaleza del complejo de cobre Cu-TETA. Como se observa en la **Figura 4.4.9**, el espectro UV-Vis de la muestra SAPO18-6 sin calcinar presenta una única banda centrada a 265 nm, que indica que el complejo Cu-TETA permanece intacto en el sólido final. Además, el análisis elemental y químico de la muestra SAPO18-6 revela que la cantidad de la molécula TETA y de átomos de cobre presentes en el sólido final son prácticamente estequiométricas (ver **Tabla 4.4.2**), confirmando la estabilidad del complejo Cu-TETA en la muestra SAPO18-6 sin calcinar. La calcinación de la muestra permitirá la formación de las especies catiónicas de cobre aisladas en el interior de las cavidades del SAPO-18.



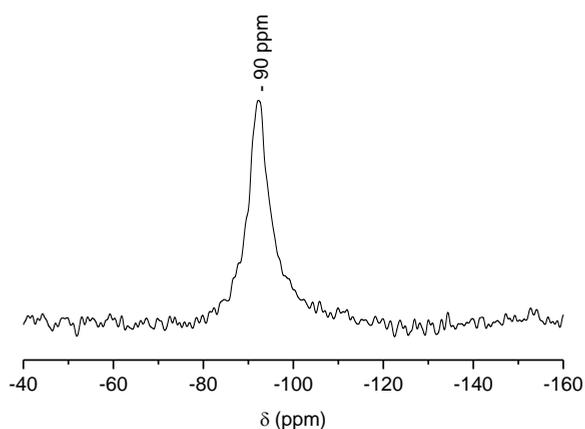
**Figura 4.4.9.** Espectros UV-Vis de la muestra SAPO18-6 sin calcinar y del complejo Cu-TETA en disolución

Los tres materiales Cu-SAPO-18 se han caracterizado por microscopía electrónica de barrido (SEM), observándose la formación de agregados de cristales con formas irregulares y tamaños que varían entre 2 y 10  $\mu\text{m}$  (ver **Figura 4.4.10**). Sin embargo, la limitada calidad de las imágenes no permite determinar la morfología real de los agregados. Por tanto, la muestra SAPO18-6 se estudia mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM). Esta técnica permite una mejor resolución de la imagen debido a que el haz electrónico es más intenso y monocromático. Como se puede observar en la **Figura 4.4.10-D**, la muestra está formada por el intercrecimiento de grandes cristales cúbicos de  $\sim 2\text{-}5\ \mu\text{m}$ , aglomerados por partículas finas.



**Figura 4.4.10.** Imágenes SEM de las muestras SAPO18-5 (A), SAPO18-6 (B), y SAPO18-7 (C), e imagen de FE-SEM de la muestra SAPO18-6 (D)

La distribución de Si de la muestra SAPO18-6 se ha estudiado por espectroscopía de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$ , observándose una única señal centrada a -90 ppm, la cual corresponde a la presencia selectiva de especies de Si aislado (ver **Figura 4.4.11**). Estos resultados validan la hipótesis descrita previamente de usar un ADEO más específico hacia la cavidad de la estructura AEI, con el fin de mejorar la distribución de Si a lo largo del catalizador Cu-SAPO-18.

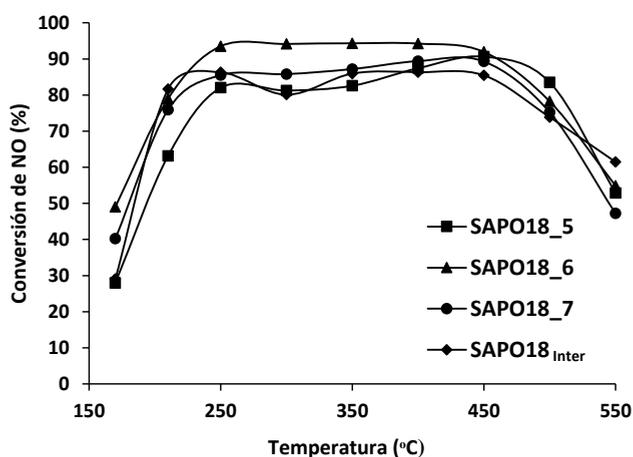


**Figura 4.4.11.** RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra SAPO18-6 sintetizada usando la molécula DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEOs

#### 4.4.3.2.- Actividad catalítica de las muestras sintetizadas empleando la molécula orgánica DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEOs

La actividad catalítica de los materiales SAPO18-5, -6 y -7 se ha evaluado para la reacción de RCS de NOx. Estos catalizadores, sintetizados empleando la molécula orgánica DMDMP, muestran una mayor actividad catalítica (ver **Figura 4.4.12**) que los catalizadores preparados empleando la molécula orgánica DIPEA como ADEO (ver **Figura 4.4.6**). De hecho, los catalizadores sintetizados empleando DMDMP como ADEO, exhiben elevadas conversiones de NO superiores al 80% para

la mayor parte del rango de temperaturas de reacción estudiado (250 - 500°C). De manera particular, el catalizador con un contenido de cobre intermedio, SAPO18-6, presenta la mayor actividad catalítica, con una conversión de NO prácticamente total (ver **Figura 4.4.12**). Este resultado parece indicar que un contenido óptimo de cobre en el catalizador Cu-SAPO-18, permite maximizar la actividad catalítica para la reacción de RCS de NOx. La presencia de un contenido óptimo de cobre también se observó anteriormente para los materiales relacionados con la estructura CHA, como el silicoaluminofosfato Cu-SAPO-34 (ver **aparatado 4.3**) y el silicoaluminato Cu-SSZ-13 (ver **aparatado 4.2**).



**Figura 4.4.12.** Actividad catalítica para la reacción de RCS de NOx de las muestras Cu-SAPO-18 sintetizadas empleando DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEOs, y del SAPO-18 intercambiado con Cu

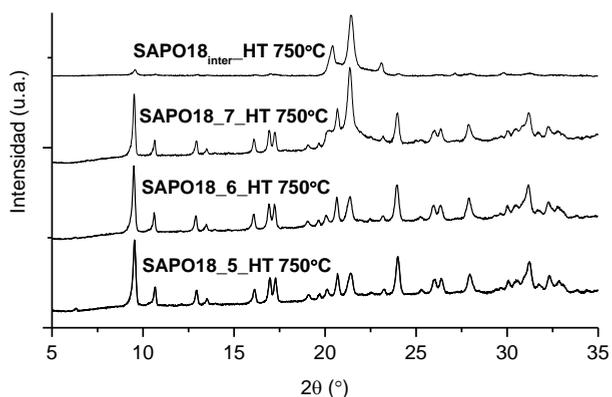
En vista de los resultados catalíticos obtenidos para la reacción de RCS de NOx de los catalizadores SAPO18-5, -6 y -7, se ha preparado un material SAPO-18 intercambiado con Cu (SAPO18<sub>inter</sub>), para evaluar y comparar su comportamiento catalítico con respecto a los materiales Cu-SAPO-18 sintetizados directamente.

Para ello, el material SAPO-18 se ha sintetizado siguiendo el procedimiento de síntesis descrito en la literatura<sup>[34]</sup>, y posteriormente, se ha intercambiado con Cu (SAPO18<sub>inter</sub>) mediante el uso de métodos tradicionales de intercambio post-sintético (ver **apartado 3.2.2.4 en el capítulo 3**). Este catalizador, SAPO18<sub>inter</sub>, exhibe unos valores de conversión de NO próximos al 80% para la mayor parte del rango de temperaturas de reacción estudiado (250 - 500°C) (ver **Figura 4.4.12**). Además, el comportamiento catalítico que presenta el catalizador SAPO-18 intercambiado con Cu es bastante similar al que se observa para el catalizador SAPO18-5 sintetizado directamente (ver **Figura 4.4.12**), ya que ambos catalizadores presentan un contenido de cobre en el sólido final parecido (ver **Tabla 4.4.2**).

#### *4.4.3.3.- Estabilidad hidrotermal de las muestras sintetizadas con la molécula orgánica DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEOs*

Las muestras SAPO18-5, -6, y -7 se han sometido a tratamientos con vapor de agua a elevada temperatura (750°C) durante largos periodos de tiempo (13 horas) para estudiar su estabilidad hidrotermal. Las dos muestras sintetizadas con un contenido menor de cobre, SAPO18-5 y SAPO18-6 [Cu/(Al+P) = 0.025 y 0.05, respectivamente], preservan la estructura cristalina original AEI, mientras que la muestra sintetizada con mayor contenido de cobre, SAPO18-7 [Cu/(Al+P) = 0.10], experimenta una transformación de fase hacia una estructura densa tipo tridimita (ver **Figura 4.4.13**). Esta transformación de fase, también se observó previamente para el material Cu-SAPO-34 con altos contenidos de cobre (ver **apartado 4.3**). Este hecho, podría deberse a la excesiva presencia de especies catiónicas metálicas en la estructura zeolítica, pudiéndose producir una inadecuada compensación entre las cargas aportadas por las especies metálicas extra-red y las que aporta la red

zeolítica. De hecho, si se asume que la mayoría de las especies de cobre se encuentran como  $\text{Cu}^{2+}$ , estas especies de cobre deberían aportar 0.13 cargas positivas por  $\text{TO}_2$  (ver **Tabla 4.4.2**) mientras que la carga negativa aportada por las especies aniónicas de la red, generadas por la especie  $[\text{Si}(4\text{Al})]^-$  aisladas, sólo aportan 0.10 cargas negativas por  $\text{TO}_2$  (ver **Tabla 4.4.2**). Así pues, la menor estabilidad hidrotérmica del material SAPO18-7 podría deberse a efectos de compensación de carga, pudiendo no descartar la presencia de abundantes defectos estructurales como compensadores del exceso de carga positiva, los cuales también inducirían cierta inestabilidad a la estructura cristalina frente a tratamientos severos.



**Figura 4.4.13.** Patrones de difracción de rayos X de los materiales Cu-SAPO-18 tras ser tratados con vapor a 750°C durante 13 horas

Por otro lado, el catalizador SAPO-18 intercambiado con Cu experimenta una transformación de fase hacia una estructura densa tipo tridimita, cuando es sometido a un tratamiento con vapor de agua a 750°C durante 13 horas (ver **Figura 4.4.13**). Sin embargo, el catalizador SAPO18-5 sintetizado directamente, que presenta un contenido de Cu muy similar al SAPO-18 intercambiado (ver **Tabla**

4.4.2), mantiene la estructura cristalina característica del SAPO-18 tras el tratamiento con vapor (ver SAPO18-5\_HT750°C en la **Figura 4.4.13**). La menor estabilidad del SAPO18<sub>Inter</sub> se podría explicar por una menor estabilización de las especies activas catiónicas, debido a la presencia de dominios ricos en silicio<sup>[34,54,56]</sup>.

Los catalizadores SAPO18-5 y SAPO18-6 tras ser tratados con vapor, mantienen una excelente actividad catalítica (ver **Figura 4.4.14**). De hecho, el catalizador SAPO18-5, que presenta el menor contenido de metal (~2.7 % en peso de Cu), exhibe una conversión de NO cercana al 80% para un amplio rango de temperaturas de reacción, mientras que el catalizador con un contenido de cobre intermedio (SAPO18-6, ~5.6 % en peso de Cu) presenta valores cercanos al 90 % (ver **Figura 4.4.14**).

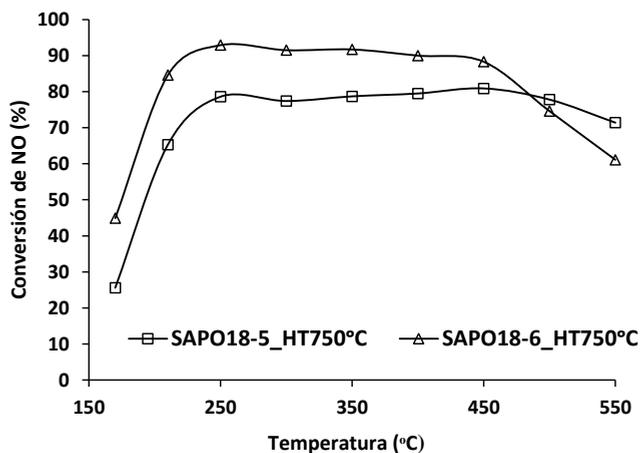


Figura 4.4.14. Actividad catalítica para la reacción de RCS de NOx de los materiales SAPO18-5 y SAPO18-6, tras ser tratados con vapor a 750°C durante 13 horas

El hecho de que la actividad catalítica de ambos materiales se mantenga prácticamente inalterada tras los tratamientos con vapor, podría deberse a que gran parte de las especies catiónicas de cobre activas se mantienen estables en ambos catalizadores (SAPO18-5 y -6). Para confirmar este punto, el catalizador SAPO18-6 se ha caracterizado mediante TPR-H<sub>2</sub>, tanto fresco como tras ser tratado con vapor, para estudiar la naturaleza de las especies de Cu presentes. Como se observa en la **Figura 4.4.15**, los espectros obtenidos muestran principalmente la presencia de una única banda centrada a 250-300 °C, la cual se ha asignado en la literatura a la reducción de especies aisladas de Cu<sup>2+</sup>[37,38]. La ausencia de señales centradas entre 350-370 °C y 450-500 °C, las cuales están asociadas a la reducción de especies CuO y Cu<sup>+</sup>, respectivamente[37-39], indican que la metodología de síntesis propuesta ha permitido introducir selectivamente las especies catiónicas de cobre en el catalizador para llevar a cabo eficientemente la reacción de RCS de NO<sub>x</sub>, y también estabilizarlas adecuadamente frente a tratamientos severos de envejecimiento.

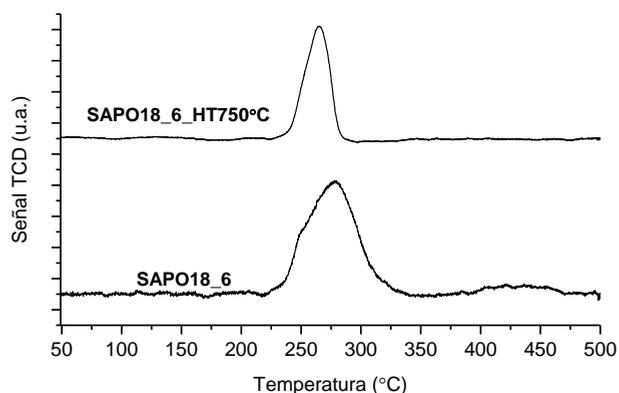


Figura 4.4.15. TPR-H<sub>2</sub> del catalizado SAPO18-6, calcinado y tratado con vapor a 750 °C

#### 4.4.4.- Efecto de la temperatura en la cristalización del Cu-SAPO-18

El uso del amonio cíclico DMDMP como ADEO permite mejorar las propiedades catalíticas y la estabilidad del catalizador SAPO-18 para la reacción de RCS de NOx. Sin embargo, el material optimizado SAPO18-6, presenta un intercrecimiento de cristales grandes de 2-5  $\mu\text{m}$ , aglomerados por partículas finas (ver **Figura 4.4.10.D**). A pesar de que este catalizador presenta una buena actividad y estabilidad en las condiciones de reacción estudiadas, la cristalinidad del catalizador SAPO18-6 debería ser mejorada para operar en condiciones reales de reacción durante largos periodos de tiempo.

Para ello, se propone la síntesis directa del catalizador Cu-SAPO-18 empleando la molécula DMDMP como ADEO a temperaturas más elevadas con el fin de favorecer los procesos de nucleación y cristalización durante la síntesis hidrotermal del material. Las condiciones de síntesis de los mismos materiales incluyen dos relaciones diferentes de complejo Cu-TETA [Cu-TETA/(Al+P) = 0.025, 0.05] y una temperatura de cristalización de 190°C (ver **Tabla 4.4.3**).

**Tabla 4.4.3. Condiciones de síntesis de los catalizadores Cu-SAPO-18 sintetizados utilizando DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEOs a 190°C**

Muestra <sup>a</sup>	P/Al	Si/(Al+P)	CuTETA/(Al+P) <sup>b</sup>	DMDM/(Al+P) <sup>c</sup>
SAPO18-8	0.85	0.081	0.025	0.475
SAPO18-9	0.85	0.081	0.05	0.45

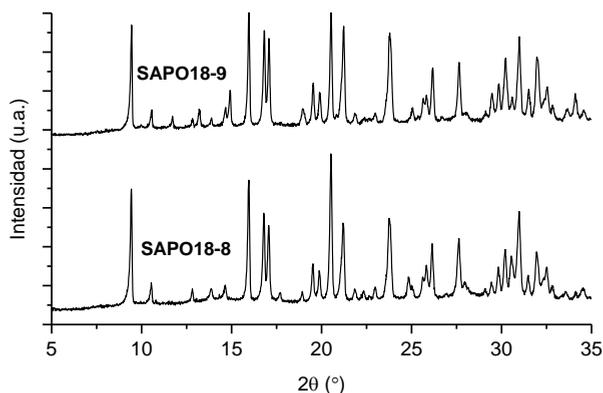
<sup>a</sup> Los materiales se han cristalizado a 190°C durante 12 horas, y con una relación de  $\text{H}_2\text{O}/(\text{Al}+\text{P}) = 30$

<sup>b</sup> Cu-TETA es el complejo formado por cobre y trietilentetramina.

<sup>c</sup> N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio.

4.4.4.1.- *Propiedades físico-químicas de los catalizadores Cu-SAPO-18 sintetizados empleando DMDMP como ADEO a 190°C*

Las muestras SAPO18-8 y -9 presentan un patrón de DRX característico del material SAPO-18, con una buena cristalinidad (ver **Figura 4.4.16**).



**Figura 4.4.16.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras SAPO18-8 y -9 sintetizadas empleando la molécula orgánica DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEOs a 190°C

Las imágenes de FE-SEM revelan un intercrecimiento de cristales cúbicos bien formados de SAPO-18 con tamaños de cristal que van de 0.2 a 1  $\mu\text{m}$  (ver **Figura 4.4.17**). Aunque el tamaño de los cristales muestra cierta heterogeneidad, en general, si se compara con el intercrecimiento de cristales cúbicos presentes en el catalizador SAPO18-6 sintetizado previamente a 175°C (ver imagen de FE-SEM, **Figura 4.4.10 D**), se observa que la cristalinidad de estas muestras (SAPO18-8 y -9), ha incrementado considerablemente.

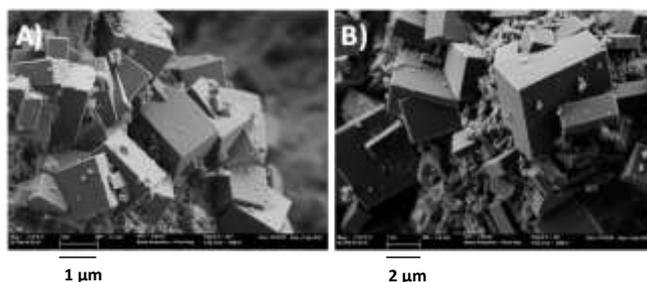


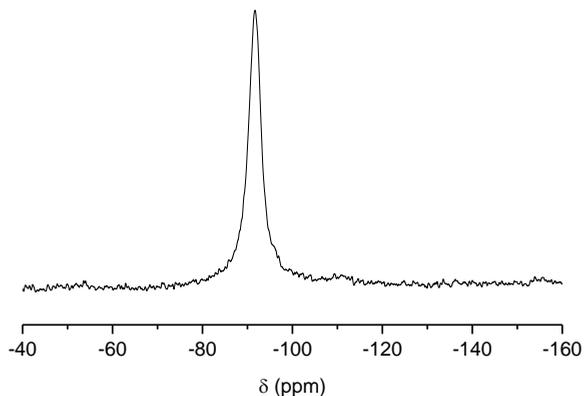
Figura 4.4.17. Imágenes de FE-SEM de las muestras SAPO18-8 (A) y -9 (B) sintetizadas utilizando la molécula DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEO a 190°C

El análisis químico indica que el contenido de cobre es de 2.8 % y 5.3 % en peso para las muestras SAPO18-8 y -9, respectivamente (ver **Tabla 4.4.4**).

Tabla 4.4.4. Análisis químico de las muestras SAPO18-8 y -9 sintetizadas utilizando DMDMP como ADEO a 190°C.

Muestra	Si/(Al+P)	Cu/(Al+P)	% peso Cu	TETA/(Al+P)	Rto (% peso)
SAPO18-8	0.089	0.029	2.8	-	85-90
SAPO18-9	0.090	0.055	5.3	0.055	90-95

La distribución del silicio en la estructura zeolítica es una variable importante que influye en la actividad catalítica y en la estabilidad de los catalizadores. El espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra SAPO18-9 (ver **Figura 4.4.18**) exhibe una única señal centrada a -90 ppm, la cual se asigna a átomos de silicio aislados, indicando que hay una buena distribución de las especies de silicio a lo largo de la red cristalina.



**Figura 4.4.18.** Espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra SAPO18-9

*4.4.4.2.- Estabilidad hidrotérmica de las muestras SAPO18-8 y -9 sintetizadas con DMDMP como ADEO a 190°C*

Las muestras SAPO18-8 y -9 se han tratado con vapor de agua a 750°C durante 13 horas con el fin de estudiar la estabilidad hidrotérmica de estos materiales. Ambas muestras preservan la estructura cristalina AEI, tras ser tratadas con vapor (ver patrones de difracción de rayos X en la **Figura 4.4.19**).

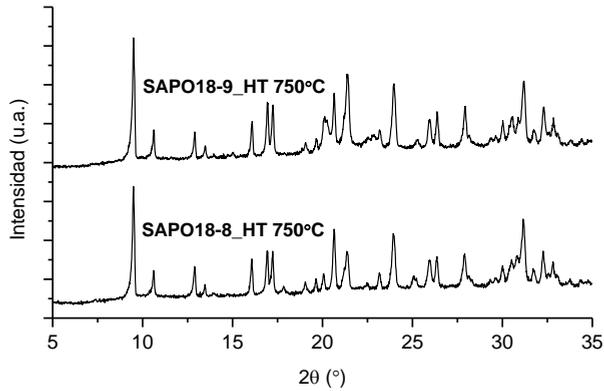


Figura 4.4.19. Patrones de difracción de rayos X de las muestras SAPO18-8 y -9 tratadas con vapor a 750°C durante 13 horas

La actividad catalítica para la reacción de RCS de NO<sub>x</sub> de las dos muestras tratadas con vapor es excelente, mostrando una conversión de NO mayor del 90% para casi todo el rango de temperaturas de reacción estudiado (ver **Figura 4.4.20**). Cabe destacar la actividad catalítica observada para el catalizador SAPO18-9 tratado con vapor, el cual dirige a valores de conversión de NO cercanos al 100% en un amplio rango de temperaturas (ver **Figura 4.4.20**).

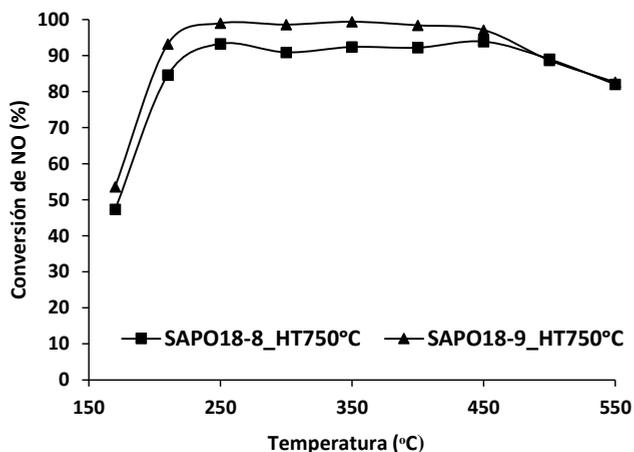


Figura 4.4.20. Actividad catalítica para la reacción de RCS de NO<sub>x</sub> de los materiales Cu-SAPO-18 sintetizados a 190 °C usando la molécula DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEOs

El catalizador SAPO18-9, tanto calcinado como tratado con vapor, se ha caracterizado mediante TPR-H<sub>2</sub> con el fin de estudiar las especies de cobre presentes. El perfil de consumo de H<sub>2</sub> para el catalizador SAPO18-9, tanto en su forma calcinada como en su forma tratada, muestra una única señal centrada entre 250-300 °C, asignada a la reducción de especies aisladas de Cu<sup>2+</sup>[37,38]. Estos resultados indican que la mayoría de las especies de cobre se encuentran como cationes extra-red Cu<sup>2+</sup>, incluso tras someter al material Cu-SAPO-18 a tratamientos severos de envejecimiento.

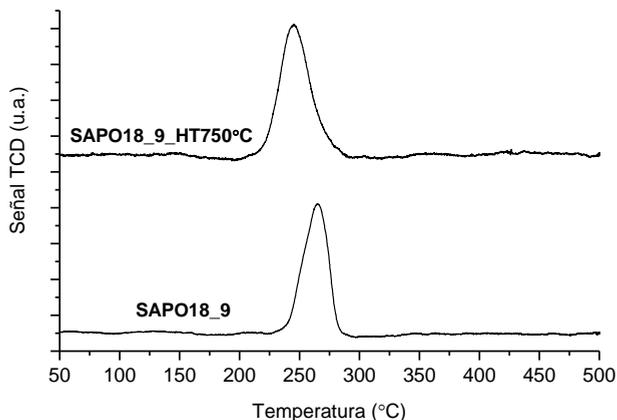


Figura 4.4.21. TPR-H<sub>2</sub> del catalizador SAPO18-9 calcinado y tratado con vapor a 750°C

#### 4.4.5.- Conclusiones.

La combinación racional de complejos de cobre (Cu-TEPA, Cu-TETA), junto a la molécula orgánica DIPEA (descrita en la literatura como el ADEO más empleado para la síntesis del zeotipo SAPO-18) ha permitido la preparación directa de catalizadores Cu-SAPO-18. Sin embargo, estos materiales presentan una baja actividad catalítica y una mala estabilidad hidrotérmica para la RCS de NO<sub>x</sub>, debido a la presencia de dominios ricos en silicio en la estructura, los cuales no son capaces de estabilizar eficientemente los sitios activos metálicos en posiciones extra-red.

Se ha mostrado que el empleo de una molécula orgánica más específica hacia la cavidad de la estructura AEI, como el DMDMP, favorece la distribución de las especies de silicio, y por tanto mejora la capacidad de la estructura zeolítica para estabilizar las especies catiónicas de cobre en posiciones extra-red, dando lugar a materiales más estables hidrotérmicamente. Así pues, la combinación del

complejo de cobre Cu-TETA y la molécula orgánica DMDMP como co-ADEOs, ha permitido la preparación directa de catalizadores Cu-SAPO-18 muy activos y altamente estables para la RCS de NO<sub>x</sub>.

También se ha observado que al incrementar la temperatura de síntesis del catalizador SAPO-18, se obtiene un material más cristalino debido a que se favorecen los procesos de nucleación y cristalización. Además, los catalizadores Cu-SAPO-18 resultantes presentan una excelente actividad catalítica para la RCS de NO<sub>x</sub> y una elevada estabilidad frente a tratamientos severos.

Por último, el uso de diferentes técnicas de caracterización sugiere que las especies de cobre en dichos catalizadores se encuentren preferentemente como especies catiónicas extra-red Cu<sup>2+</sup>, las cuales se han descrito como los centros activos eficientes para la reacción de RCS de NO<sub>x</sub>.

#### 4.5.- Referencias

- (1) Pârvulescu, V. I.; Grange, P.; Delmon, B. *Catalysis Today*, **1998**, *46*, 233.
- (2) Heck, R. M.; Farrauto, R. J.; Gulati, S. T. In *Catalytic air pollution control: Commercial technology*. New York : Wiley-Interscience **2002**.
- (3) Forzatti, P.; Lietti, L. *Heterogeneous Chemistry Reviews*, **1996**, *3*, 33.
- (4) Brandenberger, S.; Kröcher, O.; Tissler, A.; Althoff, R. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **2008**, *50*, 492.
- (5) Jacob, E.; Müller, R.; Schneider, A.; Cartus, T.; Dreisbach, R.; Mai, H.; Paulus, M.; Spengler, J. *Motortechnische Zeitschrift*, **2006**, *67*.
- (6) Long, R. Q.; Yang, R. T. *Journal of Catalysis*, **1999**, *188*, 332.
- (7) Iwamoto, M.; Furukawa, H.; Mine, Y.; Uemura, F.; Mikuriya, S. I.; Kagawa, S. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1986**, 1272.
- (8) Corma, A.; Fornés, V.; Palomares, E. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1997**, *11*, 233.
- (9) Corma, A.; Palomares, A.; Márquez, F. *Journal of Catalysis*, **1997**, *170*, 132.
- (10) Groothaert, M. H.; Van Bokhoven, J. A.; Battiston, A. A.; Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A. *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, *125*, 7629.
- (11) Melián-Cabrera, I.; Espinosa, S.; Groen, J. C.; Linden, B. V. D.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. *Journal of Catalysis*, **2006**, *238*, 250.
- (12) Modén, B.; Da Costa, P.; Fonfé, B.; Deuk, K. L.; Iglesia, E. *Journal of Catalysis*, **2002**, *209*, 75.
- (13) Zones, S. I., US Patent 4544538, **1985**.
- (14) Bull, I.; Boorse, R. S.; Jaglowski, W. M.; Koermer, G. S.; Moini, A.; Patchett, J. A.; Xue, W. M.; Burk, P.; Dettling, J. C.; Caudle, M. T., U.S. Patent 0226545, **2008**.
- (15) Fickel, D. W.; Lobo, R. F. *Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, *114*, 1633.
- (16) Guzzi, L.; Kiricsi, I. *Applied Catalysis A: General*, **1999**, *186*, 375.
- (17) Kwak, J.; Tran, D.; Szanyi, J.; Peden, C. F.; Lee, J. *Catalysis Letters*, **2012**, *142*, 295.
- (18) Moliner, M.; Franch, C.; Palomares, E.; Grill, M.; Corma, A. *Chemical Communications*, **2012**, *48*, 8264.
- (19) Hun Kwak, J.; Zhu, H.; Lee, J. H.; Peden, C. H. F.; Szanyi, J. *Chemical Communications*, **2012**, *48*, 4758.
- (20) Korhonen, S. T.; Fickel, D. W.; Lobo, R. F.; Weckhuysen, B. M.; Beale, A. M. *Chemical Communications*, **2011**, *47*, 800.
- (21) Kwak, J. H.; Tonkyn, R. G.; Kim, D. H.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F. *Journal of Catalysis*, **2010**, *275*, 187.

- (22) N. Trukhan; U. Muller; I. Bull, US Patent 0076229, **2011**.
- (23) Ren, L.; Zhang, Y.; Zeng, S.; Zhu, L.; Sun, Q.; Zhang, H.; Yang, C.; Meng, X.; Yang, X.; Xiao, F.-S. *Chinese Journal of Catalysis*, **2012**, *33*, 92.
- (24) Ren, L.; Zhu, L.; Yang, C.; Chen, Y.; Sun, Q.; Zhang, H.; Li, C.; Nawaz, F.; Meng, X.; Xiao, F.-S. *Chemical Communications*, **2011**, *47*, 9789.
- (25) Chung, S. Y.; Oh, S. H.; Kim, M. H.; Nam, I. S.; Kim, Y. G. *Catalysis Today*, **1999**, *54*, 521.
- (26) Oliva, C.; Selli, E.; Ponti, A.; Correale, L.; Solinas, V.; Rombi, E.; Monaci, R.; Forni, L. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1997**, *93*, 2603.
- (27) Diaz-Cabanas, M.-J.; A. Barrett, P. *Chemical Communications*, **1998**, 1881.
- (28) Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M. *Journal of the American Chemical Society*, **1984**, *106*, 6092.
- (29) Frache, A.; Cadoni, M.; Coluccia, S.; Marchese, L.; Palella, B.; Pirone, R.; Ciambelli, P. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2001**, *135*, 328.
- (30) Palella, B. I.; Cadoni, M.; Frache, A.; Pastore, H. O.; Pirone, R.; Russo, G.; Coluccia, S.; Marchese, L. *Journal of Catalysis*, **2003**, *217*, 100.
- (31) Bull, I.; Muller, U., EP2269733A1, **2010**.
- (32) Liu, G.; Tian, P.; Li, J.; Zhang, D.; Zhou, F.; Liu, Z. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, *111*, 143.
- (33) Baik, J.; Yim, S.; Nam, I.-S.; Mok, Y.; Lee, J.-H.; Cho, B.; Oh, S. *Topics in Catalysis*, **2004**, *30-31*, 37.
- (34) Chen, J.; Wright, P. A.; Thomas, J. M.; Natarajan, S.; Marchese, L.; Bradley, S. M.; Sankar, G.; Catlow, C. R. A.; Gai-Boyes, P. L.; Townsend, R. P.; Lok, C. M. *Journal of Physical Chemistry*, **1994**, *98*, 10216.
- (35) Vomscheid, R.; Briend, M.; Peltre, M. J.; Man, P. P.; Barthomeuf, D. *Journal of Physical Chemistry*, **1994**, *98*, 9614.
- (36) Wang, J. T.; Meng, P. J.; Chen, Y. Y.; Chen, C. A. *Zoological Studies*, **2012**, *51*, 137.
- (37) Wan, Y.; Ma, J.; Wang, Z.; Zhou, W.; Kaliaguine, S. *Journal of Catalysis*, **2004**, *227*, 242.
- (38) Sultana, A.; Nanba, T.; Haneda, M.; Sasaki, M.; Hamada, H. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**, *101*, 61.
- (39) Richter, M.; Fait, M. J. G.; Eckelt, R.; Schreier, E.; Schneider, M.; Pohl, M. M.; Fricke, R. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2007**, *73*, 269.
- (40) Vennestrøm, P. N. R.; Katerinopoulou, A.; Tiruvalam, R. R.; Kustov, A.; Moses, P. G.; Concepcion, P.; Corma, A. *ACS Catalysis*, **2013**, *3*, 2158.
- (41) Fu, Y.; Tian, Y.; Lin, P. *Journal of Catalysis*, **1991**, *132*, 85.
- (42) Hadjiivanov, K.; Knözinger, H. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2001**, *3*, 1132.

- (43) Kefirov, R.; Penkova, A.; Hadjiivanov, K.; Dzwigaj, S.; Che, M. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, *116*, 180.
- (44) Hadjiivanov, K. I. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **2000**, *42*, 71.
- (45) Hadjiivanov, K. I.; Kantcheva, M. M.; Klissurski, D. G. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, **1996**, *92*, 4595.
- (46) Akolekar, D. B.; Bhargava, S. K. *Applied Catalysis A: General*, **2001**, *207*, 355.
- (47) Frache, A.; Gianotti, E.; Marchese, L. *Catalysis Today*, **2003**, *77*, 371.
- (48) Giordanino, F.; Vennestrøm, P. N. R.; Lundegaard, L. F.; Stappen, F. N.; Mossin, S.; Beato, P.; Bordiga, S.; Lamberti, C. *Dalton Transactions*, **2013**, *42*, 12741.
- (49) Akolekar, D. B.; Bhargava, S. K.; Foger, K. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, **1998**, *94*, 155.
- (50) Fickel, D. W.; D'Addio, E.; Lauterbach, J. A.; Lobo, R. F. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2011**, *102*, 441.
- (51) Simmen, A.; McCusker, L. B.; Baerlocher, C.; Meier, W. M. *Zeolites*, **1991**, *11*, 654.
- (52) Wagner, P.; Nakagawa, Y.; Lee, G. S.; Davis, M. E.; Elomari, S.; Medrud, R. C.; Zones, S. I. *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, *122*, 263.
- (53) Zones, S. I.; Nakagawa, Y.; Evans, S. T.; Lee, G. S., U.S. Patent 5958370, **1999**.
- (54) Chen, J.; Thomas, J. M.; Wright, P. A.; Townsend, R. P. *Catalysis Letters*, **1994**, *28*, 241.
- (55) Hunger, M.; Seiler, M.; Buchholz, A. *Catalysis Letters*, **2001**, *74*, 61.
- (56) Fan, D.; Tian, P.; Xu, S.; Xia, Q.; Su, X.; Zhang, L.; Zhang, Y.; He, Y.; Liu, Z. *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, *22*, 6568.
- (57) Ye, Q.; Wang, L.; Yang, R. T. *Applied Catalysis A: General*, **2012**, *427-428*, 24.
- (58) Ye, Q.; Wang, H.; Cheng, S.; Wang, D.; Kang, T., CN102626653 B, **2014**.
- (59) Martínez-Franco, R.; Moliner, M.; Concepcion, P.; Thogersen, J. R.; Corma, A. *Journal of Catalysis*, **2014**, *314*, 73.
- (60) Ren, L.; Zhu, L.; Yang, C.; Chen, Y.; Sun, Q.; Zhang, H.; Li, C.; Nawaz, F.; Meng, X.; Xiao, F. S. *Chemical Communications*, **2011**, *47*, 9789.

**Capítulo 5.- SÍNTESIS DE MATERIALES  
MICROPOROSOS MEDIANTE EL USO DE  
ADEOS AUTO-ENSAMBLADOS A  
TRAVÉS DE INTERACCIONES  $\pi$ - $\pi$**



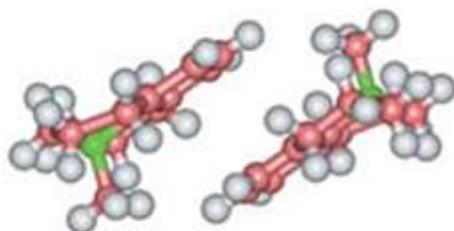
### **5.1.- Introducción**

Los tamices moleculares de tamaño de poro pequeño con grandes cavidades en su estructura han recibido en los últimos años una notable atención como adsorbentes y catalizadores<sup>[1]</sup>. El creciente número de aplicaciones ha motivado la síntesis de nuevos tamices moleculares de poro pequeño con nuevas topologías<sup>[2-5]</sup>, diferente tamaño de cristal<sup>[6,7]</sup>, así como diferente composición química. Entre ellos, se pueden incluir silicoaluminatos, silicoaluminofosfatos (SAPOs), o metaloaluminofosfatos (MeAlPOs)<sup>[8,9]</sup>.

De manera general, se podría decir que la metodología de síntesis más empleada para obtener materiales microporosos de poro pequeño con grandes cavidades, es mediante el uso de ADEOs cíclicos con diferentes formas y tamaños<sup>[1]</sup>. Normalmente, se busca el diseño de un ADEO voluminoso para dirigir la formación de una zeolita con grandes cavidades. No obstante, podría suceder que determinadas moléculas orgánicas muy voluminosas presentaran problemas de solubilidad en el medio de síntesis debido a una elevada hidrofobicidad motivada por una alta relación C/N. Una baja o limitada solubilidad de la molécula orgánica en el medio de síntesis, limitaría las interacciones inorgánicas-orgánicas que deben tener lugar durante el proceso de nucleación, evitando la formación de materiales cristalinos<sup>[10,11]</sup>.

Recientemente, se ha descrito que el uso de ADEOs basados en el auto-ensamblaje supramolecular de moléculas aromáticas, con el fin de favorecer el diseño de ADEOs voluminosos y solubles en el medio de síntesis, y por tanto, de dirigir la formación de zeolitas con grandes cavidades<sup>[12]</sup>. Siguiendo esta metodología de síntesis, se ha sintetizado la zeolita ITQ-29<sup>[12]</sup> (LTA, código

asignado por la Asociación Internacional de Zeolitas, IZA)<sup>[13]</sup>, empleando un derivado de quinolina capaz de auto-ensamblarse a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  (ver **Figura 5.1.1**). Este ADEO voluminoso auto-ensamblado, permite controlar la composición química de la zeolita LTA (altas relaciones Si/Al e incluso pura sílice), debido a la maximización de la relación volumen/carga del ADEO. La síntesis de esta zeolita es un claro ejemplo de la correlación que existe entre la forma y el tamaño del ADEO, y de la cavidad de la estructura<sup>[11]</sup>.



**Figura 5.1.1. ADEOs auto-ensamblados a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$**

A partir de lo expuesto anteriormente, y con el fin de preparar zeotipos de poro pequeño con grandes cavidades en su estructura, planteamos por primera vez la síntesis de silicoaluminofosfatos utilizando derivados de quinolinas, tales como la molécula MTPQ (ver **apartado 3.1.1** en el **capítulo 3**), como ADEOs voluminosos. Además, es de esperar que este tipo de ADEOs nos permitan controlar la distribución de silicio en la red cristalina de los silicoaluminofosfatos en función del posicionamiento de las cargas positivas en el dímero auto-ensamblado, y por tanto, la acidez de estos materiales.

## **5.2.- Síntesis del material STA-6 en su forma silicoaluminofosfato**

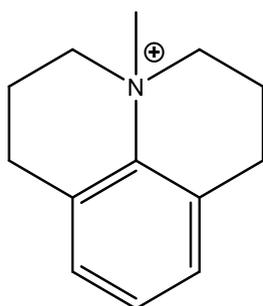
El material STA-6 es un zeotipo de tamaño de poro pequeño formado por un sistema de canales monodireccionales conectados a través de grandes cavidades<sup>[13]</sup>. Hasta el momento, este material se había obtenido en forma de metaloaluminofosfato ( $M = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}$ ) utilizando diferentes macrociclos como ADEOs [1,4,6,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam), 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (tmtact) y 1,4,7,10,13,16-hexametil-1,4,7,10,13,16-hexaazaciclotetradecano (hnhaco)]. Se ha descrito que estas poliaminas macrocíclicas, muestran un tamaño adecuado para estabilizar la formación de la cavidad SAS del zeotipo STA-6, lo que les permite actuar como ADEOs eficientes para la síntesis de este material<sup>[2,13,14]</sup>. La incorporación de diferentes metales en la estructura del zeotipo STA-6, tiene un efecto significativo tanto en sus propiedades ácidas como en su estabilidad hidrotermal<sup>[15]</sup>. No obstante, la síntesis de la forma silicoaluminofosfato (SAPO) del zeotipo STA-6 con una buena distribución de Si permitiría obtener un material con una mayor acidez y estabilidad térmica que el mismo zeotipo en forma de metaloaluminofosfato (MeAlPO)<sup>[16]</sup>. Desafortunadamente, la preparación del zeotipo STA-6 en forma de SAPO no se ha descrito en la literatura.

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

Con el objetivo de sintetizar el material STA-6 en su forma SAPO, se diseñaron una serie de experimentos, donde se estudió el efecto de distintas variables de síntesis utilizando la molécula MTPQ como ADEO (ver **Tabla 5.2.1**). Entre las variables estudiadas, se encuentran el contenido de Si [ $Si/(Al+P) = 0, 0.1,$

0.2], el contenido de ADEO en los geles de síntesis [ $MTPQ/(Al+P) = 0.3, 0.5$ ] y la relación de agua [ $H_2O/(Al+P) = 10, 50$ ], llevándose a cabo la cristalización a  $150^\circ C$  durante 5 días.

**Tabla 5.2.1. Diseño experimental para la síntesis del zeotipo STA-6 usando la molécula MTPQ como ADEO**



**MTPQ**

Variables	Valores
$MTPQ/(Al+P)$	0.3, 0.5
$H_2O/(Al+P)$	10, 50
$P/Al$	1, 0.9, 0.8
$[Si/(Al+P)]$	[0, 0.1, 0.2, respectivamente]
<b>T = <math>150^\circ C</math>, 5 días, condiciones estáticas</b>	

En la **Figura 5.2.1** se observa la formación preferente de dos fases cristalinas, el zeotipo STA-6 y un material laminar inestable. La cristalización del material STA-6 se favorece en su forma silicoaluminofosfato cuando se emplean grandes cantidades de ADEO y geles concentrados (ver SAS-1 y SAS-2 en la **Figura 5.2.1**). Cuando el gel de síntesis se encuentra muy diluido, se observa la formación de una fase densa junto al material STA-6. Por otro lado, se forma preferentemente un material laminar inestable cuando se reduce la cantidad de ADEO en el medio de síntesis y los geles se encuentran más concentrados.



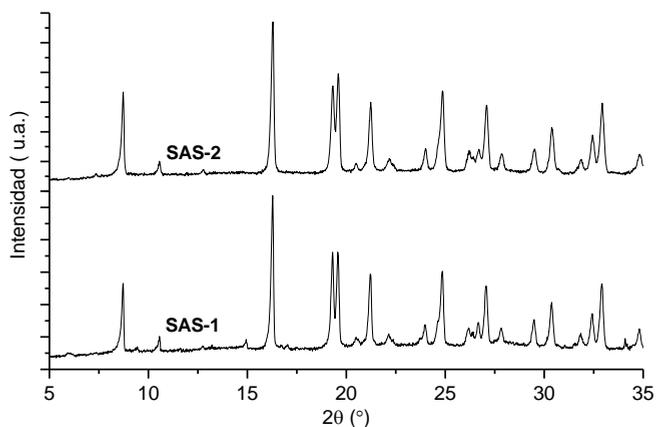
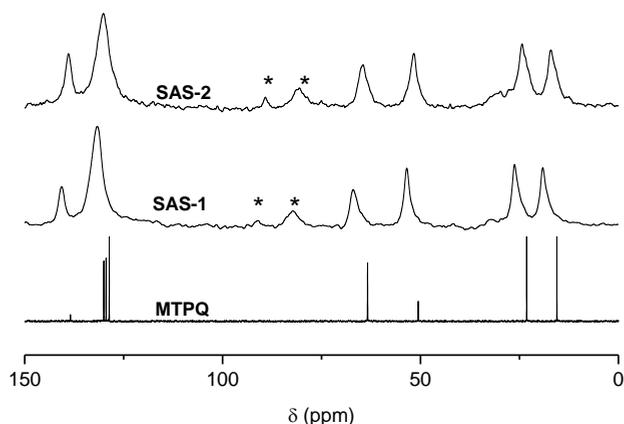


Figura 5.2.2. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para las muestras SAS-1 y SAS-2

La naturaleza y estabilidad de la molécula orgánica MTPQ, empleada como ADEO, se estudia mediante el uso de diferentes técnicas de caracterización. Por un lado, los espectros de RMN de sólidos de  $^{13}\text{C}$  de las muestras sin calcinar SAS-1 y SAS-2 (ver **Figura 5.2.3**) presentan las mismas señales que el espectro de RMN de líquidos de  $^{13}\text{C}$  de la disolución acuosa de la molécula orgánica MTPQ (ver **Figura 5.2.3**), indicando que la mayoría de las moléculas orgánicas ocluidas en el interior de los zeotipos STA-6 permanecen intactas tras el proceso de cristalización.



**Figura 5.2.3. Espectros de RMN de sólidos de  $^{13}\text{C}$  de los materiales STA-6 sin calcinar y espectro de RMN de líquidos de  $^{13}\text{C}$  de la disolución acuosa de la molécula orgánica MTPQ. Las bandas de rotación se destacan con asteriscos**

La estabilidad de las moléculas orgánicas también se estudia mediante análisis elemental. En este caso, la muestra sólida sin calcinar SAS-1, presenta una relación molar C/N cercana a 12, lo cual indica que prácticamente el 90% de las moléculas MTPQ permanecen intactas tras el proceso de cristalización (ver **Tabla 5.2.2**).

**Tabla 5.2.2. Análisis elemental de la muestra SAS-1 sin calcinar**

Muestra	%peso N	%peso C	$\text{C/N}_{\text{teor}}$	$\text{C/N}_{\text{real}}$	ADEO/Cav.
SAS-1	1.71	16.99	13	11.6	~ 1.8

El número de moléculas de MTPQ por cavidad SAS se puede calcular fácilmente mediante el análisis termogravimétrico de la muestra SAS-1 sin calcinar (ver **Figura 5.2.4**) y de la información cristalográfica de la estructura SAS (cada celda unidad posee dos cavidades y está compuesta por 32 átomos T).

Teniendo en cuenta esta información, se puede determinar que el número de moléculas MTPQ por cavidad en el material SAS-1 es de 1.8. Este valor, indicaría que la mayoría de las moléculas MTPQ deben actuar como ADEO en forma de dímeros auto-ensamblados en la cristalización del zeotipo STA-6.

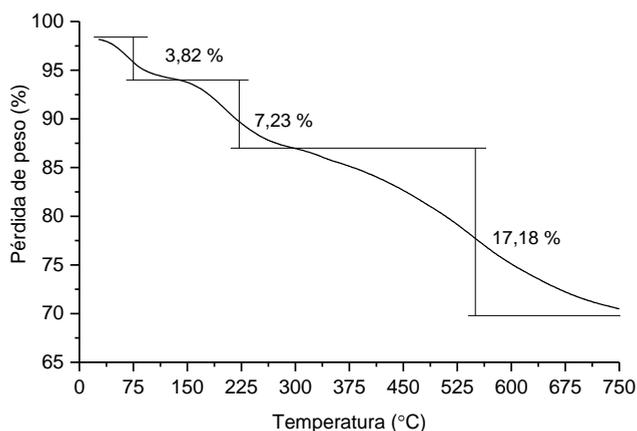
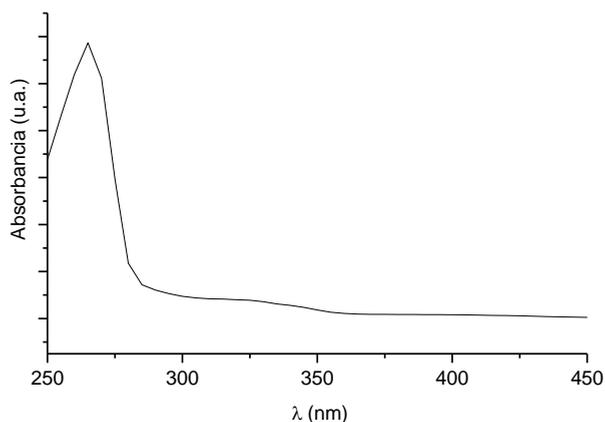


Figura 5.2.4. Análisis termogravimétrico de la muestra SAS-1 sin calcinar

La capacidad de algunas moléculas aromáticas, como es el caso de las moléculas MTPQ, para actuar como ADEOs auto-ensamblados, ya ha sido descrita en la literatura<sup>[12]</sup>. En dichos casos, se ha reportado que el acoplamiento supramolecular tiene lugar debido a interacciones tipo  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos aromáticos presentes en estas moléculas<sup>[12]</sup>. Cuando esto ocurre, se observa un intenso desplazamiento de la banda de emisión en el espectro de fluorescencia de dichas moléculas hacia longitudes de onda mayores debido a interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ <sup>[12]</sup>. Así pues, con el objetivo de estudiar si las moléculas MTPQ recluidas en el interior de las cavidades del material STA-6 presentan dicho auto-ensamblaje supramolecular a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$ , la muestra SAS-2 sin

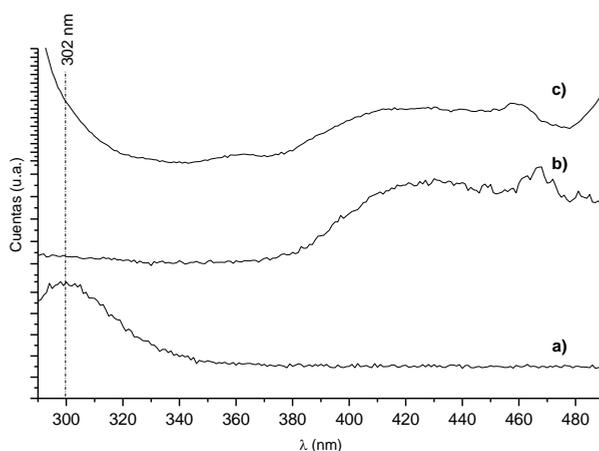
calcinarse se estudia por fluorescencia. En primer lugar, se prepara como referencia una disolución acuosa muy diluida de la molécula MTPQ ( $5 \cdot 10^{-4}$  M), donde se espera que la molécula MTPQ se encuentre presente en forma monomérica; y una disolución muy concentrada de la molécula MTPQ (3 M), la cual debería favorecer las interacciones entre las moléculas dando lugar a la formación preferente de dímeros. Es importante destacar que la disolución acuosa concentrada de la molécula MTPQ (3 M), contiene una carga orgánica similar a la que presentan los geles de síntesis de las muestras SAS-1 y SAS-2.

El estudio de fluorescencia de ambas disoluciones acuosas de la molécula MTPQ se llevó a cabo excitando a una longitud de onda de 265 nm, ya que a esta longitud de onda se observa la máxima absorbanza en el espectro de UV-Vis (ver **Figura 5.2.5**).



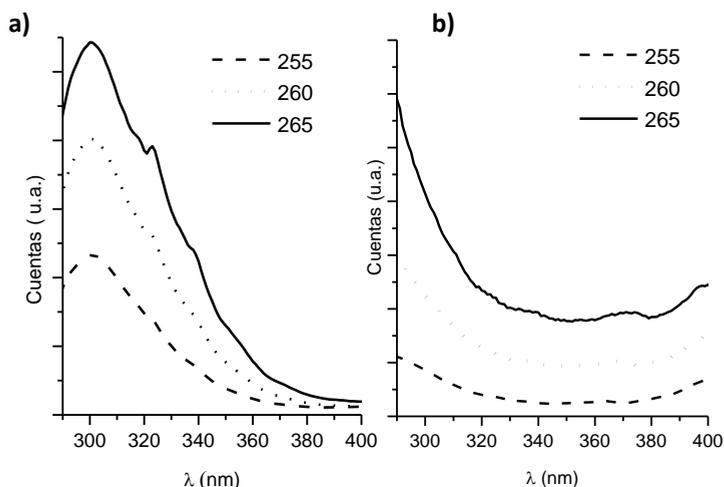
**Figura 5.2.5.** Espectro UV-Vis de la molécula MTPQ en solución acuosa

En la **Figura 5.2.6**, se presentan los espectros de fluorescencia de las dos disoluciones acuosas de la molécula MTPQ. Se puede apreciar que la disolución diluida ( $5 \cdot 10^{-4}$  M), muestra una única banda centrada a 300 nm (ver **Figura 5.2.6 a**), mientras la concentrada (3 M) presenta una banda ancha entre 400 y 440 nm en el espectro de fluorescencia (ver **Figura 5.2.6 b**). Este desplazamiento de la banda de emisión hacia longitudes de onda más altas, y la ausencia de la banda centrada a 300 nm, correspondiente a la molécula MTPQ en forma monomérica, revelan que a concentraciones similares a las del gel de síntesis, las moléculas MTPQ se encuentran formando dímeros a través de interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ . Por contra, el espectro de fluorescencia de la muestra SAS-2 sin calcinar, presenta una señal centrada entre 400-440 nm (ver **Figura 5.2.6 c**), similar a la observada en la disolución acuosa concentrada de la molécula MTPQ. Por lo tanto, a la vista de estos resultados, se podría afirmar que en el interior de las cavidades del zeotipo STA-6, las moléculas MTPQ se encuentran auto-ensambladas a través de interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ .



**Figura 5.2.6. Espectros de fluorescencia de las disoluciones acuosas de la molécula MTPQ  $5 \cdot 10^{-4}$  M (a), 3 M (b) y del material SAS-2 sin calcinar (c) a una  $\lambda_{\text{exc}} = 265$  m**

Sin embargo, el espectro de emisión de fluorescencia del material SAS-2 sin calcinar presenta un claro aumento de la señal a longitudes de onda inferiores a 300 nm (ver **Figura 5.2.6 c**). Este aumento podría ser atribuido a la señal directa de emisión proveniente de la longitud de onda de excitación fija de la lámpara ( $\lambda_{\text{exc}} = 256$  nm), y no debido a la presencia de especies monoméricas (obsérvese la ausencia de cualquier banda centrada a 302 nm en el espectro del material SAS-2 en la **Figura 5.2.6 c**). Con el fin de descartar la presencia de especies monoméricas de MTPQ en el material STA-6, se ha estudiado la fluorescencia de la muestra SAS-2 excitando a diferentes longitudes de onda ( $\lambda_{\text{exc}} = 255, 260$  y  $265$  nm). De esta manera se pretende forzar la reducción de la intensidad de la banda de emisión directa en la región en la que aparece la señal del monómero ( $\sim 300$  nm). En la **Figura 5.2.7 b**, se puede observar la ausencia de la banda correspondiente a especies monoméricas (centrada a 302 nm, ver **Figura 5.2.7 a**) para todos los espectros de emisión obtenidos, confirmando la presencia única de moléculas MTPQ “auto-ensambladas” a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$ .



**Figura 5.2.7.** Espectros de fluorescencia de la disolución acuosa  $5 \cdot 10^{-4}$  M de la molécula MTPQ (a), y del material SAS-2 sin calcinar (b), obtenidos para  $\lambda_{exc} = 255, 260$  y  $265$  m

Las imágenes de SEM de los zeotipos SAS-1 y SAS-2 muestran diferencias en la forma de los cristales (ver **Figura 5.2.8**). La muestra SAS-2 presenta cristales tetragonales con un tamaño aproximado de  $4 \times 1 \times 1 \mu\text{m}$  (ver **Figura 5.2.8 b**), mientras que la muestra SAS-1 también exhibe cristales en forma tetragonal, pero mezclados con partículas muy pequeñas (ver **Figura 5.2.8 a**). La ausencia de picos extras en el difractograma de rayos X de la muestra SAS-1 (ver **Figura 5.2.2 a**), junto al tamaño pequeño y a la morfología irregular de dichas partículas pequeñas, indicarían que podría tratarse de una fase amorfa.

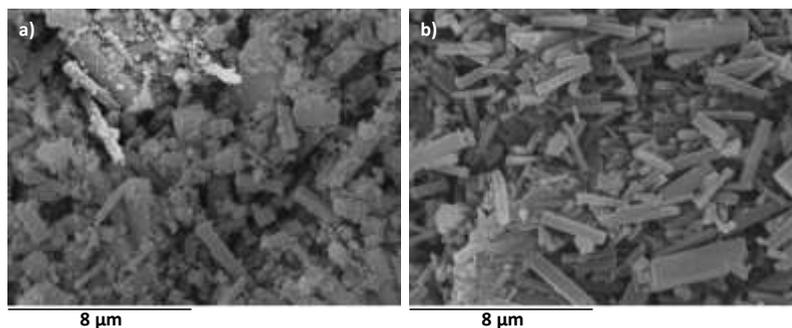


Figura 5.2.8. Imágenes de SEM de las muestras SAS-1 (a) y SAS-2 (b)

Para obtener información química sobre los entornos locales atómicos de las muestras SAS-1 y SAS-2, dichas muestras se estudian por RMN de sólidos de  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , y  $^{29}\text{Si}$ . El espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{P}$  exhibe dos bandas centradas a -28 y -33 ppm, lo que indica la presencia de dos tipos de especies de fósforo tetraédrico (ver **Figura 5.2.9**). Esta observación está de acuerdo con la presencia de dos posiciones cristalográficas diferentes descritas en la literatura para el fósforo en la estructura SAS<sup>[13]</sup>. El espectro de RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras SAS-1 y SAS-2 sin calcinar muestra una amplia señal a 40 ppm, correspondiente a entornos de aluminio tetraédricos en la red cristalina, mientras que la señal a 6 ppm podría ser asignada a aluminio penta-coordinado o aluminio extra-red (ver **Figura 5.2.9**)<sup>[18]</sup>. De hecho, en la literatura se han descrito señales en los espectros de RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  centradas en torno a 6 ppm, las cuales se han asignado a átomos de aluminio en red coordinados al ADEO, o incluso a moléculas de agua<sup>[19,20]</sup>.

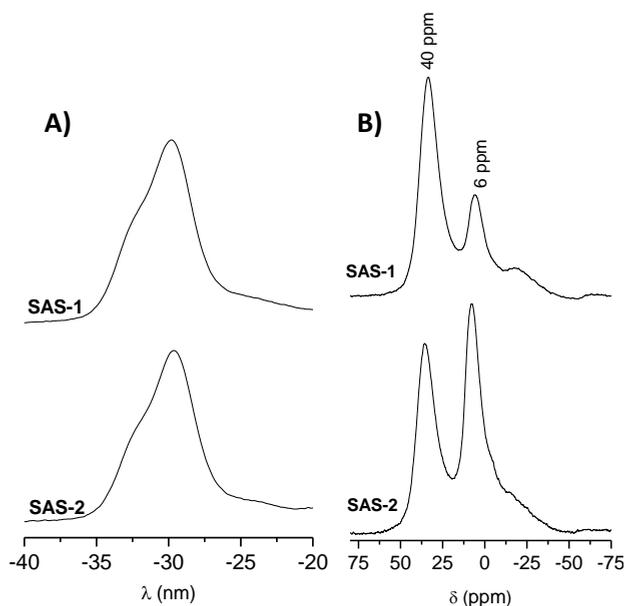


Figura 5.2.9. Espectros de RMN de sólidos de  $^{31}\text{P}$  (A) y de  $^{27}\text{Al}$  (B) de las muestras SAS-1 y SAS-2

Los espectros de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de las muestras SAS-1 y SAS-2 muestran dos bandas centradas a -95 y -110 ppm, correspondientes a átomos de Si aislados [entornos del tipo Si(4Al)] y a áreas enriquecidas en silicio [entornos Si(4Si)], respectivamente (ver **Figura 5.2.10**). Los entornos de Si(4Al) resultan de la sustitución isomórfica en la estructura zeolítica de un átomo de  $\text{P}^{5+}$  por un átomo de  $\text{Si}^{4+}$ . Esta sustitución selectiva genera una carga negativa en la estructura inorgánica, la cual puede ser compensada por un protón después del proceso de calcinación, generando así un sitio ácido de tipo Brönsted. Por otro lado, la sustitución de distintos átomos de  $\text{P}^{5+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  por átomos de  $\text{Si}^{4+}$  da lugar a la formación de “islas de silicio” ó dominios ricos en silicio, que también pueden presentar acidez de tipo Brönsted, pero solamente en los bordes de las islas de Si.

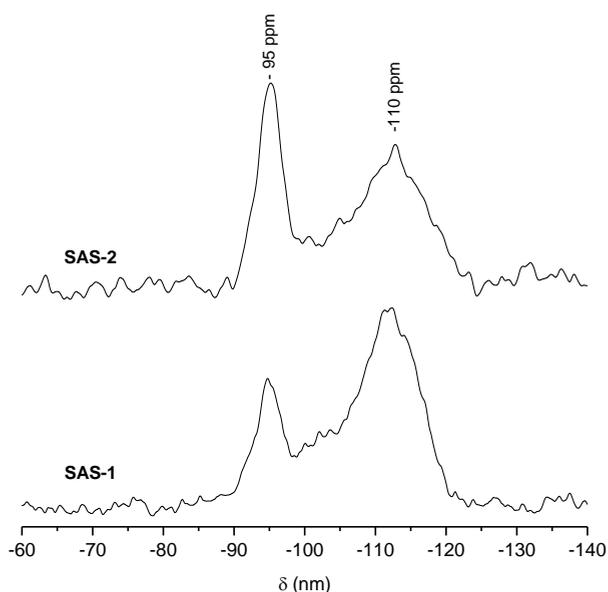


Figura 5.2.10. Espectros de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de las muestras SAS-1 y SAS-2

Como se observa en el espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra SAS-1 (ver **Figura 5.2.10**), la señal asignada a los dominios ricos de Si, es mucho más intensa que la señal que se atribuye al Si aislado, lo que indicaría que la mayor parte de las especies de silicio estarían formando “islas de Si”. Las regiones altamente ricas en silicio presentes en esta muestra, podrían ser la causa principal de que se formen segregados de partículas amorfas ricas en silicio en el material SAS-1, lo que explicaría la mezcla de partículas con distinta morfología observada por SEM (ver **Figura 5.2.8**). Por el contrario, el espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra SAS-2 presenta una menor cantidad de “islas de silicio” comparado con la muestra SAS-1 (ver **Figura 5.2.10**). No obstante, la muestra SAS-2 aún muestra una cantidad importante de silicio

agregado, y por ello, se proponen nuevos experimentos con el fin de mejorar su distribución en la estructura cristalina SAS.

### 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

Si se analizan detenidamente las condiciones de síntesis de las muestras SAS-1 y SAS-2 (ver **Tabla 5.2.1**), se puede observar que la cantidad de silicio introducido en el gel es mucho mayor que el requerido para que tenga lugar una sustitución isomórfica de P por Si ( $P/Al + Si/Al > 1$ ). Esto indica que hay un exceso de especies de Si en el medio de síntesis, y este exceso explicaría la presencia de los dominios ricos en silicio en las muestras SAS-1 y SAS-2. Así pues, con el objetivo de incrementar la cantidad de silicio aislado [Si(4Al)] en la estructura SAS, se propone reducir el contenido de silicio en el gel de síntesis y ajustarlo a ( $P/Al + Si/Al = 1$ ). Para ello, tal y como se muestra en la **Tabla 5.2.3**, se estudian las mismas relaciones de P/Al, de MTPQ/(Al+P) y de H<sub>2</sub>O/(Al+P) que se emplearon para la síntesis de los materiales SAS-1 y SAS-2 (ver **Tabla 5.2.1**), pero reduciendo el contenido de silicio en el gel de síntesis.

**Tabla 5.2.3. Diseño experimental de los zeotipos STA-6 con menor contenido de silicio en el gel de síntesis**

<b>Variables</b>	<b>Valores</b>
MTPQ/(Al+P)	0.5
H <sub>2</sub> O/(Al+P)	10
P/Al [Si/(Al+P)]	0.9, 0.8 [0.05, 0.11, respectivamente]
<b>T = 150°C, 5 días, condiciones estáticas</b>	

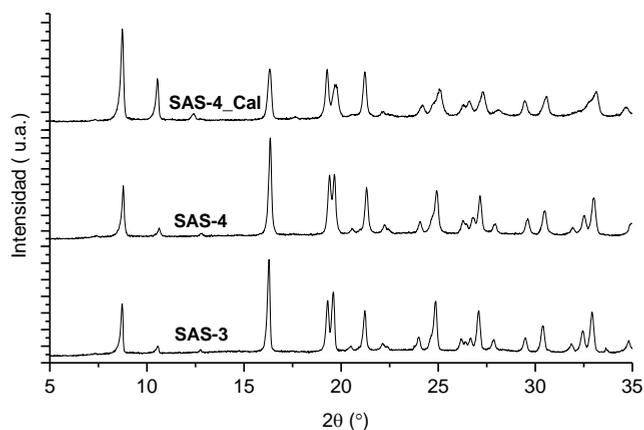
Estas condiciones de síntesis permiten la obtención de dos nuevos materiales con estructura cristalina SAS, SAS-3 y SAS-4 (ver Figura 5.2.11).

	<b>P/Al = 0.9</b>	<b>P/Al = 0.8</b>
	<b>Si/(Al+P) = 0.05</b>	<b>Si/(Al+P) = 0.11</b>
	[Si/Al = 0.1]	[Si/Al = 0.2]
	<b>H<sub>2</sub>O/(Al+P)</b>	<b>H<sub>2</sub>O/(Al+P)</b>
	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>ADEO/(Al+P) = 0.5</b>	<b>SAS-4</b>	<b>SAS-3</b>
	<b>STA-6</b>	

Figura 5.2.11. Diagrama de fases obtenido usando la molécula MTPQ como ADEO y un menor contenido de silicio en el medio de síntesis

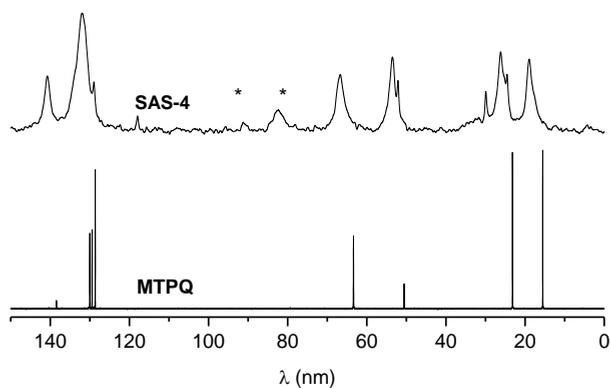
#### 5.2.2.1.- Propiedades físico-químicas de las muestras SAS-3 y SAS-4

En la Figura 5.2.12 se muestra la elevada cristalinidad que presentan los materiales SAS-3 y SAS-4 sin calcinar así como la buena estabilidad hidrotérmica del material SAS-4 tras ser calcinado en presencia de aire a 600°C durante 8 horas.



**Figura 5.2.12.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras SAS-3 y SAS-4 sin calcinar sintetizadas con un menor contenido de silicio en el medio de síntesis y de la muestra SAS-4 calcinada

El espectro de RMN de sólidos de  $^{13}\text{C}$  del material SAS-4 sin calcinar demuestra que la molécula MTPQ permanece intacta después de la síntesis hidrotérmal (ver **Figura 5.2.13**).



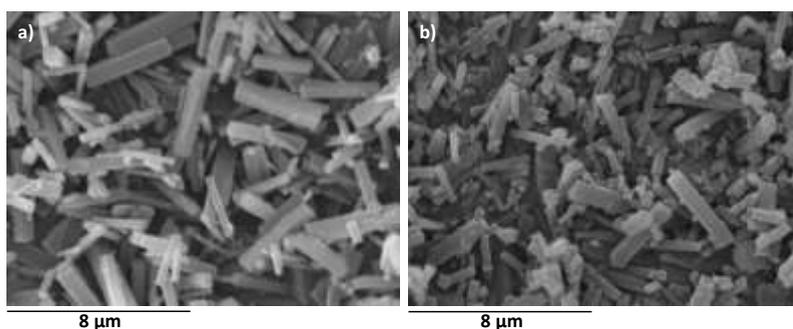
**Figura 5.2.13.** Espectro de RMN de sólidos de  $^{13}\text{C}$  de las muestra sin calcinar SAS-4 y espectro de RMN de líquidos de  $^{13}\text{C}$  de la disolución acuosa de la molécula orgánica MTPQ. Las bandas de rotación se destacan con asteriscos

El análisis elemental de la muestra SAS-4 confirma la estabilidad del ADEO, el cual exhibe una relación de C/N  $\sim 12$ , indicando que aproximadamente el 90 % del ADEO permanece intacto tras el proceso de cristalización (ver **Tabla 5.2.4**).

**Tabla 5.2.4. Análisis elemental del silicoaluminofosfato SAS-4**

Muestra	%peso N	%peso C	C/N) <sub>teor</sub>	C/N) <sub>real</sub>	ADEO/Cav
SAS-4	1.70	17.03	13	11.8	$\sim 1.7$

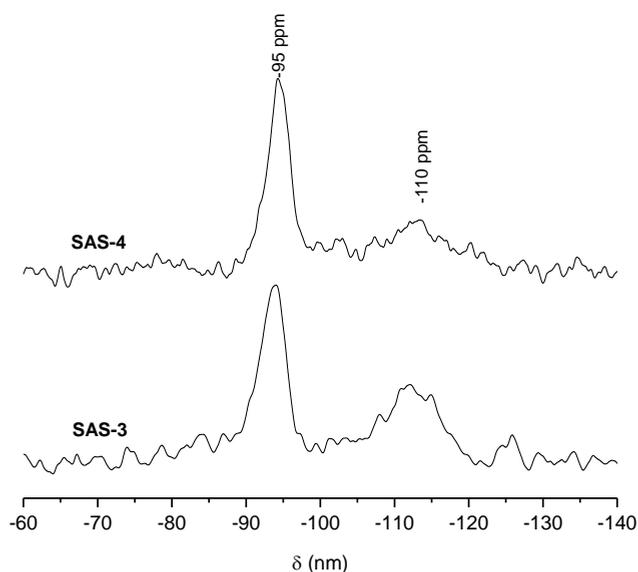
Las imágenes de SEM de las muestras SAS-3 y SAS-4 (ver **Figura 5.2.14**), presentan unos cristales en forma tetragonal ( $\sim 4 \times 1 \times 1 \mu\text{m}$ ).



**Figura 5.2.14. Imágenes de SEM de los materiales SAS-3 (a) y SAS-4 (b)**

Los espectros de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de las muestras SAS-3 y SAS-4 presentan una mayor presencia de especies de silicio aislado (señal a  $-95$  ppm, ver **Figura 5.2.15**). Este resultado indica que la disminución del contenido de Si en el medio de síntesis favorece claramente la distribución de silicio en la pared cristalina de los materiales SAS-3 y SAS-4. De un modo particular, se aprecia que

el silicoaluminofosfato SAS-4 presenta preferentemente una única señal a -95 ppm en el espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  (ver SAS-4 en la **Figura 5.2.15**).



**Figura 5.2.15.** Espectros de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de las muestras SAS-3 y SAS-4

A partir del análisis termogravimétrico de la muestra SAS-4 (ver **Figura 5.2.16**), se pueden calcular las cargas positivas aportadas por las moléculas orgánicas MTPQ ( $\sim 0.10 \text{ MTPQ}/\text{TO}_2$ ). Por otro lado, mediante el análisis químico, se puede determinar la carga negativa que se generaría en la estructura debido a la presencia de especies de silicio aislado ( $\sim 0.07 \text{ Si}/\text{TO}_2$ , ver **Tabla 5.2.5**). Como se observa, éstas son ligeramente inferiores a la carga positiva que aporta la molécula orgánica MTPQ. Este resultado sugeriría que el auto-ensamblaje supramolecular de la molécula MTPQ, no sólo presentaría una extraordinaria capacidad para dirigir la cristalización de zeolitas de poro pequeño con grandes cavidades en su estructura, sino que también permitiría posicionar las especies

de silicio como entornos de silicio aislado cuando se introducen en la cantidad adecuada en el gel de síntesis.

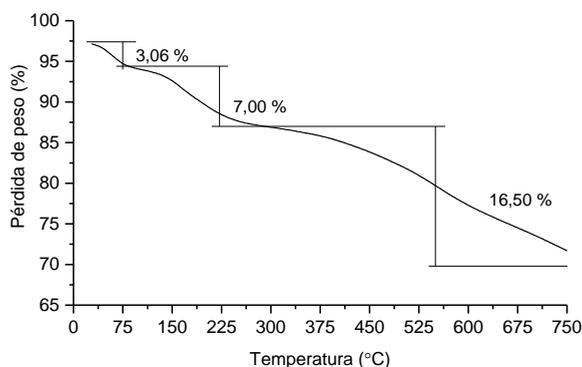


Figura 5.2.16. Análisis termogravimétrico de la muestra SAS-4

Tabla 5.2.5. Análisis químico de las muestras SAS-3 y SAS-4

Muestra	Si <sup>a</sup>	P <sup>a</sup>	Al <sup>a</sup>	Si/TO <sub>2</sub> <sup>b</sup>
SAS-3	0.11	0.35	0.54	0.11
SAS-4	0.07	0.40	0.52	0.07

<sup>a</sup> Fracciones molares normalizadas. <sup>b</sup> T = Si+P+Al.

### 5.2.3.- Conclusiones

Se emplea por primera vez el concepto de auto-ensamblaje supramolecular de moléculas aromáticas en la síntesis de silicoaluminofosfatos con tamaño de poro pequeño y grandes cavidades en su estructura. Esta metodología de síntesis permite obtener el zeotipo STA-6 puro en su forma SAPO.

Los espectros de fluorescencia confirman el auto-ensamblaje supramolecular entre dos moléculas aromáticas MTPQ a través de interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ , dando lugar a la formación de dímeros que actúan como ADEOs voluminosos para llevar a cabo la síntesis del zeotipo STA-6.

Además, este par de moléculas MTPQ auto-ensambladas a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$ , permite controlar la distribución de silicio en la estructura del silicoaluminofosfato STA-6, obteniéndose preferentemente especies de silicio aislado en coordinación Si(4Al).

### **5.3.- Silicoaluminofosfato LTA (SAPO-42)**

La estructura cristalina LTA está formada por grandes cavidades esféricas ( $\sim 1.14$  nm) interconectadas por poros de tamaño pequeño ( $\sim 0.4$  nm)<sup>[21]</sup>. Desde su descubrimiento en 1961<sup>[22]</sup>, el silicoaluminato LTA con bajo contenido en Si (relaciones molares de Si/Al menores de 2), es una de las zeolitas sintéticas más importantes con aplicaciones tales como adsorbente o intercambiador de cationes<sup>[23]</sup>. Sin embargo, su uso en otras aplicaciones industriales, como por ejemplo en catálisis, está limitado debido a la baja acidez, estabilidad hidrotermal e hidrofobicidad que presenta esta zeolita.

Con el fin de mejorar la acidez y estabilidad hidrotermal de la zeolita LTA para su uso en aplicaciones catalíticas, se ha descrito su síntesis con una mayor relación de Si/Al ( $\sim 6$ ) gracias al uso combinado de cationes tetrametilamonio y cationes potasio<sup>[24]</sup>. A pesar del notable aumento del contenido de silicio en la zeolita LTA, este valor no es suficiente para su uso en la mayoría de las aplicaciones catalíticas.

Sin embargo, la síntesis de la zeolita LTA con un alto contenido de silicio, e incluso pura sílice, ha sido descrita utilizando la molécula orgánica aromática 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-piridio[3,2,1-ij] quinolinio (MTPQ) como ADEO, dado que es capaz de formar especies diméricas solubles en el medio de síntesis a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$ <sup>[12]</sup>. Esta especie dimérica muestra una hidrofobicidad adecuada para proporcionar buenas interacciones orgánico-inorgánico en el medio de síntesis, y además, también muestra una forma, tamaño y rigidez adecuadas para adaptarse a las grandes cavidades esféricas de la LTA.

Además de la forma silicoaluminato y pura sílice, el material LTA, también se puede sintetizar bajo otras composiciones químicas, tales como aluminofosfato (AIPO-42)<sup>[25-29]</sup> ó silicoaluminofosfato (SAPO-42)<sup>[30]</sup>. De hecho, la síntesis del SAPO-42 se describió por primera vez en 1984<sup>[30]</sup>. Su preparación requiere del catión orgánico tetraetilamonio y cantidades de Si muy elevadas (15-35 % en peso de Si), favoreciendo la formación de dominios ricos en Si, y como consecuencia, el material SAPO-42 resultante presenta una limitada actividad y estabilidad hidrotérmal<sup>[31]</sup>.

Recientemente, se ha descrito la síntesis del SAPO-42 con bajos contenidos de Si (menor de un 10 % en peso de SiO<sub>2</sub>)<sup>[32,33]</sup>, utilizando por un lado, dietanolamina como ADEO en presencia de aniones fluoruro<sup>[32]</sup>, y por otro lado un triquad como ADEO voluminoso<sup>[33]</sup>. En ambos casos, no se ha estudiado ni la distribución del Si en la estructura ni la acidez de estos materiales. Además, el material SAPO-42 sintetizado utilizando el catión triquad como ADEO, presenta una limitada estabilidad tras el proceso de calcinación<sup>[33]</sup>.

Por tanto, en el presente capítulo, se propone la síntesis del SAPO-42 con un contenido controlado de silicio, alta estabilidad hidrotérmal, y buenas propiedades ácidas para su posible empleo como catalizador en procesos de interés industrial, como la reacción de metanol a olefinas.

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

Tal y como se observa en la **Figura 5.3.1**, las cavidades presentes en los materiales STA-6 y SAPO-42 son muy similares. Así pues, sería lógico pensar que el uso de ADEOs voluminosos formados por el auto-ensamblaje de dos moléculas orgánicas aromáticas, podría ser también una metodología adecuada para sintetizar el SAPO-42 con cantidades controladas y buenas distribuciones de silicio, tal y como se ha descrito en el apartado anterior para el material STA-6. Teniendo en cuenta que la cavidad del SAPO-42 (LTA,  $11.4 \times 11.4 \text{ \AA}$ ) es ligeramente más grande que la cavidad del zeotipo STA-6 (SAS,  $9.6 \times 9.6 \text{ \AA}$ ), se propone el uso de la molécula DDBQ como ADEO (ver **Figura 5.3.2**), ya que es ligeramente más grande que la molécula MTPQ, utilizada como ADEO en la síntesis del zeotipo STA-6 (ver **Figura 5.3.2**).

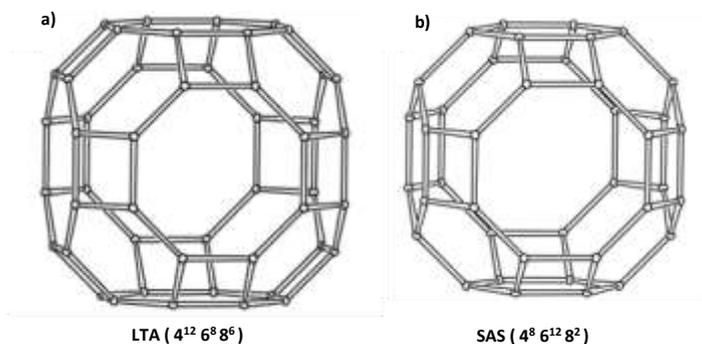
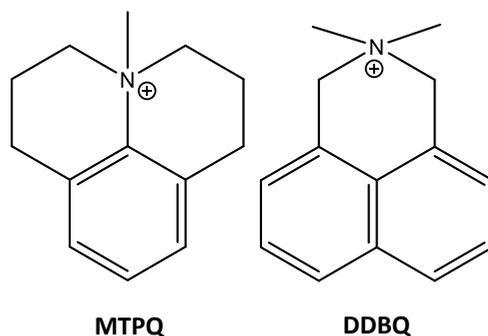


Figura 5.3.1. Cavidades presentes en los zeotipos SAPO-42 (LTA) (a) y STA-6 (SAS) (b)



**Figura 5.3.2. Moléculas orgánicas aromáticas propuestas para la síntesis de zeotipos de poro pequeño con grandes cavidades**

Con el objetivo de sintetizar el zeotipo SAPO-42 se estudian diferentes variables, tales como  $P/Al$ ,  $Si/(Al+P)$  y  $H_2O/(Al+P)$ , con las siguientes relaciones molares [1, 0.9, 0.8], [0, 0.052, 0.11] y [30, 50], respectivamente. La síntesis se lleva a cabo a  $175^\circ C$  durante 5 días en condiciones estáticas. La forma aluminofosfato de la estructura LTA, AlPO-42, se obtiene en unas condiciones de síntesis muy diluidas [ $H_2O/(Al+P) = 50$ , ver **Figura 5.3.3**]. Si se introduce silicio en la mezcla de síntesis en condiciones diluidas se observa la formación de una fase densa cristalina. Sin embargo, la preparación de geles en condiciones de síntesis más concentradas [ $H_2O/(Al+P) = 30$ ], favorece la cristalización del material SAPO-42 como única fase cristalina cuando se fija una relación de  $Si/(Al+P)$  de 0.11 (ver LTA-2 en la **Figura 5.3.3**). Si se disminuye el contenido de Si [ $Si/(Al+P) = 0.052$ ], se obtiene una mezcla de SAPO-42 y un material laminar inestable.

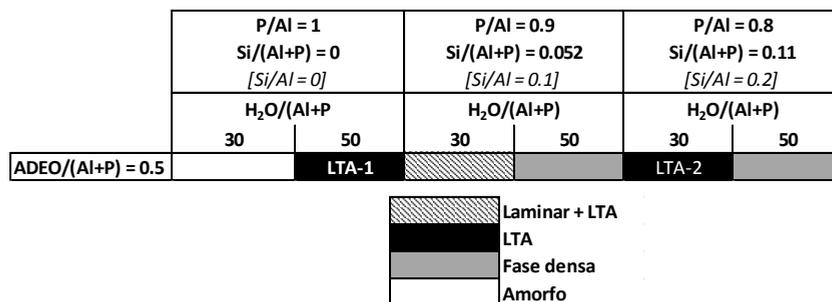


Figura 5.3.3. Diagrama de fases obtenido empleando la molécula orgánica DDBQ como ADEO

5.3.1.1.- *Propiedades físico-químicas del zeotipo SAPO-42 empleando la molécula DDBQ como ADEO en medio OH*

El patrón de difracción de rayos X del material LTA-1 (AlPO-42) revela la presencia de una fase densa como impureza (ver LTA-1 en la **Figura 5.3.4**). Por otro lado, el patrón de difracción de rayos X del material LTA-2 muestra la ausencia de impurezas cristalinas, pero se observa la presencia de material amorfo (ver LTA-2 en la **Figura 5.3.4**).

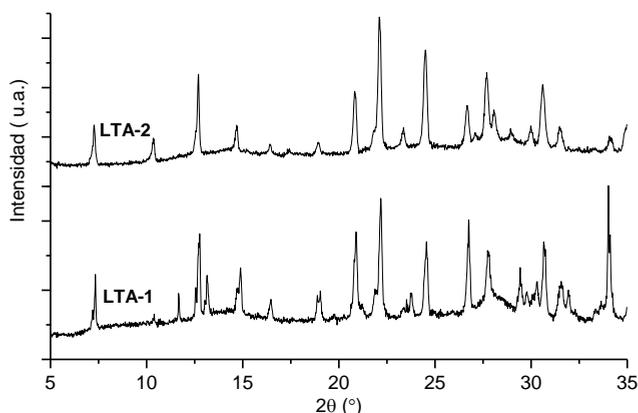


Figura 5.3.4. Patrones de difracción de rayos X de las muestras LTA-1 y LTA-2 sin calcinar

El estudio de la muestra LTA-2 mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) confirma la existencia de fase amorfa, observándose la presencia de pequeños agregados con morfologías irregulares característicos de materiales amorfos (ver **Figura 5.3.5**).

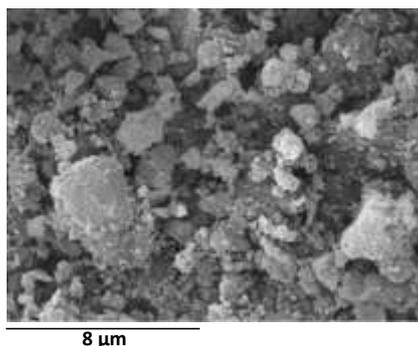


Figura 5.3.5. Imagen de SEM del material LTA-2 (SAPO-42)

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

Con el fin de optimizar la cristalización del material SAPO-42, se introduce una pequeña cantidad de cristales del material LTA como siembra (~ 5 % en peso). Se estudian diferentes variables, tales como la relación de silicio [ $\text{Si}/(\text{Al}+\text{P}) = 0.081$  y  $0.11$ ] o la concentración del gel [ $\text{H}_2\text{O}/(\text{Al}+\text{P}) = 30$  y  $50$ ]. Tal y como se observa en la **Figura 5.3.6**, la cristalización del SAPO-42 (ver LTA-3 y LTA-4) se ve favorecida en los geles de síntesis más concentrados [ $\text{H}_2\text{O}/(\text{Al}+\text{P})=30$ ].

	$P/Al = 0.85$ $Si/(Al+P) = 0.081$ $[Si/Al = 0.15]$		$P/Al = 0.8$ $Si/(Al+P) = 0.11$ $[Si/Al = 0.2]$	
	$H_2O/(Al+P)$ 30                  50		$H_2O/(Al+P)$ 30                  50	
$ADEO/(Al+P) = 0.5$	LTA-4	No estudiado	LTA-3	

	LTA
	Fase densa

Figura 5.3.6. Diagrama de fases obtenido empleando la molécula DDBQ como ADEO e introduciendo un 5 % en peso de siembra

5.3.2.1.- *Propiedades físico-químicas de los materiales LTA-3 y LTA-4*

Los patrones de difracción de rayos X de ambos materiales muestran una elevada cristalinidad y la ausencia de impurezas (ver **Figura 5.3.7**). Además, se observa que la estructura cristalina del material LTA-4 permanece estable después de ser calcinado en presencia de aire a 580°C. Este hecho es relevante, ya que el SAPO-42 descrito recientemente por Davis y col.<sup>[33]</sup> utilizando un triquad como ADEO, no era estable tras los tratamientos de calcinación.

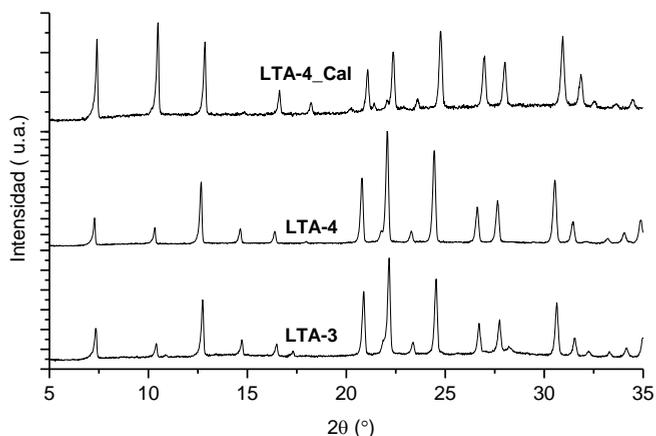


Figura 5.3.7. Patrones de difracción de rayos X de las muestras LTA-3 y LTA-4 sin calcinar y de la muestra LTA-4 calcinada

Ambos materiales presentan tamaños de cristal similares de  $\sim 1 \mu\text{m}$  con morfología romboédrica irregular (ver Figura 5.3.8).

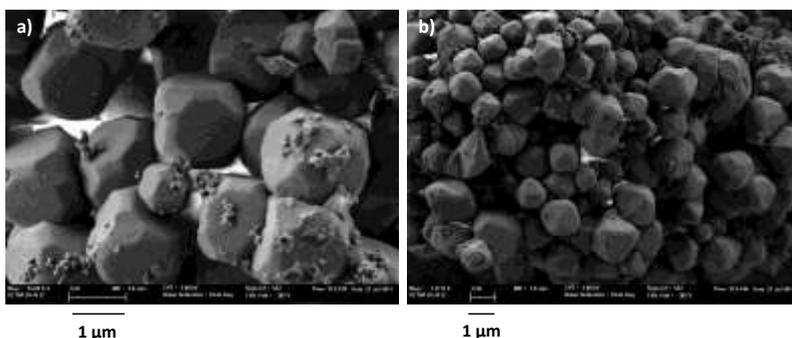


Figura 5.3.8. Imágenes de SEM de las muestras LTA-3 (a) y LTA-4 (b)

El análisis químico de las muestras LTA-3 y LTA-4 revela un contenido de silicio similar [ $\text{Si}/(\text{Al}+\text{P}) \sim 0.1$ ] (ver **Tabla 5.3.1**). Sin embargo, se observa una diferencia significativa en el contenido de aluminio en ambos materiales (ver

**Tabla 5.3.1).** Teóricamente, los silicoaluminofosfatos deberían mostrar fracciones molares de Al cercanas a 0.5, debido a la sustitución isomórfica preferencial de un átomo de P por uno de Si. Así pues, la elevada fracción molar de Al que se observa en el material LTA-3 ( $\sim 0.66$ ) podría deberse a la presencia de especies de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  octaédrico que no se han incorporado en posiciones de red durante el proceso de síntesis. Además, la gran cantidad de especies de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  octaédrico en posición extra-red, también podría explicar el menor volumen de microporo de la muestra LTA-3 ( $\sim 0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ver **Tabla 5.3.2**). De hecho, el material LTA-4 que presenta una fracción molar de Al  $\sim 0.5$ , muestra un volumen de microporo mayor ( $\sim 0.27 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ver **Tabla 5.3.2**), el cual es comparable a los valores descritos para el polimorfo pura sílice de la LTA<sup>[12]</sup>.

**Tabla 5.3.1. Análisis químico y elemental de las muestras LTA-3 y LTA-4**

Muestra	Si <sup>a</sup>	P <sup>a</sup>	Al <sup>a</sup>	Si/(Al+P)	%peso N	%peso C	C/N) <sub>real</sub>	ADEO/Cav
LTA-3	0.11	0.23	0.66	0.12	---	---	---	---
LTA-4	0.10	0.36	0.54	0.10	1.61	17.34	12.5	2.1

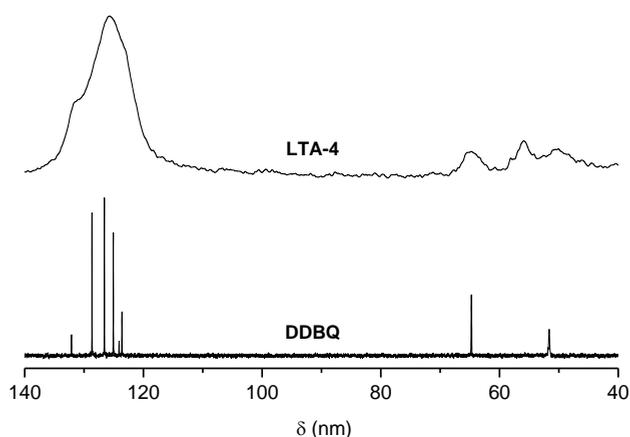
<sup>a</sup> Fracción molar normalizada (Si+Al+P = 1)

**Tabla 5.3.2. Propiedades texturales de los materiales LTA-3 y LTA-4**

Muestra	Área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Área microporo ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen microporo ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
LTA-3	384	245	0.12
LTA-4	575	558	0.27

La cantidad de materia orgánica que queda ocluida en el interior de la estructura cristalina LTA-4 tras el proceso de cristalización, se determina por análisis termogravimétrico. La pérdida de peso total entre 200 y 750°C, que se asigna a la fracción de orgánico ocluido, es de 21.6%.

El análisis elemental del material LTA-4 sin calcinar revela una relación de C/N de 12.5 (ver **Tabla 5.3.1**). Teniendo en cuenta que el valor teórico de la relación de C/N para la molécula DDBQ es de 14, más del 90% de las moléculas aromáticas ocluidas en el interior de la estructura microporosa permanecen estables tras el proceso de cristalización. Además, la estabilidad de las moléculas aromáticas también se estudia por espectroscopía de RMN de  $^{13}\text{C}$ . El espectro de RMN de sólidos de  $^{13}\text{C}$  del material LTA-4 sin calcinar presenta desplazamientos químicos similares a los del espectro de RMN de líquidos de  $^{13}\text{C}$  de la molécula DDBQ (ver **Figura 5.3.9**), confirmando la estabilidad de las moléculas aromáticas ocluidas en el sólido cristalino LTA-4 tras el proceso de cristalización.



**Figura 5.3.9.** Espectros de RMN de sólidos de  $^{13}\text{C}$  del material LTA-4 sin calcinar (arriba) y de RMN de líquidos de  $^{13}\text{C}$  de la molécula DDBQ (abajo)

El número de moléculas DDBQ por cavidad LTA en el material LTA-4 sin calcinar se puede calcular a partir del análisis termogravimétrico y de la información estructural de la LTA (cada celda unidad tiene una cavidad y está compuesta por 24 átomos T). Con esta información, se calcula que para el material LTA-4 hay aproximadamente 2 moléculas de DDBQ por cavidad (ver **Tabla 5.3.1**). Este resultado indicaría que las moléculas aromáticas DDBQ podrían actuar como ADEOs formando dímeros durante el proceso de cristalización del material SAPO-42.

El estado de agregación de las moléculas aromáticas DDBQ se estudia por espectroscopia de fluorescencia. En este sentido, si existen interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos de las moléculas aromáticas, debería apreciarse un desplazamiento de la banda de emisión en el espectro de fluorescencia hacia longitudes de onda más elevadas. El estudio de fluorescencia se realiza a una longitud de onda de excitación de 284 nm, ya que el espectro UV-Vis de la molécula en disolución acuosa muestra su máximo a esta longitud de onda (ver **Figura 5.3.10**).

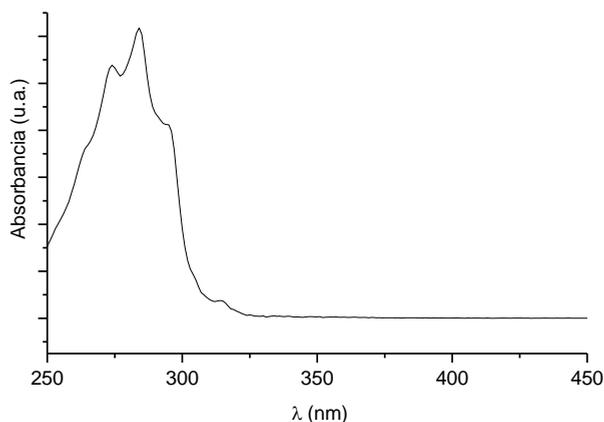
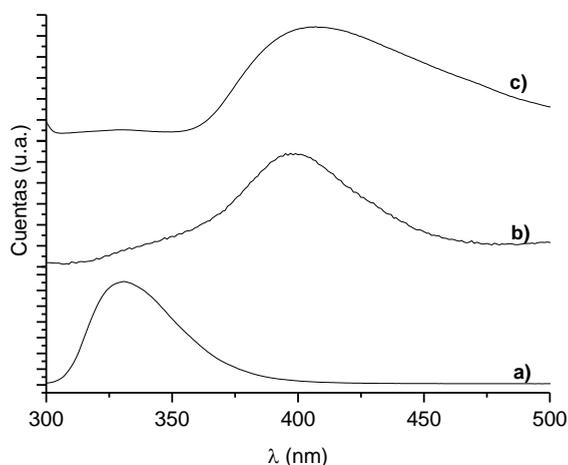


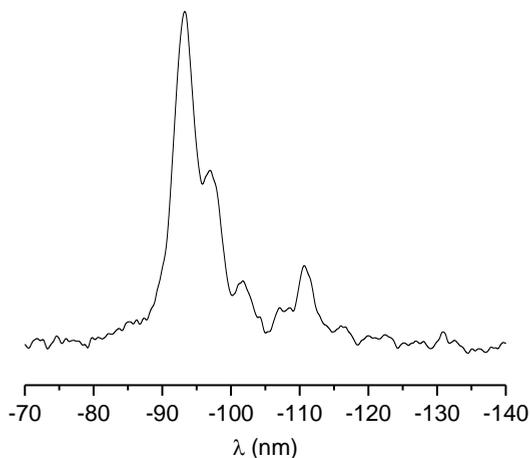
Figura 5.3.10. Espectro de UV-Vis de la molécula aromática DDBQ en disolución acuosa

Se preparan dos disoluciones acuosas de la molécula DDBQ con diferentes concentraciones ( $1 \cdot 10^{-4}$  y 1 M) como patrones para el estudio de fluorescencia. La disolución acuosa de la molécula DDBQ diluida ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) estará formada principalmente por especies monoméricas, mientras que la disolución acuosa concentrada (1 M) estará formada por especies diméricas. Es importante indicar que la disolución concentrada de DDBQ (1 M), presenta una concentración comparable de moléculas DDBQ a la del gel de síntesis (ver **Figura 5.3.3**). El espectro de fluorescencia de la disolución diluida muestra una única señal centrada en 325 nm, y la disolución acuosa concentrada de la molécula DDBQ exhibe una banda ancha entre 400 y 440 nm (ver **Figura 5.3.11 a y b**). El material LTA-4 sin calcinar presenta una amplia banda entre 400 y 450 nm en su espectro de fluorescencia (ver **Figura 5.3.11 c**), similar a la banda del espectro de fluorescencia de la disolución acuosa concentrada (ver **Figura 5.3.11 b**). Por tanto, se podría afirmar que las moléculas aromáticas DDBQ estarían formando dímeros auto-ensamblados a través de interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ , y estos agregados supramoleculares actuarían como ADEOs voluminosos.



**Figura 5.3.11. Espectros de fluorescencia ( $\lambda_{\text{ex}} = 284$  nm) de una disolución acuosa diluida de DDBQ ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) (a), disolución acuosa concentrada (1 M) (b) y del material LTA-4 sin calcinar (c)**

También se estudia la coordinación de las especies de Si en el material LTA-4 a través de espectroscopía de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$ . Como se observa en la **Figura 5.3.12**, el espectro de RMN muestra varias señales, una señal intensa a -93 ppm, que se asigna a especies de Si(4Al) o átomos de Si aislados<sup>[34]</sup>, otra señal a -97 ppm, que se asigna a especies Si(1Si3Al), y finalmente, una señal menos intensa centrada en torno a -110 ppm, la cual se asigna a la presencia de islas de silicio<sup>[34]</sup>.



**Figura 5.3.12.** Espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra LTA-4

La presencia mayoritaria de especies de Si aislado debe proporcionar acidez Brønsted al material LTA-4. Así pues, con el fin de evaluar la fortaleza de los centros ácidos de la muestra LTA-4 calcinada, este material se caracteriza por desorción de amoníaco por temperatura programada ( $\text{NH}_3$ -TPD). El perfil correspondiente de  $\text{NH}_3$ -TPD del material LTA-4 se representa en la **Figura 5.3.13**, donde se observan dos picos de desorción bien definidos. El primer pico de desorción se encuentra a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , el cual corresponde a centros ácidos débiles, atribuidos principalmente a grupos hidroxilo o P-OH<sup>[35]</sup>. El segundo pico de desorción se encuentra centrado en torno a  $330^\circ\text{C}$ , y se asigna a centros ácidos fuertes, correspondientes a los protones asociados a las especies de Si aislado en la estructura zeolítica<sup>[35]</sup>. Tal y como se observa en la **Figura 5.3.13**, la cantidad de centros ácidos fuertes es mucho mayor que la de centros ácidos débiles, debido a la mayor presencia de especies de Si aislado en el material LTA-4 (ver **Figura 5.3.12**). Las áreas que se encuentran centradas bajo los máximos de temperatura de desorción, permitirían la cuantificación de los

centros ácidos. De esta manera, se obtienen 1.43 y 0.27 mmol NH<sub>3</sub>/g para los centros ácidos fuertes y débiles, respectivamente (ver **Tabla 5.3.3**).

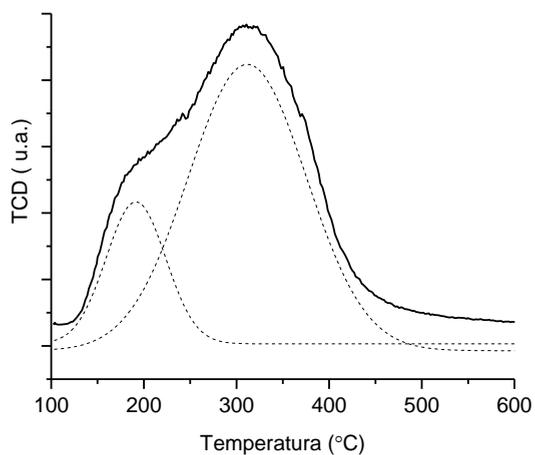


Figura 5.3.13. Perfil de NH<sub>3</sub>-TPD de la muestra LTA-4 calcinada

Tabla 5.3.3. Cuantificación de los centros ácidos de la muestra LTA-4 a partir de la deconvolución del perfil de NH<sub>3</sub>-TPD

Muestra	Acidez (mmol NH <sub>3</sub> /g)		
	Débil	Medio	Fuerte
LTA-4	0.27	0	1.43

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

Además del efecto director del ADEO voluminoso en la estabilización de las cavidades grandes presentes en la estructura LTA, la introducción de aniones fluoruro en el medio de síntesis como agente director de estructura inorgánico, también puede favorecer los procesos de nucleación y cristalización implicados en la síntesis de la estructura LTA. El efecto de los aniones fluoruro en la estabilización de algunas cajas pequeñas presentes en las zeolitas, como por ejemplo los dobles anillos de 4 (DA4), es ampliamente conocido<sup>[36]</sup>. Debido a que la estructura LTA presenta DA4, la presencia del anión fluoruro podría favorecer la cristalización del SAPO-42. De hecho, la síntesis del polimorfo pura sílice de la LTA (ITQ-29) fue posible gracias a la combinación de un ADEO voluminoso (MTPQ) para estabilizar las cavidades grandes, y de los aniones fluoruro para estabilizar los DA4<sup>[12]</sup>. No obstante, la presencia de los aniones fluoruro en el medio de síntesis, influiría no sólo en la cristalización del SAPO-42 por la estabilización de los DA4, sino también en la distribución de carga de la estructura cristalina, debido a la ubicación preferente de los aniones fluoruro en el interior de los DA4.

Con el fin de sintetizar el zeotipo SAPO-42 en medio fluoruro, se selecciona como ADEO la molécula orgánica DDBQ, ya que hemos visto en el apartado anterior que es un ADEO eficaz para la síntesis del SAPO-42. Las condiciones de síntesis estudiadas son similares a las utilizadas para el material LTA-4:  $[P/Al = 0.8, Si/(Al+P) = 0.11, DDBQ/(Al+P) = 0.5, HF/(Al+P) = 0.5, H_2O/(Al+P) = 10]$  a 175°C, durante 5 días. Desafortunadamente, en estas

condiciones de síntesis, sólo se observa la formación de un material laminar inestable.

Como alternativa, se propone el uso de la molécula aromática MTPQ, que se empleó como ADEO para sintetizar la zeolita ITQ-29 (estructura LTA pura sílice)<sup>[12]</sup>, para llevar a cabo la síntesis del zeotipo SAPO-42 en presencia de aniones fluoruro. En el capítulo anterior, se ha mostrado que el uso de la molécula MTPQ como ADEO para la síntesis de materiales silicoaluminofosfatos sin presencia de aniones fluoruro en el medio de síntesis, favorece la cristalización del zeotipo STA-6<sup>[37]</sup>. Sin embargo, el material STA-6 no presenta DA4 en su estructura cristalina, y por tanto, se podría esperar que la introducción de aniones fluoruro en el gel de síntesis favoreciera la cristalización de otros zeotipos de poro pequeño con grandes cavidades y DA4 en su estructura, como por ejemplo el material SAPO-42.

Así pues, se selecciona la molécula orgánica MTPQ como ADEO en presencia de aniones fluoruro y las siguientes condiciones de síntesis: [ $P/Al = 0.9$ ,  $Si/(Al+P) = 0.05$ ,  $MTPQ/(Al+P) = 0.5$ ,  $HF/(Al+P) = 0.5$ ,  $H_2O/(Al+P) = 10$ ] a 175°C, durante 5 días. El patrón de difracción de rayos X del sólido obtenido presenta el patrón característico del material SAPO-42 (ver LTA-5 en la **Figura 5.3.14**). La estructura cristalina de la muestra LTA-5 permanece intacta tras ser calcinada en aire a 580°C (ver **Figura 5.3.14**).

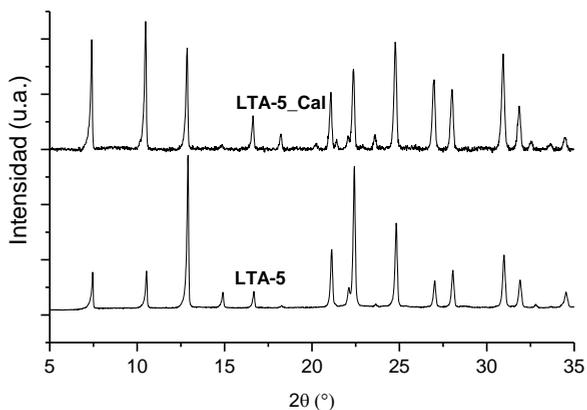


Figura 5.3.14. Patrones de difracción de rayos X de las muestras LTA-5 sin calcinar y calcinada

5.3.3.1.- *Propiedades físico-químicas de la muestra LTA-5 sintetizada en medio fluoruro*

El tamaño promedio de los cristales de la muestra LTA-5 es de  $\sim 4 \mu\text{m}$  (ver **Figura 5.3.15**), el cual es mayor que los tamaños de cristal descritos anteriormente para los materiales sintetizados en ausencia de aniones fluoruro (ver LTA-3 y LTA-4 en la **Figura 5.3.8**).

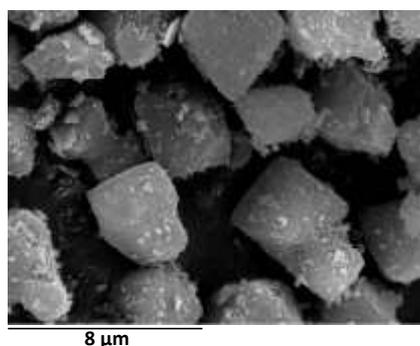


Figura 5.3.15. Imagen de SEM de la muestra LTA-5 sintetizada en medio fluoruro empleando la molécula MTPQ como ADEO

El análisis elemental de la muestra LTA-5 sin calcinar presenta una relación molar de C/N de 12.6 (ver **Tabla 5.3.4**), que es muy similar a la que exhibe la molécula MTPQ (C/N = 13). Este resultado confirma que más del 95% de las moléculas orgánicas MTPQ permanecen intactas en el interior del material SAPO-42 tras el proceso de cristalización. La pérdida de peso total determinada por análisis termogravimétrico es de ~25%. A partir del análisis termogravimétrico y de la información estructural del material SAPO-42, se puede determinar el número de moléculas orgánicas de MTPQ presentes por cavidad (~2 MTPQ/cavidad, ver **Tabla 5.3.4**). Por tanto, se podría afirmar que las moléculas aromáticas MTPQ se encuentran formando dímeros, actuando como ADEOs voluminosos.

**Tabla 5.3.4. Análisis químico y elemental de la muestra LTA-5 sintetizada en medio fluoruro usando la molécula orgánica MTPQ como ADEO**

Muestra	Si <sup>a</sup>	P <sup>a</sup>	Al <sup>a</sup>	Si/(Al+P)	%peso N	%peso C	C/N <sub>real</sub>	ADEO/Cav
LTA-5	0.04	0.46	0.50	0.05	1.51	16.39	12.6	2.2

<sup>a</sup> Fracción molar normalizada (Si + Al + P =1).

Para comprobar si las moléculas orgánicas se encuentran formando dímeros mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$  de los anillos aromáticos, se realiza un estudio por fluorescencia. Para ello, se preparan dos disoluciones acuosas de MTPQ ( $1 \cdot 10^{-4}$  y 1 M) como patrones. Es importante indicar que el estudio por fluorescencia se realiza a una longitud de onda de excitación de 265 nm, ya que a dicha longitud de onda se encuentra el máximo de absorbancia para la molécula MTPQ (ver **Figura 5.3.16**).

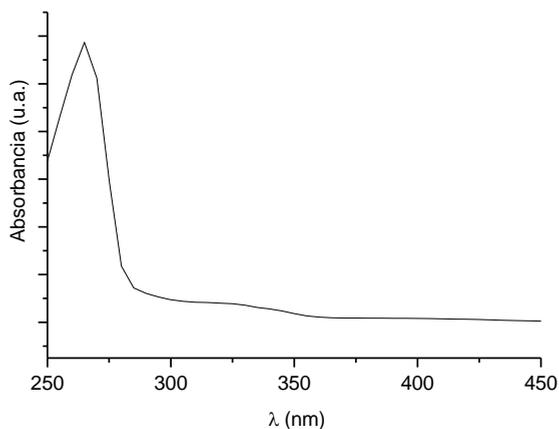


Figura 5.3.16. Espectro de UV-Vis de la molécula aromática MTPQ en disolución acuosa

Como se puede observar en la **Figura 5.3.17**, el material LTA-5 sin calcinar muestra una amplia banda en el espectro de fluorescencia entre 400-440 nm, lo que indica la presencia de dímeros de MTPQ auto-ensamblados a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  de los anillos aromáticos. Por tanto, los estudios de fluorescencia y análisis elemental confirman la presencia de moléculas MTPQ auto-ensambladas que actúan como ADEOs voluminosos.

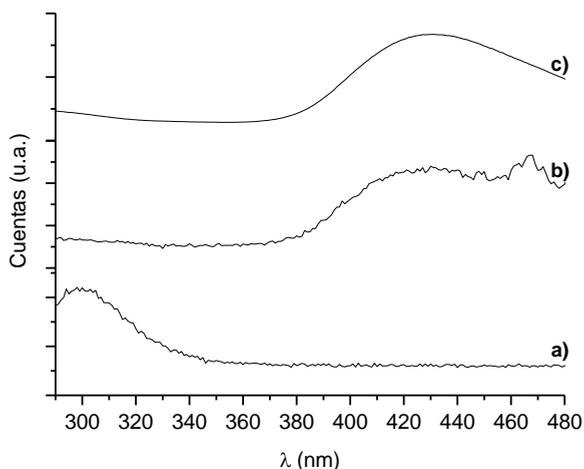


Figura 5.3.17. Espectros de fluorescencia ( $\lambda_{exc}= 265 \text{ nm}$ ) de una disolución acuosa diluida de MTPQ ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) (a), disolución acuosa concentrada de MTPQ ( $1 \text{ M}$ ) (b) y del material LTA-5 sin calcinar (c)

La caracterización por adsorción de  $\text{N}_2$  de la muestra LTA-5 calcinada, presenta un volumen de microporo de  $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$  y un área de microporo de  $614 \text{ m}^2/\text{g}$ , ver **Tabla 5.3.5**), lo que revela la naturaleza microporosa del material SAPO-42 y su elevada estabilidad frente a los procesos de calcinación.

Tabla 5.3.5. Propiedades texturales del material LTA-5

Muestra	Área	Área	Volumen	Acidez ( $\text{mmol NH}_3/\text{g}$ )		
	BET	microporo	microporo	Débil	Medio	Fuerte
	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )			
LTA-5	618	614	0.30	0.17	---	---

El espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  del material LTA-5 exhibe una única señal a  $-111 \text{ ppm}$ , que es característica de los dominios ricos en silicio presente en los SAPOs (ver **Figura 5.3.18**).

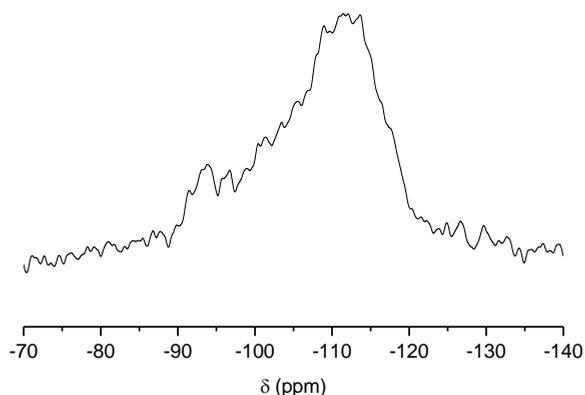


Figura 5.3.18. Espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra LTA-5 sin calcinar

Este resultado sugiere que en estas condiciones de síntesis, los dímeros de MTPQ que actúan como ADEOs no son capaces de posicionar preferentemente los átomos de silicio en la estructura del material LTA-5 como especies de Si aislado. Por tanto, la estabilización de las cargas positivas introducidas por la molécula MTPQ ocluidas en la cavidad del SAPO-42, debe obtenerse por la presencia de otras especies aniónicas, o por la formación de defectos estructurales. Dado que se ha descrito ampliamente en la literatura que los aniones fluoruro pueden posicionarse en el interior de los DA4, el material LTA-5 se estudia por espectroscopía de RMN de sólidos de  $^{19}\text{F}$  para comprobar si los aniones fluoruro se encuentran ocluidos en el interior de la estructura zeolítica. El espectro de RMN de sólidos de  $^{19}\text{F}$  muestra la presencia preferente de una señal a -95 ppm (ver **Figura 5.3.19**), la cual se ha asignado a aniones  $\text{F}^-$  ocluidos en el interior de los DA4<sup>[25]</sup>. La cuantificación de dicha señal revela un 1.6 % en peso de F, indicando que la carga negativa introducida por celda unidad por los aniones  $\text{F}^-$  es  $\sim 2$  (es importante indicar que cada celda unidad de la estructura LTA presenta tres DA4). Por tanto, las dos cargas positivas

proporcionadas por las moléculas MTPQ en cada celda unidad, son estabilizadas por dos cargas negativas introducidas por los aniones  $F^-$ . Esta alta interacción entre las moléculas MTPQ y los aniones  $F^-$ , evita la formación preferente de entornos de especies de silicio aislado.

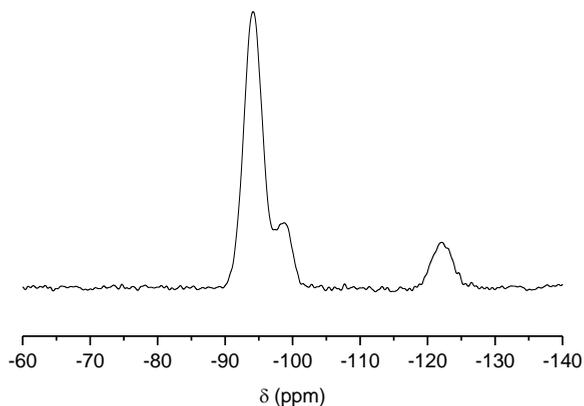


Figura 5.3.19. Espectro de RMN de sólidos de  $^{19}F$  de la muestra LTA-5 sin calcinar

#### 5.3.4.- Síntesis del zeotipo SAPO-42 con un menor contenido de aniones $F^-$ en el gel de síntesis

En vista de estos resultados, se propone sintetizar el material SAPO-42 con la cantidad necesaria de aniones  $F^-$  para estabilizar solamente un DA4 por celda unidad. Si se supone que hay dos cargas positivas por celda unidad, las cuales provienen de las moléculas MTPQ, una de estas cargas positivas se equilibraría con la carga negativa que aportaría un anión  $F^-$  ocluido en los DA4, y la otra carga positiva debería ser capaz de posicionar al menos un átomo de Si en forma aislada en la celda unidad del SAPO-42. Para ello, se estudia la síntesis del SAPO-42 en las mismas condiciones de síntesis que el material LTA-5 [ $P/Al = 0.9$ ,

$Si/(Al+P) = 0.05$ ,  $MTPQ/(Al+P) = 0.5$ ,  $H_2O/(Al+P) = 10$ ], pero con una relación molar de HF menor [ $HF/(Al+P) = 0.05$ ]. Esta relación de fluoruro correspondería a la introducción de un anión F<sup>-</sup> por celda unidad (hay que tener en cuenta que la estructura LTA está compuesta por 24 átomos T por celda unidad).

#### 5.3.4.1.- Propiedades físico-químicas del zeotipo SAPO-42 con un menor contenido de aniones F en el gel de síntesis

El patrón de difracción de rayos X del material resultante muestra la formación del zeotipo SAPO-42 (ver LTA-6 en la **Figura 5.3.20**). De manera interesante, la naturaleza cristalina de esta muestra se mantiene intacta tras ser calcinada en aire a 580°C (ver LTA-6\_Cal en la **Figura 5.3.20**).

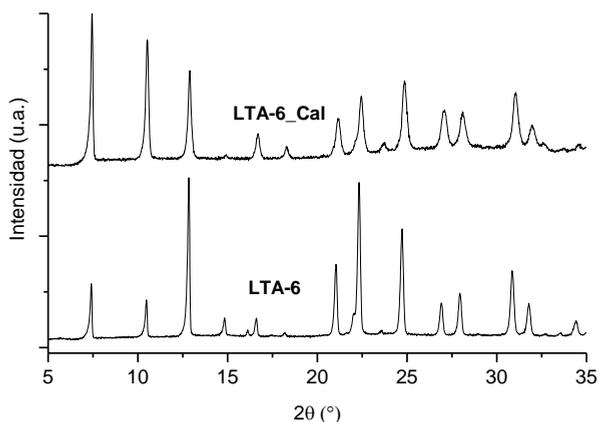
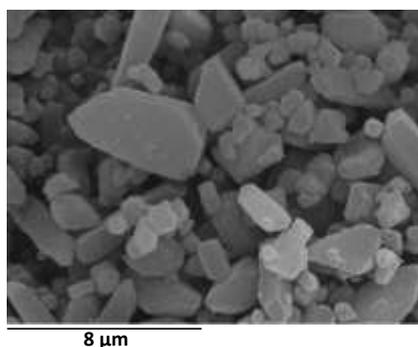


Figura 5.3.20. Patrón de difracción de rayos X de la muestra LTA-6 sin calcinar y calcinada

El tamaño de cristal de la muestra LTA-6 se estudia por microscopía de barrido (SEM), observándose la presencia de cristales de distinto tamaño (entre 2-5  $\mu\text{m}$ ) (ver **Figura 5.3.21**). Con el fin de evaluar la homogeneidad de la composición química de la muestra, se caracterizan distintos cristales por EDX, obteniéndose en todas las medidas una composición química similar a la obtenida por análisis químico (ver **Tabla 5.3.6**). Por tanto, se podría concluir que la distribución química es homogénea a lo largo de la muestra.



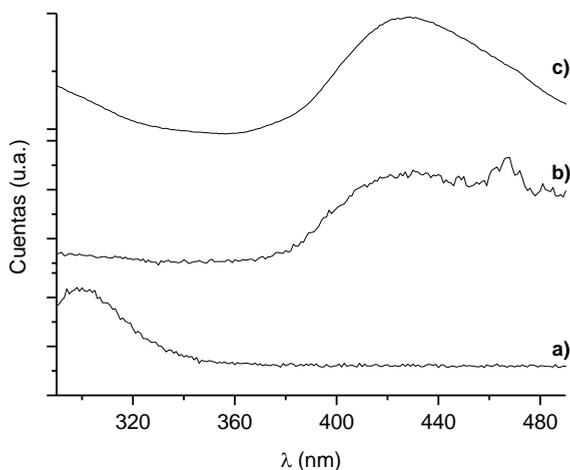
**Figura 5.3.21.** Imagen de SEM de la muestra LTA-6

**Tabla 5.3.6.** Análisis químico y elemental de la muestra LTA-6

Muestra	Si <sup>a</sup>	P <sup>a</sup>	Al <sup>a</sup>	Si/(Al+P)	%peso N	%peso C	C/N) <sub>real</sub>	ADEO/Cav
LTA-6	0.05	0.43	0.52	0.05	1.65	16.87	11.9	2.3

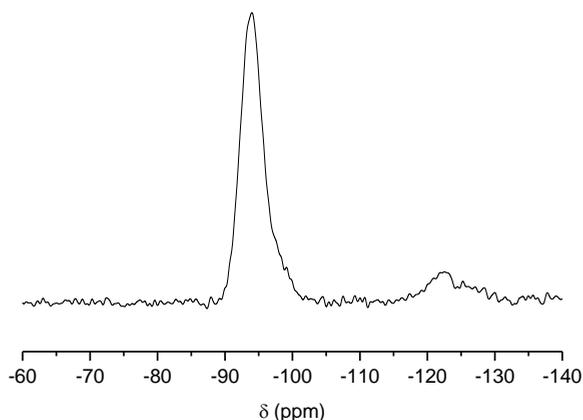
<sup>a</sup> Fracción molar normalizada (Si+Al+P =1).

El espectro de fluorescencia de la muestra LTA-6 sin calcinar exhibe una banda ancha entre 400-440 nm, que tal y como se ha descrito anteriormente, indica la presencia de dímeros de MTPQ auto-ensamblados mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$  de los anillos aromáticos (ver **Figura 5.3.22**).



**Figura 5.3.22.** Espectros de fluorescencia ( $\lambda_{exc} = 265 \text{ nm}$ ) de la disolución acuosa diluida de MTPQ ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) (a), disolución acuosa concentrada de MTPQ ( $1 \text{ M}$ ) (b), y del material LTA-6 sin calcinar (c)

También se estudia por espectroscopia de RMN de sólidos de  $^{19}\text{F}$  la presencia de aniones  $\text{F}^-$  en la muestra LTA-6. El espectro de RMN de sólidos de  $^{19}\text{F}$  de la muestra LTA-6 exhibe preferencialmente una señal centrada en torno a  $-95 \text{ ppm}$  (ver **Figura 5.3.23**), lo que indicaría que los aniones fluoruro presentes en la muestra LTA-6 se encuentran en el interior de los DA4. La cuantificación de los aniones fluoruro revela un contenido de  $\sim 0.8 \%$  en peso de  $\text{F}^-$ , indicando que los aniones  $\text{F}^-$  sólo ocupan un DA4 por celda unidad. Por tanto, teniendo en cuenta que hay dos cargas positivas proporcionadas por el par de moléculas MTPQ por celda unidad (ver **Tabla 5.3.6**) y que sólo hay un  $\text{F}^-$  por celda unidad, debería existir una carga positiva remanente que podría posicionar selectivamente al menos un átomo de silicio por celda unidad en forma aislada.



**Figura 5.3.23.** Espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra LTA-6 sin calcinar

La muestra LTA-6 se estudia por espectroscopia de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  para comprobar la coordinación de las especies de silicio. En el espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de esta muestra se observa la presencia preferente de una señal a -93 ppm, lo que indicaría que las especies de silicio se encuentran mayoritariamente como especies de silicio aislado (ver **Figura 5.3.24**). Además, el análisis químico de la muestra indica que la relación molar Si/ $\text{TO}_2$  es de 0.05, lo que corresponde a  $\sim 1.2$  átomos de Si por celda unidad (hay que tener en cuenta que hay 24 átomos T por celda unidad), que sería la cantidad necesaria de especies de silicio aislado para estabilizar la carga positiva aportada por las moléculas MTPQ que no es compensada por los aniones fluoruro.

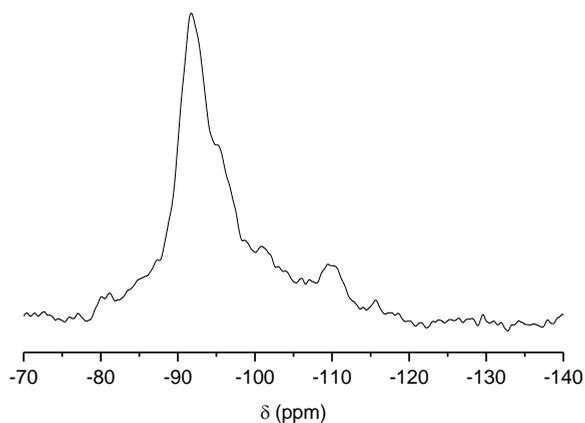


Figura 5.3.24. Espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra LTA-6 sin calcinar

La caracterización por adsorción de  $\text{N}_2$  de la muestra LTA-6 calcinada indica unos valores de  $609 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $589 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $0.29 \text{ cm}^3/\text{g}$  para el área superficial BET, área de microporo y volumen de microporo, respectivamente.

Finalmente, las propiedades ácidas del material LTA-6 se evalúan por desorción de  $\text{NH}_3$  a temperatura programada. Como se observa en la **Figura 5.3.25**, la muestra LTA-6 presenta tres picos de desorción de  $\text{NH}_3$  superpuestos centrados en torno a  $200^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  y  $340^\circ\text{C}$ , lo que indica la presencia de centros ácidos débiles, medios y fuertes, respectivamente. La concentración de cada centro ácido ( $\text{mmol NH}_3/\text{g}$ ) se puede estimar mediante la integración del área deconvolucionada bajo los picos de desorción de amoníaco correspondientes (ver **Figura 5.3.25** y **Tabla 5.3.7**).

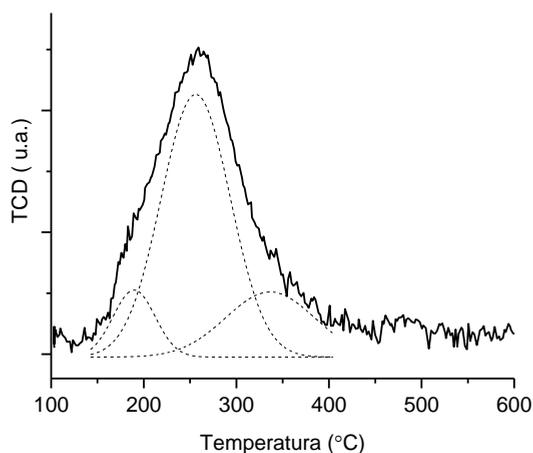


Figura 5.3.25. Desorción de  $\text{NH}_3$  a temperatura programada de la muestra LTA-6

Tabla 5.3.7. Estimación de la acidez de la muestra LTA-6 determinada mediante  $\text{NH}_3$ -TPD

Muestra	Acidez ( $\text{mmol NH}_3/\text{g}$ )		
	Débil	Medio	Fuerte
LTA-6	0.042	0.272	0.086

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

Los silicoaluminofosfatos que se han estudiado en el presente capítulo (LTA-4, LTA-5 y LTA-6) podrían ofrecer unas propiedades catalíticas idóneas para la reacción de metanol a olefinas (MTO), como consecuencia tanto de la topología (tamaño de poro pequeño con grandes cavidades) como por las diferentes propiedades ácidas que presentan. La estructura microporosa y la acidez son factores clave para controlar tanto la selectividad de los productos obtenidos como la desactivación del catalizador en la reacción MTO<sup>[38-41]</sup>. En la

actualidad se está evaluando el comportamiento catalítico de los materiales SAPO-42, en la reacción de MTO. Resultados preliminares muestran que estos materiales son inicialmente muy activos (conversiones de metanol cercanas al 100%) con altas selectividades a los productos de interés etileno y propileno (ver Figura 5.3.26).

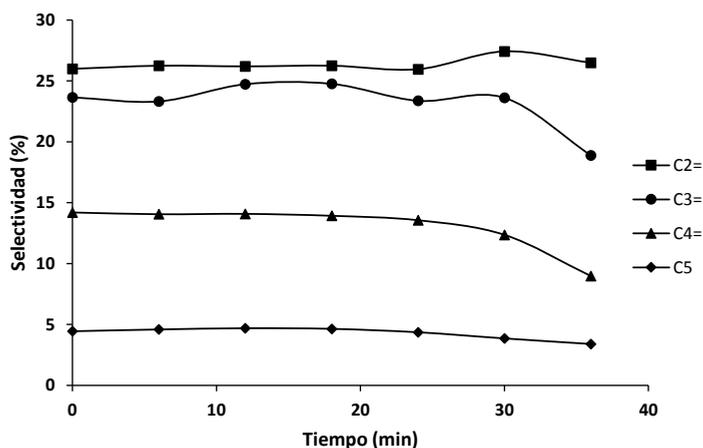


Figura 5.3.26. Selectividades a productos obtenidos en la conversión de metanol utilizando el material LTA-4 como catalizador

### 5.3.6.- Conclusiones

En este capítulo se ha sintetizado el silicoaluminofosfato SAPO-42 (LTA), con un contenido controlado y una distribución adecuada de silicio mediante el uso de ADEOs voluminosos (MTPQ y DDBQ). Dichas moléculas son capaces de formar dímeros solubles en el medio de síntesis a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$ . El auto-ensamblaje de la molécula DDBQ es capaz de dirigir por primera vez la síntesis del SAPO-42 en ausencia de aniones fluoruro en el medio de síntesis.

Además, se ha estudiado el efecto cooperativo de la molécula orgánica MTPQ con los aniones fluoruros. El objetivo es la estabilización conjunta de las cavidades grandes y los DA4 presentes en el SAPO-42. Se ha mostrado que la introducción estequiométrica de aniones fluoruro en el gel de síntesis junto a las moléculas orgánicas MTPQ, permite posicionar especies de silicio aislado en la red del SAPO-42.

La combinación racional de moléculas aromáticas y aniones fluoruro, permite llevar a cabo la síntesis del zeotipo SAPO-42 con diferentes tamaños de cristal, morfología, distribución de silicio y fortaleza ácida. Las propiedades catalíticas de estos materiales están siendo evaluadas en la reacción de interés industrial metanol a olefinas.

#### 5.4.- Referencias

- (1) Moliner, M.; Martínez, C.; Corma, A. *Chemistry of Materials*, **2014**, *26*, 246.
- (2) Wright, P. A.; Maple, M. J.; Slawin, A. M. Z.; Patinec, V.; Aitken, R. A.; Welsh, S.; Cox, P. A. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2000**, 1243.
- (3) Blackwell, C. S.; Broach, R. W.; Gatter, M. G.; Holmgren, J. S.; Jan, D.-Y.; Lewis, G. J.; Mezza, B. J.; Mezza, T. M.; Miller, M. A.; Moscoso, J. G.; Patton, R. L.; Rohde, L. M.; Schoonover, M. W.; Sinkler, W.; Wilson, B. A.; Wilson, S. T. *Angewandte Chemie International Edition*, **2003**, *42*, 1737.
- (4) Cantín, A.; Corma, A.; Leiva, S.; Rey, F.; Rius, J.; Valencia, S. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 11560.
- (5) Xie, D.; McCusker, L. B.; Baerlocher, C.; Zones, S. I.; Wan, W.; Zou, X. *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, *135*, 10519.
- (6) Iwase, Y.; Motokura, K.; Koyama, T.-R.; Miyaji, A.; Baba, T. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2009**, *11*, 9268.
- (7) Miller, M. A.; Moscoso, J. G.; Koster, S. C.; Gatter, M. G.; Lewis, G. J. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2007**, *170*, 347.
- (8) Huang, A.; Weidenthaler, C.; Caro, J. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, *130*, 352.
- (9) Wragg, D. S.; Morris, R. E.; Burton, A. W.; Zones, S. I.; Ong, K.; Lee, G. S. *Chemistry of Materials*, **2007**, *19*, 3924.
- (10) Lobo, R.; Zones, S.; Davis, M. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **1995**, *21*, 47.
- (11) Moliner, M.; Rey, F.; Corma, A. *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, *52*, 13880.
- (12) Corma, A.; Rey, F.; Rius, J.; Sabater, M. J.; Valencia, S. *Nature*, **2004**, *431*, 287.
- (13) Patinec, V.; Wright, P. A.; Lightfoot, P.; Aitken, R. A.; Cox, P. A. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1999**, 3909.
- (14) Wheatley, P. S.; Morris, R. E. *Journal of Solid State Chemistry*, **2002**, *167*, 267.
- (15) Yu, J.; Xu, R. *Chemical Society Reviews*, **2006**, *35*, 593.
- (16) Lourenço, J. P.; Ribeiro, M. F.; Borges, C.; Rocha, J.; Onida, B.; Garrone, E.; Gabelica, Z. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2000**, *38*, 267.
- (17) Garcia, R.; Philp, E. F.; Slawin, A. M. Z.; Wright, P. A.; Cox, P. A. *Journal of Materials Chemistry*, **2001**, *11*, 1421.

- (18) Castro, M.; Warrender, S. J.; Wright, P. A.; Apperley, D. C.; Belmabkhout, Y.; Pirngruber, G.; Min, H.-K.; Park, M. B.; Hong, S. B. *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, *113*, 15731.
- (19) Chen, T. H.; Wouters, B. H.; Grobet, P. J. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1999**, *158*, 145.
- (20) Fyfe, C. A.; Wong-Moon, K. C.; Huang, Y.; Grondey, H. *Microporous Materials*, **1995**, *5*, 29.
- (21) International Zeolite Association webpage: <http://www.iza-online.org/>.
- (22) Barrer, R. M.; Denny, P. J. *Journal of the Chemical Society*, **1961**, 971.
- (23) Sherman, J. D. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **1999**, *96*, 3471.
- (24) Lewis, G. J.; Miller, M. A.; Moscoso, J. G.; Wilson, B. A.; Knight, L. M.; Wilson, S. T. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2004**, *154*, 364.
- (25) Sierra, L.; Deroche, C.; Gies, H.; Guth, J. L. *Microporous Materials*, **1994**, *3*, 29.
- (26) Schreyeck, L.; D'Agosto, F.; Stumbe, J.; Caullet, P.; C. Mougénel, J. *Chemical Communications*, **1997**, 1241.
- (27) Schreyeck, L.; Stumbe, J.; Caullet, P.; Mougénel, J.-C.; Marler, B. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, *22*, 87.
- (28) Wright, P. A.; Morris, R. E.; Wheatley, P. S. *Dalton Transactions*, **2007**, 5359.
- (29) Huang, A.; Caro, J. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, *129*, 90.
- (30) Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M., U.S. Patent 4440871, **1984**.
- (31) Kühn, G. H.; Schmitt, K. D. *Zeolites*, **1990**, *10*, 2.
- (32) Moscoso, J. G., U.S. Patent 0170062, **2014**.
- (33) Schmidt, J. E.; Zones, S. I.; Xie, D.; Davis, M. E. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, *200*, 132.
- (34) Xu, L.; Du, A.; Wei, Y.; Wang, Y.; Yu, Z.; He, Y.; Zhang, X.; Liu, Z. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, *115*, 332.
- (35) Yu, T.; Wang, J.; Shen, M.; Li, W. *Catalysis Science & Technology*, **2013**, *3*, 3234.
- (36) Koller, H.; Wölker, A.; Eckert, H.; Panz, C.; Behrens, P. *Angewandte Chemie International Edition*, **1997**, *36*, 2823.
- (37) Martínez-Franco, R.; Cantín, Á.; Moliner, M.; Corma, A. *Chemistry of Materials*, **2014**, *26*, 4346.
- (38) Chen, D.; Moljord, K.; Fuglerud, T.; Holmen, A. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *29*, 191.

- (39) Wilson, S.; Barger, P. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *29*, 117.
- (40) Campelo, J. M.; Lafont, F.; Marinas, J. M.; Ojeda, M. *Applied Catalysis A: General*, **2000**, *192*, 85.
- (41) Bleken, F.; Bjørgen, M.; Palumbo, L.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Lillerud, K.-P.; Olsbye, U. *Topics in Catalysis*, **2009**, *52*, 218.

**Capítulo 6.- SÍNTESIS DE MATERIALES  
MICROPOROSOS MEDIANTE EL USO DE  
ESPONJAS DE PROTONES COMO  
ADEOs**



### 6.1.- Introducción

La síntesis de zeolitas con poros de tamaño extra-grande (mayores de 7Å) es muy demandada por la industria, ya que permitirían la reactividad de moléculas voluminosas disminuyendo los problemas de difusión de los reactivos y los productos a lo largo de los poros<sup>[1]</sup>.

El primer zeotipo con poros extra-grande que se sintetizó fue el material VPI-5 en su forma aluminofosfato (AIPO) en 1987<sup>[2]</sup>. Este material presenta poros definidos por anillos de 18 miembros y un diámetro de poro de 1.2 nm. A partir de entonces, muchos han sido los intentos por obtener materiales microporosos tipo AIPO con un tamaño de poro extra-grande<sup>[3-7]</sup>. Sin embargo, la mayoría de este tipo de materiales presentan una notable pérdida de cristalinidad o incluso el colapso de toda la estructura cristalina tras ser calcinados, lo que impide su uso en aplicaciones catalíticas<sup>[1,8,9]</sup>. El motivo de su baja estabilidad hidrotérmica es debido a la presencia de defectos estructurales, presencia de metales en distinta coordinación (tetraédrica-octaédrica), o de especies no tetraédricas (por ejemplo, OH, H<sub>2</sub>O, F)<sup>[8]</sup>.

De los materiales microporosos con poros de tamaño extra-grande, hay muy pocas estructuras que presentan poros delimitados por 16 miembros. A pesar que se ha descrito que este tipo de estructuras zeolíticas son termodinámicamente factibles<sup>[10]</sup>, sólo se han sintetizado tres materiales microporosos que contengan canales de 16 miembros. De estos tres materiales, dos son galofosfatos oxifluorados, ULM-5<sup>[11]</sup> y ULM-16<sup>[12]</sup>, con el galio en diversas coordinaciones atómicas (tetraédrica y octaédrica), y el otro material es un germanosilicato, ITQ-40<sup>[13]</sup>, el cual presenta canales formados por 16x16x15

miembros y defectos estructurales. Todas estas estructuras presentan una baja estabilidad hidrotérmica tras el proceso de calcinación. De manera particular, en la familia de los aluminofosfatos, es posible encontrar estructuras con canales constituidos por anillos de 12-, 14- y 18-miembros, pero no se han descrito estructuras con canales de 16 miembros hasta el momento.

En general, la síntesis de zeolitas de tamaño de poro extra-grande se ve favorecida por el empleo de moléculas orgánicas voluminosas y rígidas como agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs)<sup>[14-16]</sup>. Sin embargo, el diseño y preparación de nuevos ADEOs grandes y rígidos, capaces de dirigir la formación de zeolitas con poros de tamaño extra-grande, no siempre es una tarea sencilla. Estos ADEOs deben de ser solubles en el medio de síntesis, pero al aumentar su tamaño, y por tanto su relación C/N, también puede aumentar la hidrofobicidad de estas moléculas, pudiendo disminuir su solubilidad en el medio de síntesis. Además, la síntesis de moléculas orgánicas voluminosas y rígidas, normalmente requiere de varios pasos de síntesis hasta alcanzar la molécula orgánica deseada, encareciendo considerablemente la preparación del material zeolítico. Por ello, se propone por primera vez el uso de las esponjas de protones aromáticas como ADEOs voluminosos para la síntesis de zeolitas, y en particular, de la molécula comercial 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (DMAN), ver **Figura 6.1.1**.

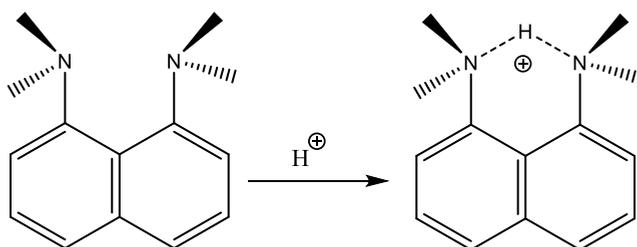


Figura 6.1.1. Esponja de protones DMAN

Las esponjas de protones son diaminas aromáticas voluminosas que presentan los grupos amino próximos uno del otro<sup>[17]</sup>. Este tipo de moléculas presenta una elevada basicidad,  $pK_a > 12.1$ , debido a la repulsión de los pares de electrones sin compartir presentes en los grupos amino<sup>[18]</sup>. Estas moléculas se emplean ampliamente en síntesis orgánica como bases no nucleofílicas muy selectivas, con propiedades catalíticas muy interesantes cuando se emplean en fase homogénea<sup>[19]</sup>, o cuando se preparan en forma de materiales catalíticos sólidos estructurados<sup>[20,21]</sup>. La elevada basicidad que exhiben las esponjas de protones, permite y estabiliza la forma protonada de las mismas, incluso a altos valores de pH, lo que favorecería las interacciones orgánico-inorgánico durante los procesos de nucleación y cristalización de las zeolitas si se usan como ADEOs<sup>[22]</sup>. De las distintas esponjas de protones descritas en la literatura, la molécula DMAN presenta alguna de las características adecuadas para ser utilizada como ADEO en la síntesis de zeotipos de poro extra-grande, tales como elevada basicidad, buena relación C/N, y un tamaño voluminoso.

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

Con el objetivo de sintetizar zeotipos con poros de tamaño extra-grande, se estudian las siguientes variables de síntesis:  $P/Al = [1, 0.9, 0.8]$ ,  $Si/(Al+P) = [0, 0.1, 0.2]$ ,  $H_2O/(Al+P) = [5, 10, 30]$  y temperatura (135 y 150 °C), utilizando la esponja de protones DMAN como ADEO. En la **Figura 6.2.1**, se observa la cristalización de un nuevo material cristalino microporoso denominado ITQ-51, en unas condiciones de síntesis específicas [ $Si/(Al+P) = 0.1$ ,  $P/Al = 0.9$ ,  $DMAN/(Al+P) = 0.3$ ,  $H_2O/(Al+P) = 10$ ,  $T = 150\text{ °C}$ ]. Junto con el material ITQ-51, también se observa la formación de un material laminar inestable, independientemente de la temperatura de síntesis, al disminuir el contenido de agua [ $H_2O/(Al+P) = 5$ ] y al aumentar el contenido de DMAN [ $DMAN/(Al+P) = 0.5$ ] en el gel de síntesis.

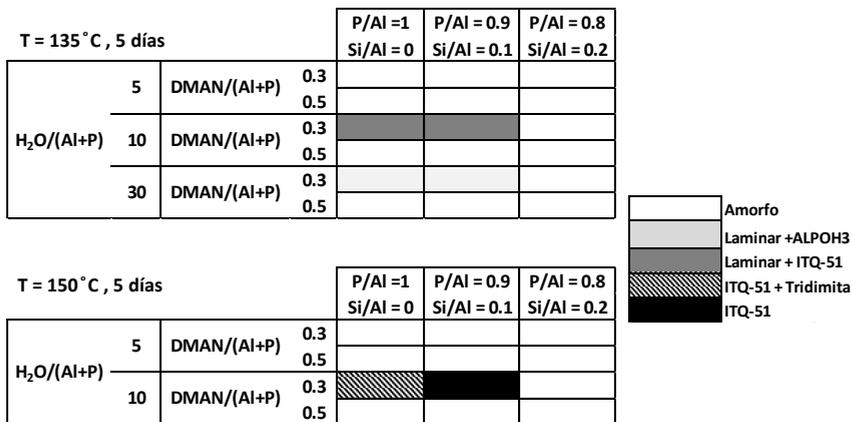
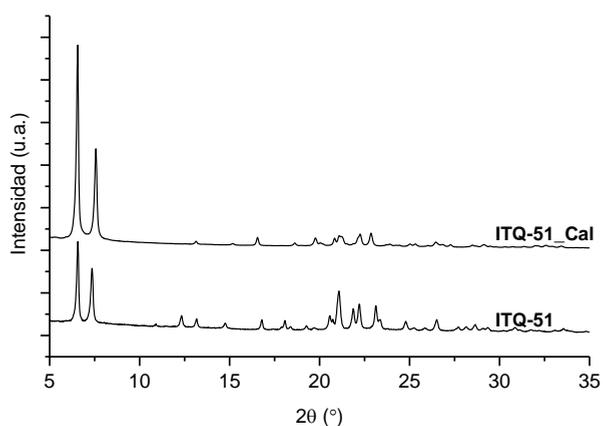


Figura 6.2.1. Diagrama de fases obtenido utilizando la esponja de protones DMAN como ADEO

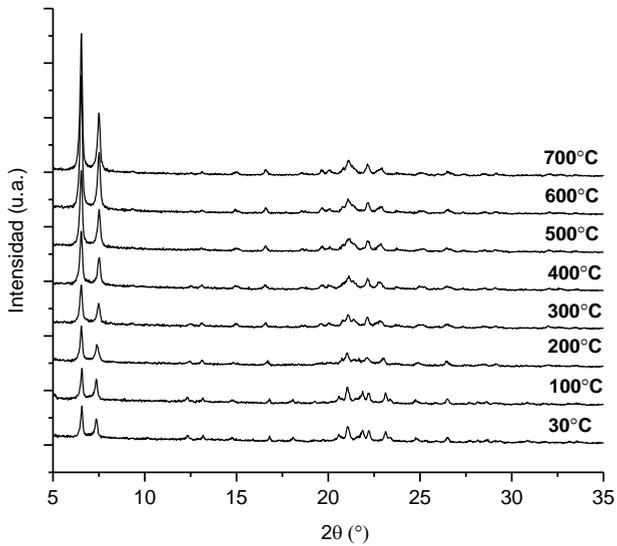
### 6.2.1.- Propiedades físico-químicas del nuevo zeotipo ITQ-51

El patrón de difracción de rayos X de la muestra ITQ-51 en su forma sin calcar se muestra en la **Figura 6.2.2**. De manera interesante, la estructura de la ITQ-51 se mantiene estable tras ser calcinada en aire a 550°C (ver ITQ-51\_Cal en la **Figura 6.2.2**).



**Figura 6.2.2.** Patrones de difracción de rayos X de la muestra ITQ-51 sin calcar y calcinada

Con el fin de estudiar con más detalle la estabilidad térmica de la estructura ITQ-51, dicho material se ha sometido a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, 100°C - 700°C, observándose que la estructura cristalina se mantiene estable (ver patrones de difracción de rayos X en la **Figura 6.2.3**).



**Figura 6.2.3. Patrones de difracción de rayos X de la muestra ITQ-51 tratada a diferentes temperaturas**

El análisis elemental de la muestra ITQ-51 sin calcinar presenta una relación molar de C/N de 6.8 [16.36 % en peso de C, 2.82 % en peso de N] indicando que más del 95% de las moléculas DMAN ocluidas en el interior de los poros de la ITQ-51 están intactas (la relación C/N de la molécula DMAN es 7).

El estudio del material ITQ-51 sin calcinar por RMN de sólidos de  $^{13}\text{C}$  presenta las bandas características de las moléculas DMAN (ver **Figura 6.2.4**), confirmando que dichas moléculas orgánicas permanecen intactas en el interior del zeotipo ITQ-51.

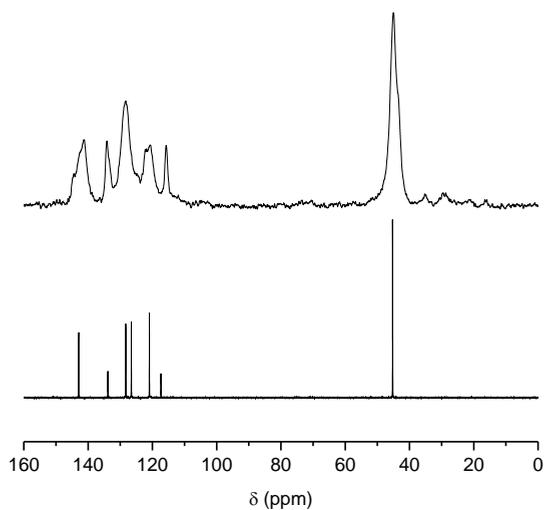


Figura 6.2.4. Espectros de RMN de sólidos de  $^{13}\text{C}$  del zeotipo ITQ-51 (arriba) y espectro de RMN de líquidos de  $^{13}\text{C}$  de la esponja de protones DMAN (abajo)

La imagen de SEM del zeotipo ITQ-51 muestra la formación de agregados de cristales en forma de láminas con un tamaño comprendido entre 0.5 y 2  $\mu\text{m}$  (ver Figura 6.2.5).

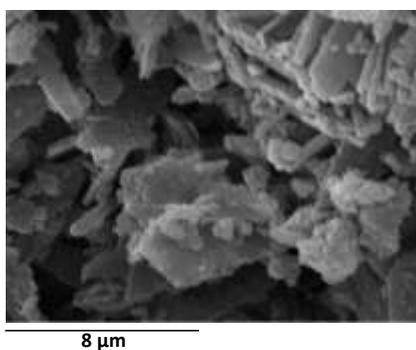
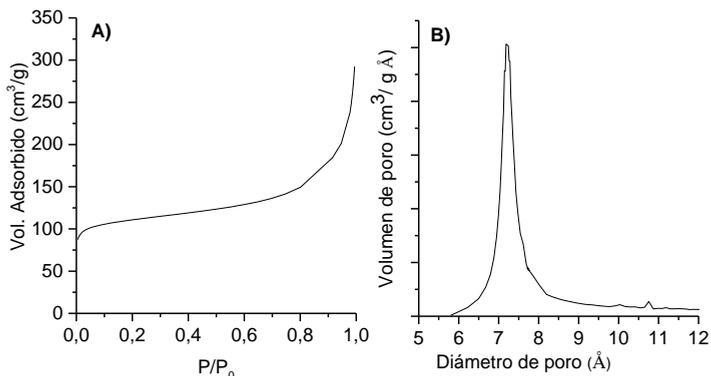


Figura 6.2.5. Imagen de SEM del zeotipo ITQ-51

La isoterma de adsorción de  $N_2$  del zeotipo ITQ-51 calcinado presenta una forma “Tipo-I”, característica de los materiales microporosos (ver la **Figura 6.2.6**). El volumen de microporo calculado es  $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ , el área de microporo es  $290 \text{ m}^2/\text{g}$  y el área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller) es  $367 \text{ m}^2/\text{g}$ .

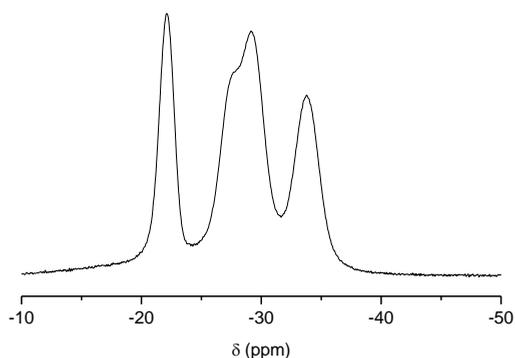


**Figura 6.2.6. A) Isotherma de adsorción de  $N_2$  del zeotipo ITQ-51, y B) distribución del diámetro de poro del zeotipo ITQ-51 obtenido por adsorción de Ar**

Por otro lado, la adsorción de Ar a 87 K permite obtener la distribución del diámetro de poro del material ITQ-51 empleando el formalismo de Hovarth-Kawazoe, observándose que el diámetro de poro experimental de la ITQ-51 es de  $7.4 \text{ Å}$  (ver **Figura 6.2.6 B**).

Los datos obtenidos tanto de la adsorción de  $N_2$  como de Ar, indicarían que la estructura zeolítica ITQ-51 podría presentar un poro de tamaño extra-grade, formada por un sistema de canales monodireccionales de 14 o 16 miembros.

A continuación, se estudia el zeotipo ITQ-51 calcinado mediante resonancia magnética nuclear de sólidos para obtener información acerca de los entornos locales atómicos, los cuales podrían ser muy útiles para la elucidación de la estructura cristalina. El espectro de RMN de sólidos de  $^{31}\text{P}$  indica la presencia de, al menos, cuatro posiciones cristalográficas diferentes para los átomos de P (ver **Figura 6.2.7**).



**Figura 6.2.7.** Espectro del RMN de sólidos de  $^{31}\text{P}$  del zeotipo ITQ-51 calcinado

El espectro de RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  muestra una amplia banda centrada entre 20 y 45 ppm (ver **Figura 6.2.8**), lo que indica que las especies de aluminio presentes en el zeotipo ITQ-51 se encuentran tetraédricamente coordinadas (es importante destacar que no se observa ninguna señal en torno a 0 ppm, la cual es característica de las especies de Al en coordinación octaédrica).

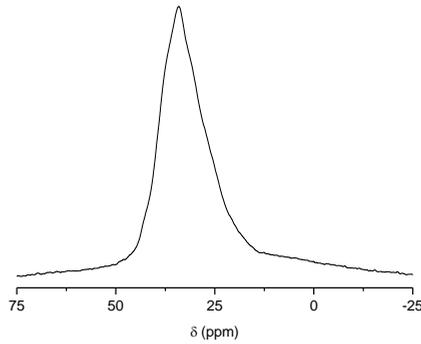


Figura 6.2.8. Espectro del RMN de  $^{27}\text{Al}$  del zeotipo ITQ-51 calcinado

Con el fin de mejorar la resolución obtenida en el espectro de RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$ , y así poder extraer una mayor información acerca de la distribución del Al en los distintos sitios cristalográficos presentes en el zeotipo ITQ-51, la muestra se estudia mediante RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  multi-cuanto ( $^{27}\text{Al}$  3QMAS)<sup>[23]</sup>. El espectro bidimensional de RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  3QMAS del zeotipo ITQ-51, muestra la presencia de al menos tres posiciones cristalográficas diferentes ocupadas por átomos de Al (ver **Figura 6.2.9**).

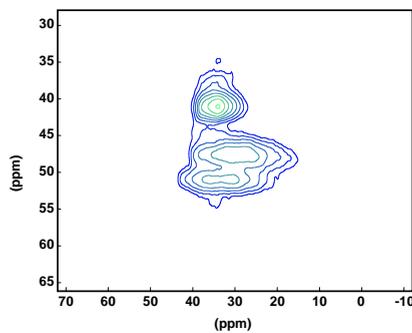
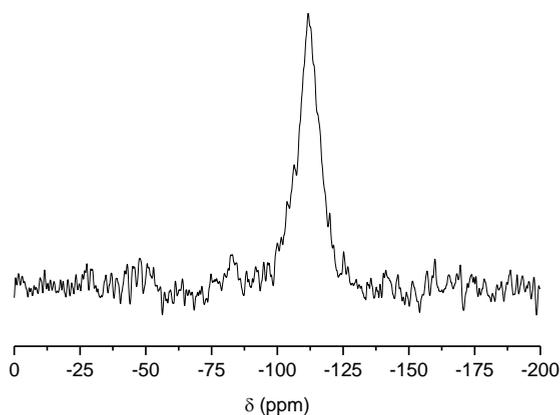


Figura 6.2.9. Espectro bidimensional de RMN de sólidos de  $^{27}\text{Al}$  3QMAS del zeotipo ITQ-51 calcinado

Por último, el espectro de RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$ , presenta una única señal a -110 ppm, la cual se asigna a la presencia de átomos de silicio formando dominios ricos en Si (ver **Figura 6.2.10**)<sup>[24]</sup>.



**Figura 6.2.10.** Espectro del RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  del zeotipo ITQ-51 calcinado

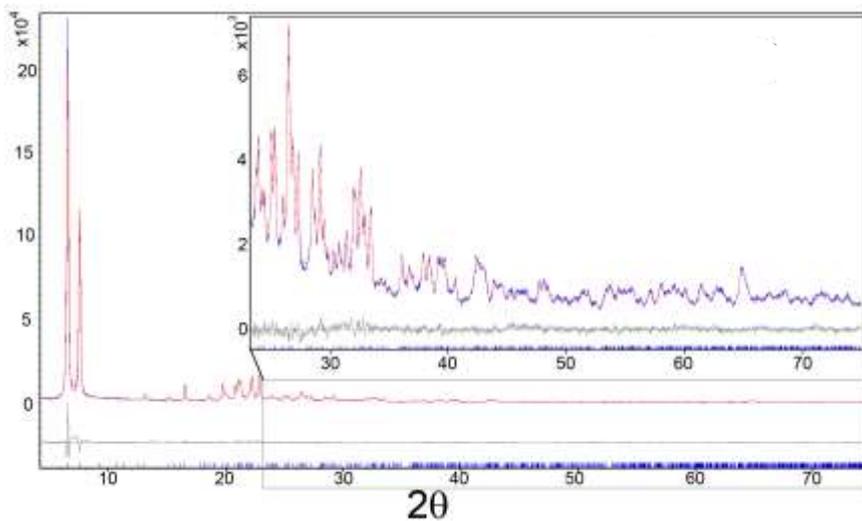
### 6.2.2.- Determinación de la estructura cristalina del material ITQ-51

Una vez se ha observado que el material ITQ-51 es estable incluso después de ser tratado a 700°C (ver **Figura 6.2.3**), y se han determinado sus propiedades físico-químicas, se procede a llevar a cabo la resolución y refinamiento de su estructura cristalina.

La elucidación de la estructura del zeotipo ITQ-51 se realiza mediante el método “difracción de electrones de rotación (RED)”<sup>[25]</sup>. Para ello, se recolectan datos de difracción de electrones en todas las direcciones (3D) en varios cristales con diferentes orientaciones, tanto de la muestra ITQ-51 sin calcinar como de la muestra calcinada, utilizando el software de colección de datos RED<sup>[26]</sup>. Cada uno

de los conjuntos de datos obtenidos se procesan mediante el software de datos RED<sup>[26]</sup>, y la red 3D del zeotipo ITQ-51 se reconstruye a partir de los datos obtenidos de este software.

Los parámetros de la celda unidad del zeotipo ITQ-51 se determinan por refinamiento Rietveld a partir de los patrones de difracción de rayos X de polvo [ $a = 23.345(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.513(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.9814(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90.620(5)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ] (ver **Tabla 6.2.1** y **Figura 6.2.11**).



**Figura 6.2.11.** Patrón de difracción de rayos X del zeotipo ITQ-51 junto al refinamiento Rietveld del mismo. Se muestran los patrones de difracción de rayos X observado y calculado, junto a las diferencias entre ellos. Se aumenta la zona central del difractograma, para mostrar el ajuste con más detalles

**Tabla 6.2.1. Datos cristalográficos para el refinamiento Rietveld del material calcinado deshidratado ITQ-51. GOF, calidad de ajuste;  $R_p$ , perfil no ponderado del factor R;  $R_{wp}$ , perfil ponderado del factor R;  $R_{exp}$ , factor R esperado;  $R_f$ , factor de R basado en el  $F^2$**

Fórmula Química	$Al_4P_4O_{16}$
Peso	1922.89
$a$	23.345 (2) Å
$b$	16.513 (2) Å
$c$	4.9814 (5) Å
$\beta$	90.620 (5) °
$V$	1920.2 (3) Å <sup>3</sup>
$z$	4
Grupo espacial	$P2_1/n$ (no.14)
CuK $\alpha$	1.5418 Å
No. de reflexiones	994
No. de parámetros	106
No. de restricciones	32 T-O distancia
$R_p$	0.060
$R_{wp}$	0.082
$R_{exp}$	0.019
GOF	4.39
$R_f$	0.012

---

El material ITQ-51 presenta una red zeolítica con un sistema de canales monodimensionales de 16 miembros a lo largo del eje  $c$ , con poros de  $9.9 \times 7.7$  Å (ver **Figura 6.2.12**). La estructura se construye a partir de dos cadenas diferentes que comparten tetraedros  $TO_4$  comunes, cadena **lau**, que se encuentra en otras

zeolitas, y una cadena helicoidal de cuatro anillos, que no se ha observado antes en ninguna zeolita (ver **Figura 6.2.13 a y b**, respectivamente).

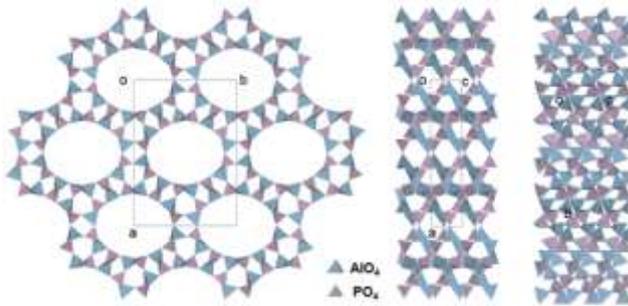


Figura 6.2.12. Vista de la estructura ITQ-51 a lo largo de *c* (izquierda), de *b* (centro) y de *a* (derecha)

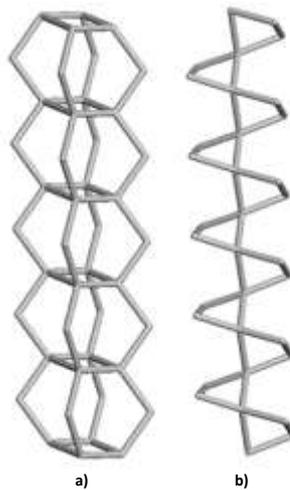


Figura 6.2.13. Las cadenas de construcción presentes en el material ITQ-51: (a) cadena lau, (b) cadena helicoidal de 4 anillos

El zeotipo ITQ-51 contiene cuatro átomos de Al simétricamente independientes, cuatro átomos de P simétricamente independientes y 16 átomos de O simétricamente independientes. La estructura se encuentra formada por

tetraedros de  $\text{AlO}_4$  y  $\text{PO}_4$  alternados, que están conectados a través del átomo de oxígeno que comparten. Algunas posiciones de los átomos de Al y P se encuentran parcialmente ocupadas por átomos de silicio. Sin embargo, resulta imposible localizar las posiciones de los átomos de silicio y refinar las ocupaciones de este átomo, debido tanto al bajo contenido de silicio presente en el sólido final (el análisis químico determina un promedio de un 8 % at. de Si), como a la similitud de los factores de dispersión atómica que muestran los átomos de Si, Al y P. La densidad de red de la estructura ITQ-51 es de 16.7 átomos T por  $1000 \text{ \AA}^3$ .

El material ITQ-51 es una de las pocas zeolitas con poros de tamaño extra-grande que presentan un sistema de canales  $\geq$  de 16 miembros, y que además, es estable al aire tras ser calcinada. La topología de red del tamiz molecular ITQ-51, había sido predicha por Deem y col<sup>[27]</sup> en su forma silicato de manera teórica (ver base de datos DEEM SLC GOOD)<sup>[28]</sup>.

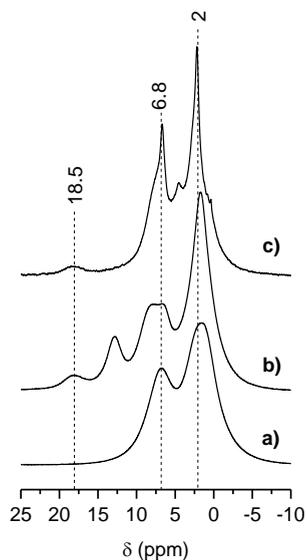
### **6.3.- Combinación de técnicas experimentales y computacionales con el fin de evaluar el papel de la molécula orgánica DMAN como ADEO**

#### **6.3.1.- Estudio experimental**

La esponja de protones DMAN muestra una elevada basicidad debido a la repulsión entre los pares de electrones sin compartir cercanos de los grupos amino, lo que debe permitir y estabilizar la forma protonada de dicha molécula orgánica. Así pues, con el fin de determinar si las moléculas DMAN se encuentran protonadas en el interior de los poros del zeotipo ITQ-51, la muestra sin calcinar se caracteriza mediante RMN de sólidos de  $^1\text{H}$ . Para comparar, también se

estudia por RMN de sólidos de  $^1\text{H}$ , la molécula DMAN sólida y la molécula DMAN en combinación con ácido ortofosfórico (ver **Figura 6.3.1**).

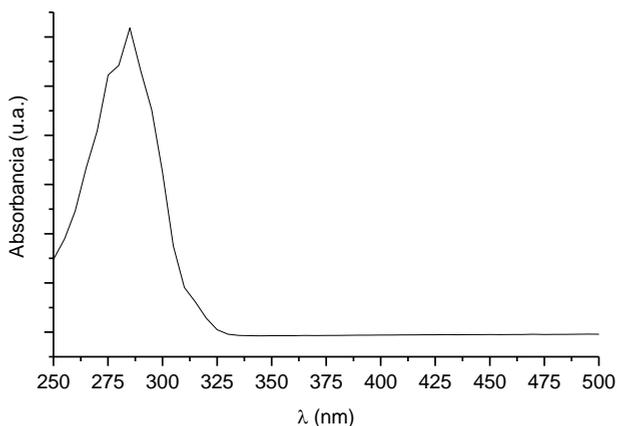
El espectro de RMN de sólidos de  $^1\text{H}$  de la ITQ-51 sin calcinar presenta una banda a 2 ppm, que corresponde a los enlaces de hidrógeno unidos a los átomos de carbono alifáticos, y otra banda a 6.8 ppm, que se atribuye a los enlaces de hidrógeno con los átomos de carbono aromáticos (ver **Figura 6.3.1 c**). Además de estas dos bandas, se aprecia una pequeña banda en torno a 18.5 ppm, tanto en el espectro de RMN de sólidos de  $^1\text{H}$  del complejo formado por DMAN y ácido ortofosfórico como en el material ITQ-51 (ver **Figura 6.3.1 b y c**, respectivamente). En la literatura se observa que para diferentes complejos de DMAN con ácidos orgánicos e inorgánicos, se produce un desplazamiento químico similar hacia  $\sim 17\text{-}18$  ppm, el cual se atribuye al protón ácido protegido por los grupos amino<sup>[19,29-32]</sup>. El espectro de RMN de sólidos de  $^1\text{H}$  de la molécula DMAN, sólo presenta las dos señales correspondientes a los protones unidos a los átomos de carbono alifáticos y aromáticos (ver **Figura 6.3.1 a**), pero no se aprecia ninguna señal a 18.5 ppm, correspondiente al protón ácido protegido por los grupos amino. Por tanto, la banda a 18.5 ppm observada en el RMN de sólidos de  $^1\text{H}$  del complejo iónico formado por la molécula DMAN y el ácido ortofosfórico confirma claramente que la molécula DMAN se encuentra protonada en el interior del zeotipo ITQ-51 (ver **Figura 6.3.1 c**).



**Figura 6.3.1.** RMN de sólidos de  $^1\text{H}$  de la molécula DMAN (a), del complejo formado por la molécula orgánica DMAN y el ácido ortofosfórico (b), y del zeolito ITQ-51 sin calcinar (c)

Una vez se ha confirmado que las moléculas DMAN se encuentran protonadas en el interior del zeolito ITQ-51, el siguiente paso es determinar el efecto director de la molécula orgánica DMAN durante el proceso de cristalización. En vista de la similitud estructural que presenta la esponja de protones DMAN (rigidez, volumen, tamaño, hidrofobicidad) con las moléculas aromáticas MTPQ y DDBQ descritas en el capítulo anterior, es lógico pensar que la molécula DMAN podría auto-ensamblarse en el gel de síntesis a través de interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ , formando dímeros voluminosos solubles. Para determinar si se produce el auto-ensamblaje supramolecular de la esponja de protones DMAN, se preparan dos disoluciones acuosas de DMAN a diferentes concentraciones,  $5 \cdot 10^{-4}$  y 3 M, que son estudiadas por fluorescencia. La concentración de DMAN presente en la disolución concentrada (3 M) es la misma

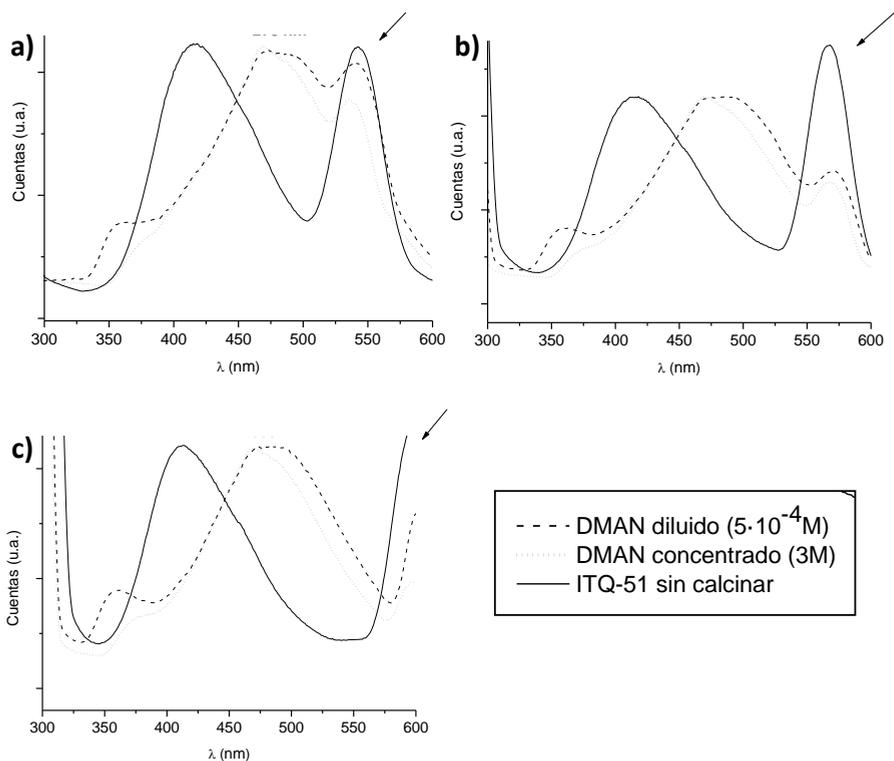
que se requiere en el gel de síntesis del zeotipo ITQ-51. Las muestras se estudian a una longitud de onda de excitación de 270, 285 y 300 nm, debido a que el espectro de UV-Vis de la disolución acuosa de DMAN muestra su máxima absorbancia en torno a esas longitudes de onda (ver **Figura 6.3.2**).



**Figura 6.3.2. Espectro de UV-Vis de la disolución acuosa de DMAN**

En la **Figura 6.3.3**, se presentan los espectros de fluorescencia de las diferentes disoluciones acuosas y del zeotipo ITQ-51 sin calcinar. Se puede apreciar claramente que, independientemente de la longitud de onda a la que se excite, tanto la disolución de DMAN concentrada como la diluida presentan un espectro de fluorescencia similar con un máximo centrado a 475 nm. Este resultado indica que el auto-ensamblaje de las moléculas de DMAN no tiene lugar a través de interacciones de tipo  $\pi-\pi$  y, por tanto, no sería posible la formación de dímeros de las moléculas DMAN a través de este tipo de interacciones durante la síntesis del zeotipo ITQ-51. Sin embargo, el espectro de fluorescencia de la muestra sólida ITQ-51 sin calcinar, presenta un desplazamiento de la banda de fluorescencia hacia una longitud de onda inferior

( $\sim 415$  nm, ver **Figura 6.3.3**), el cual podría atribuirse a alguna interacción particular de las moléculas DMAN en el espacio confinado del zeotipo ITQ-51. No obstante, se podría afirmar que ni en el gel de síntesis ni en el sólido final, tiene lugar el auto-ensamblaje de las moléculas DMAN a través de interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ .



**Figura 6.3.3. Espectros de fluorescencia de las disoluciones acuosas a diferentes concentraciones de DMAN y del zeotipo ITQ-51 sin calcinar a distintas  $\lambda_{exc}$  [a)  $\lambda_{exc} = 270$ , b)  $\lambda_{exc} = 285$  y c)  $\lambda_{exc} = 300$ ]. La flecha indica una emisión de segundo orden**

A la vista de estos resultados, se caracteriza por RMN de líquidos de  $^1\text{H}$  ambas disoluciones y se comparan con el espectro de RMN de sólidos de  $^1\text{H}$  del material ITQ-51 sin calcinar. En la **Figura 6.3.4**, se observa que los desplazamientos químicos del hidrógeno unido a los carbonos aromáticos y alifáticos, dependen de la concentración del DMAN. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la disolución diluida de DMAN ( $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ), presenta unas bandas entre 7.9 y 7.6 ppm, las cuales se atribuyen a los protones asociados a los átomos de carbono aromáticos, y otra banda centrada en 3 ppm, característica de los protones unidos a los carbonos alifáticos (ver **Figura 6.3.4 a**). Por otro lado, el espectro correspondiente a la disolución concentrada de DMAN (3 M), muestra una serie de señales comprendidas entre 6.8 y 6.3 ppm, que corresponden a los protones unidos a los carbonos aromáticos y una señal a 1.9 ppm, que se atribuye a los protones unidos a los carbonos alifáticos. Al comparar los dos espectros, se observan cambios en los desplazamientos químicos de más de 1 ppm, que podrían deberse a auto-interacciones de moléculas DMAN cuando se trabaja con concentraciones elevadas. El espectro de RMN de sólidos de  $^1\text{H}$  del material ITQ-51 sin calcinar, presenta dos señales centradas a 6.9 y 2.4 ppm (ver **Figura 6.3.4 c**), que se asemejan a las señales obtenidas en el espectro de RMN de la disolución concentrada de DMAN. Por tanto, se podría afirmar que existen ciertas interacciones de las moléculas DMAN en el gel de síntesis y en el sólido ITQ-51 sin calcinar según los resultados obtenidos por RMN de sólidos de  $^1\text{H}$ .

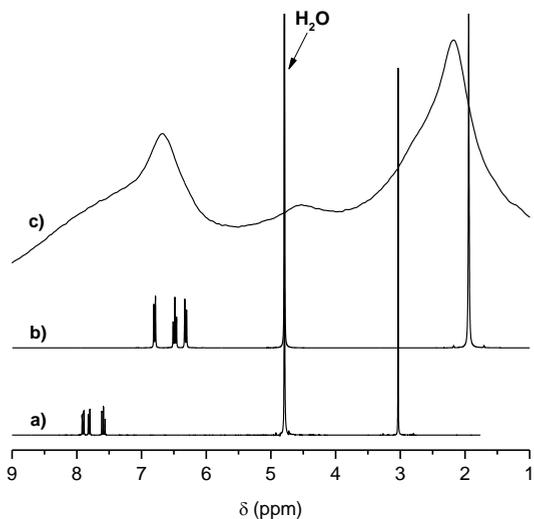
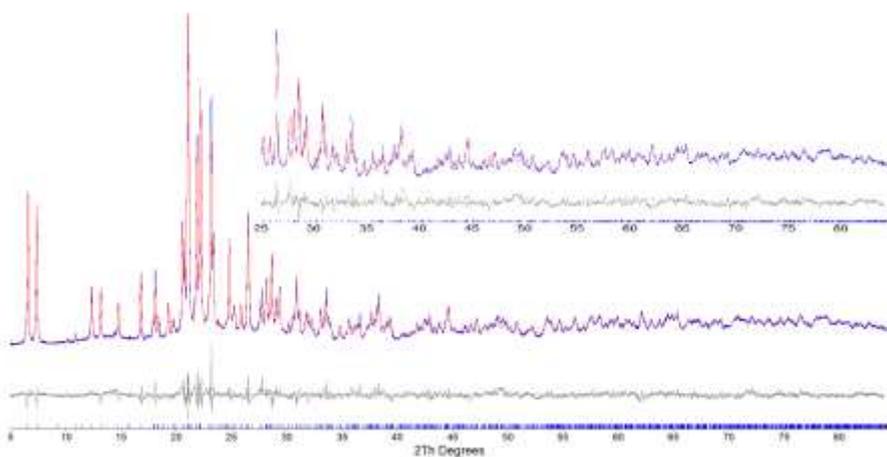


Figura 6.3.4. Espectro de RMN de líquidos de  $^1\text{H}$  de la disolución  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  (a), y  $3 \text{ M}$  (b), y del RMN de sólidos de  $^1\text{H}$  de la muestra sin calcinar ITQ-51 (c)

### 6.3.2.- Estudio estructural del zeotipo ITQ-51 sin calcinar

El zeotipo ITQ-51 sin calcinar se estudia por difracción de rayos X en polvo. A partir del difractograma de rayos X obtenido, se propone un modelo estructural mediante refinamiento Rietveld empleando el programa TOPAS<sup>[33]</sup>. El refinamiento para el modelo ITQ-51 converge con unos parámetros residuales de  $R_F = 0.0281$  y  $R_{wp} = 0.0667$ . Los detalles del refinamiento se muestran en la **Figura 6.3.5** y en la **Tabla 6.3.1**.



**Figura 6.3.5. Patrón de difracción de rayos X del zeotipo ITQ-51 sin calcinar, junto al refinamiento Rietveld del mismo. Se muestran los patrones de difracción de RX observado y calculado, a la vez que las diferencias entre ellos (parte inferior). Se amplía la zona central del difractograma para mostrar el ajuste entre los patrones observado y calculado**

**Tabla 6.3.1. Datos cristalográficos para el refinamiento Rietveld del zeotipo ITQ-51 sin calcinar. GOF, calidad de ajuste;  $R_p$ , perfil no ponderado del factor R;  $R_{wp}$ , perfil ponderado del factor R;  $R_{exp}$ , factor R esperado;  $R_F$ , factor de R basado en el  $F^2$**

Fórmula Química	$(C_{14}N_2H_{18}H)_{0.5}Al_4P_4O_{16}$
Peso	231.88
$a$	24.0445(11)Å
$b$	16.25415(63)Å
$c$	5.04846(20)Å
$\alpha$	90°
$\beta$	91.5672(28)°
$\gamma$	90°
Volumen	1972.31(14) Å <sup>3</sup>
Z	4
Grupo espacial	$P2_1/n$ (no. 14)
CuK $\alpha_1$	1.5406 Å
No. de reflexiones	1380
No. de parámetros	117
No. de restricciones	384 T-O distancia <sup>a</sup>
$R_p$	0.0521
$R_{wp}$	0.0667
$R_{exp}$	0.0263
GOF	2.536
$R_F$	0.0281

---

<sup>a</sup> Distancia entre ADEO y la estructura

A partir de la resolución estructural, se observa que los ADEOs se encuentran localizados en el centro de los canales de 16 miembros, con un ángulo de rotación de  $74^\circ$  desde el eje del canal (ver **Figura 6.3.6 a**) y se muestra la presencia de dímeros de DMAN (ver **Figura 6.3.6 a y b**). Este resultado confirma las interacciones entre moléculas de DMAN observadas previamente por RMN en el zeotipo ITQ-51 sin calcinar.

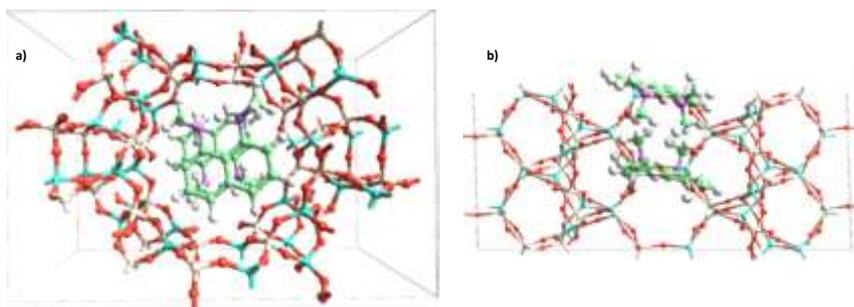


Figura 6.3.6. Estructura del zeotipo ITQ-51 sin calcinar vista a lo largo del eje [001] (a), y del eje [010] (b)

### 6.3.3.- Estudio computacional del zeotipo ITQ-51

Finalmente, se realiza un estudio computacional con el fin de verificar desde un punto de vista teórico la presencia de especies diméricas de las moléculas DMAN en el zeotipo ITQ-51. La geometría optimizada del ADEO en el interior de la estructura cristalina de la ITQ-51 obtenida mediante cálculos teóricos (ver **apartado 3.6 del capítulo 3** para detalles de cómo se han realizado los cálculos), muestra que las moléculas de ADEO no son perpendiculares al eje del canal (ver **Figura 6.3.7**), mostrando una inclinación de  $82^\circ$  (ver **Tabla 6.3.2**). Esta desviación respecto a un ángulo ideal de  $90^\circ$ , busca maximizar tanto la

atracción entre la estructura zeolítica y el ADEO, como la interacción ADEO-ADEO.

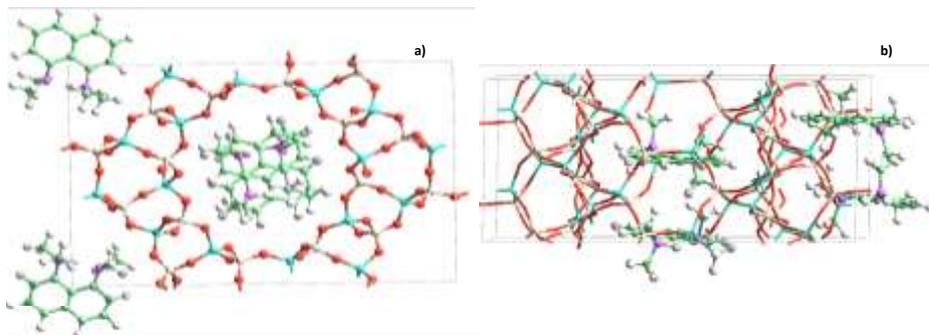


Figura 6.3.7. Vistas de la celda unidad calculada para el zeotipo ITQ-51 sin calcinar mediante cálculos teóricos

De manera interesante, los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos para estudiar el posicionamiento e interacción de las moléculas orgánicas en el interior de los poros del zeotipo ITQ-51, son muy similares a los obtenidos experimentalmente a partir de la resolución estructural por difracción de rayos X (ver **Tabla 6.3.2**).

Tabla 6.3.2. Comparación entre los parámetros de la celda unidad obtenidos de forma experimental y teórica para el zeotipo ITQ-51 sin calcinar

Parámetro	Calculado	Experimental	Diferencia (Exp-Cal)
<i>a</i>	23.61 Å	24.04 Å	+0.43 Å (1.8%)
<i>b</i>	16.25 Å	16.25 Å	+0.00 Å (0%)
<i>c</i>	4.95 Å	5.05 Å	+0.10 Å (2.0%)
$\alpha$	90.0°	90.0°	
$\beta$	90.9°	91.6°	
$\gamma$	90.0°	90.0°	
<b>Volumen</b>	1897.67 Å <sup>3</sup>	1972.31 Å <sup>3</sup>	74.64 Å <sup>3</sup> (3.8%)
<b>Inclinación ADEO</b>	82°	74°	

Los cálculos teóricos basados en DFT, indican que la formación de dímeros de DMAN presenta una energía de estabilización de 4.1 kJ/mol. Dichas interacciones, son principalmente de tipo electrostáticas y de van der Waals (ver **Tabla 6.3.3**). En cuanto a la geometría de los dímeros de DMAN en la estructura zeolítica, la **Figura 6.3.8** presenta de forma detallada que los metilos de una molécula de DMAN se encuentran en el lado opuesto a los metilos del ADEO vecino, y los anillos aromáticos de las moléculas DMAN vecinas se encuentran paralelos el uno al otro. La distancia entre ADEOs en el sistema optimizado del zeotipo ITQ-51 es de 4.99 Å.

Tabla 6.3.3. Energía de estabilización (kJ/mol) del ADEO en el zeotipo ITQ-51. Los valores se han calculado a partir de la carga óptima, la cual incluye cuatro moléculas de ADEO en la celda unidad de 1 x 1 x 2 del zeotipo ITQ-51. Con estos valores, la energía de estabilización total se obtiene con la siguiente ecuación ( $\Delta E_{\text{síntesis}} = \Delta E_{\text{estructura}} + E_{\text{estructura'-ADEO'}} + \Delta E_{\text{ADEO-ADEO}} + \Delta E_{\text{ADEO}}$ )

$\Delta E_{\text{síntesis}}$	$\Delta E_{\text{red}}$	$E_{\text{red'-ADEO'}}$	$\Delta E_{\text{ADEO-ADEO}}$	$\Delta E_{\text{ADEO}}$
-409	+80	-364	-145	+20

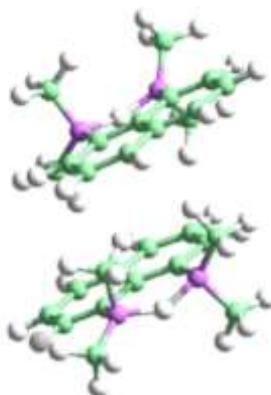


Figura 6.3.8. Dímeros formados por las moléculas DMAN en el interior del zeotipo ITQ-51.

#### 6.4.- Conclusiones

En este capítulo se ha descrito por primera vez el uso de esponjas de protones como ADEO en la síntesis de zeolitas. Se ha mostrado que este tipo de moléculas son buenos ADEOs para la síntesis de nuevas estructuras zeolíticas, y de manera particular, pueden ser de gran interés en la síntesis de nuevas zeolitas de poro grande o grandes cavidades.

Se ha sintetizado el silicoaluminofosfato ITQ-51, el cual presenta poros de tamaño extra-grande con un sistema de canales monodireccional de 16 miembros. Además, se ha mostrado que presenta una buena estabilidad tras ser tratado a elevadas temperaturas, siendo uno de los pocos ejemplos de tamices moleculares que contiene poros extra-grandes y que, además, presenta una elevada estabilidad hidrotermal.

La caracterización del zeotipo ITQ-51 sin calcinar mediante RMN de sólidos de  $^1\text{H}$  permite verificar que las moléculas DMAN se encuentran protonadas en el interior del zeotipo ITQ-51. Por otro lado, el estudio por fluorescencia confirma que las moléculas DMAN no forman dímeros a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  de los anillos aromáticos.

La resolución estructural del zeotipo ITQ-51 sin calcinar por difracción de rayos X en polvo, junto al estudio teórico del posicionamiento e interacción de las moléculas DMAN en el interior de los poros de la ITQ-51, demuestran la presencia de dímeros a través de interacciones electrostáticas y de Van der Waals.

### 6.5.- Referencias.

- (1) Jiang, J.; Yu, J.; Corma, A. *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, *49*, 3120.
- (2) Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M. *Journal of the American Chemical Society*, **1982**, *104*, 1146.
- (3) Dessau, R. M.; Schlenker, J. L.; Higgins, J. B. *Zeolites*, **1990**, *10*, 522.
- (4) Estermann, M.; McCusker, L. B.; Baerlocher, C.; Merrouche, A.; Kessler, H. *Nature*, **1991**, *352*, 320.
- (5) Huo, Q. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1992**, *12*, 875.
- (6) Yang, G. Y.; Sevov, S. C. *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, *121*, 8389.
- (7) Lin, C. H.; Wang, S. L.; Lii, K. H. *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, *123*, 4649.
- (8) Davis, M. E. *Nature*, **2002**, *417*, 813.
- (9) Moliner, M.; Rey, F.; Corma, A. *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, *52*, 13880.
- (10) Curtis, R. A.; Deem, M. W. *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 8612.
- (11) Loiseau, T.; Férey, G. *Journal of Solid State Chemistry*, **1994**, *111*, 403.
- (12) Sassoie, C.; Marrot, J.; Loiseau, T.; Férey, G. *Chemistry of Materials*, **2002**, *14*, 1340.
- (13) Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Jiang, J.; Afeworki, M.; Dorset, D. L.; Soled, S. L.; Strohmaier, K. G. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2010**, *107*, 13997.
- (14) Freyhardt, C. C.; Tsapatsis, M.; Lobo, R. F.; Balkus, K. J.; Davis, M. E. *Nature*, **1996**, *381*, 295.
- (15) Wagner, P.; Yoshikawa, M.; Tsuji, K.; Davis, M. E.; Lovallo, M.; Taspatsis, M. *Chemical Communications*, **1997**, *22*, 2179.
- (16) Burton, A.; Elomari, S.; Chen, C. Y.; Harris, T. V.; Vittoratos, E. S. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2004**, *154 A*, 126.
- (17) Staab, H. A.; Saupe, T. *Angewandte Chemie International Edition*, **1988**, *27*, 865.
- (18) Llamas-Saiz, A. L.; Foces-Foces, C.; Elguero, J. *Journal of Molecular Structure*, **1994**, *328*, 297.
- (19) Rodriguez, I.; Sastre, G.; Corma, A.; Iborra, S. *Journal of Catalysis*, **1999**, *183*, 14.

- (20) Corma, A.; Iborra, S.; Rodriguez, I.; Sánchez, F. *Journal of Catalysis*, **2002**, *211*, 208.
- (21) Gianotti, E.; Diaz, U.; Coluccia, S.; Corma, A. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, *13*, 11702.
- (22) Davis, M. E.; Lobo, R. F. *Chemistry of Materials*, **1992**, *4*, 756.
- (23) Antonijevic, S.; Ashbrook, S. E.; Biedasek, S.; Walton, R. I.; Wimperis, S.; Yang, H. *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, *128*, 8054.
- (24) Liu, P.; Ren, J.; Sun, Y. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, *114*, 365.
- (25) Zhang, D.; Oleynikov, P.; Hovmöller, S.; Zou, X. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, **2010**, *225*, 94.
- (26) Wan, W.; Sun, J.; Hovmöller, S.; Zou, X. The Rotation Electron Diffraction (RED) software package—data collection and data processing. Available at [www.calidris-em.com](http://www.calidris-em.com).
- (27) Pophale, R.; Cheeseman, P. A.; Deem, M. W. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, *13*, 12407.
- (28) Foster, M.; Treacy, M. A database of hypothetical zeolite structures. Available at [www.hypotheticalzeolites.net/DATABASE/DEEM/](http://www.hypotheticalzeolites.net/DATABASE/DEEM/), reference number 8236886, **2010**.
- (29) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *Journal of Chemical Physics*, **1992**, *97*, 2571.
- (30) Wozniak, K.; He, H.; Klinowski, J.; Jones, W.; Barr, T. L. *Journal of Physical Chemistry*, **1995**, *99*, 14667.
- (31) Wozniak, K.; He, H.; Klinowski, J.; Barr, T. L.; Milart, P. *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, *100*, 11420.
- (32) Woźnaik, K.; Krygowski, T. M.; Pawlak, D.; Kolodziejcki, W.; Grech, E. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1997**, *10*, 814.
- (33) Young, R. *The Rietveld Method*. IUCr Book Series (Oxford Univ Press, New York). **1993**.

## **Capítulo 7. CONCLUSIONES GENERALES**



A lo largo de los capítulos dedicados a la discusión de resultados de la presente tesis doctoral, se han ido citando de manera detallada las conclusiones obtenidas en cada uno de ellos. No obstante, a continuación se enumeran de forma más general las conclusiones más relevantes de los estudios referidos a la síntesis de zeolitas/zeotipos con distinta topología de red con interés para distintos procesos de interés industrial.

### **7.1. Síntesis de materiales microporosos mediante el uso de complejos metálicos como ADEOs**

#### **7.1.1.- Zeolita SSZ-13**

- El efecto cooperativo del ADEO TMAda y del complejo metálico de cobre (Cu-TEPA) ha permitido sintetizar de manera directa la zeolita Cu-SSZ-13.

- Se ha observado que los centros metálicos catiónicos se estabilizan de manera diferente cuando la zeolita Cu-SSZ-13 se sintetiza en medio alcalino o en medio fluoruro. Este hecho afecta tanto a las propiedades físico-químicas del material como a su actividad catalítica para la RCS de NOx.

- Los catalizadores Cu-SSZ-13 sintetizados en medio alcalino, presentan unas buenas propiedades catalíticas para la RCS de NOx, y una elevada estabilidad hidrotérmal cuando se tratan en presencia de vapor de agua a 750°C durante 13 horas.

### 7.1.2.- SAPO-34

- Se ha optimizado la preparación en una “sola etapa” del zeotipo Cu-SAPO-34 con elevados rendimientos de sólido, mejores propiedades físico-químicas y una elevada estabilidad hidrotermal.

- Se ha mostrado que la capacidad de la estructura zeolítica para estabilizar las especies Cu<sup>2+</sup> en posición extra-red depende preferentemente de la adecuada distribución del silicio, favoreciendo la estabilidad hidrotermal del catalizador.

- Los catalizadores Cu-SAPO-34 optimizados, presenta unas buenas propiedades catalíticas para la RCS de NOx y una elevada estabilidad hidrotermal cuando se tratan en presencia de vapor de agua a 750°C.

### 7.1.3.- SAPO-18

- Se ha empleado por primera vez la molécula DMDMP en la síntesis del zeotipo SAPO-18, permitiendo una mejor distribución de las especies de silicio.

- La combinación de la molécula orgánica DMDMP junto con el complejo de cobre Cu-TETA, ha permitido la preparación directa de catalizadores Cu-SAPO-18, los cuales se han mostrado muy activos y altamente estables para la RCS de NOx.

## 7.2. Síntesis de materiales microporosos mediante el uso de ADEOs auto-ensamblados a través de interacciones $\pi$ - $\pi$

### 7.2.1.- Zeotipo STA-6

- Se ha observado que el uso del catión aromático voluminoso y rígido MTPQ, el cual puede auto-ensamblarse en el medio de síntesis a través de

interacciones  $\pi$ - $\pi$ , permite obtener por primera vez el zeotipo STA-6 puro en forma de SAPO.

- Además, se ha mostrado que los dímeros MTPQ auto-ensamblados a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$ , permiten controlar la distribución de silicio en la estructura del silicoaluminofosfato STA-6.

### **7.2.2.- Zeotipo SAPO-42**

- El auto-ensamblaje a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  del catión aromático DDBQ, ha permitido llevar a cabo por primera vez la síntesis del SAPO-42 en ausencia de aniones fluoruro en el medio de síntesis.

- La combinación racional de moléculas aromáticas y aniones fluoruro, ha permitido obtener la síntesis del zeotipo SAPO-42 con diferentes tamaños de cristal, morfología, distribución de silicio y fortaleza ácida.

### **7.3. Síntesis de materiales microporosos mediante el uso de esponjas de protones como ADEOs**

#### **7.3.1.- SAPO ITQ-51**

- Las esponjas de protones aromáticas se han empleado por primera vez como ADEOs en la síntesis de zeolitas, permitiendo la síntesis del silicoaluminofosfato ITQ-51, el cual presenta poros de tamaño extra-grande con un sistema de canales monodireccionales de 16 miembros.

- Estudios experimentales y computacionales han permitido determinar que la esponja de protones DMAN actúa como ADEO formando dímeros

voluminosos a través de interacciones electrostáticas y de Van der Waals, estabilizando y permitiendo la formación de poros extra-grandes.

## **Anexo 1. Figuras**



## **Capítulo 1:**

Figura 1.1.1. Unidades de construcción secundarias de las zeolitas .....	4
Figura 1.2.1. Diámetro de poro de las zeolitas: A (LTA), ZSM-5 (MFI), Beta (BEA) y UTD-1 (DON).....	5
Figura 1.3.1. Mecanismos de incorporación del silicio en la red de un AIPO.....	9
Figura 1.4.1. Curva de crecimiento cristalino de una zeolita.....	11
Figura 1.4.2. Representación esquemática del mecanismo de cristalización de la zeolita ZSM-5 (MFI) <sup>[30]</sup> .....	14

## **Capítulo 3:**

Figura 3.1.1. Compuestos orgánicos empleados en la presente tesis doctoral como ADEOs.....	43
Figura 3.3.1. Rampas de temperatura seleccionadas para el tratamiento térmico de los materiales preparados en presencia de vapor de agua.....	58
Figura 3.4.1. Desplazamientos químicos de los diferentes entornos de silicio en SAPOs .....	66

## **Capítulo 4:**

Figura 4.2.1. Localización de los átomos de Cu en la estructura de la zeolita SSZ-13 (CHA) .....	82
Figura 4.2.2. Fases obtenidas empleando el complejo Cu-TEPA y el TMAda como ADEOs en medio alcalino .....	86
Figura 4.2.3. Patrones de difracción de rayos X de los diferentes materiales Cu-SSZ-13 sintetizados en medio alcalino .....	87
Figura 4.2.4. Espectros de UV-Vis del complejo Cu-tetraetilenpentamina (Cu-TEPA) en disolución y de los materiales Cu-SSZ-13 sin calcinar .....	89
Figura 4.2.5. Imágenes de SEM de a) Cu-SSZ13-1, b) Cu-SSZ13-2, c) Cu-SSZ13-3 y d) Cu-SSZ13-4 .....	90
Figura 4.2.6. Isotherma de adsorción de N <sub>2</sub> de las muestras Cu-SSZ13-2 y Cu-SSZ13-4 calcinadas a 550°C.....	90

Figura 4.2.7. Espectros de infrarrojo tras la adsorción de piridina en la muestra Cu-SSZ13-2 (sintetizada empleando una metodología de síntesis directa) y la zeolita Cu-Beta (intercambiada con cobre).....	92
Figura 4.2.8. Actividad catalítica de las muestras Cu-SSZ-13 sintetizadas en medio alcalino .....	93
Figura 4.2.9. Patrón de difracción de rayos X del material Cu-SSZ13-2 tras ser tratado con vapor de agua a 750°C durante 13 horas .....	95
Figura 4.2.10. Actividad catalítica para la RCS de NOx del catalizador Cu-SSZ13-2 tras ser tratado con vapor de agua a 750°C durante 13 horas .....	95
Figura 4.2.11. Diagrama de fases obtenido en la síntesis de la zeolita Cu-SSZ-13 en medio fluoruro .....	97
Figura 4.2.12. Patrón de difracción de rayos X de la zeolita Cu-SSZ13-5 sin calcinar .....	98
Figura 4.2.13. Espectros de UV-Vis del complejo en disolución y de la zeolita Cu-SSZ13-5 sin calcinar .....	98
Figura 4.2.14. Actividad catalítica de la muestra Cu-SSZ13-5 calcinada.....	100
Figura 4.2.15. Fases obtenidas usando TMAda y Cu-TEPA como agentes directores de estructura en medio fluoruro, tras aumentar las cantidades de NH <sub>4</sub> F y de TMAda en el gel de síntesis.....	101
Figura 4.2.16. Difractogramas de rayos X de las muestras Cu-SSZ13-6 y Cu-SSZ13-7 sintetizadas en medio fluoruro .....	102
Figura 4.2.17. Espectros UV-Vis de las muestras Cu-SSZ13-6 y Cu-SSZ13-7.....	103
Figura 4.2.18. Imágenes de SEM de las muestras Cu-SSZ13-6 y Cu-SSZ13-7.....	104
Figura 4.2.19. Actividad catalítica de las muestras Cu-SSZ13-6 y Cu-SSZ13-7.....	105
Figura 4.2.20. Comparación de la actividad catalítica de la muestras Cu-SSZ13-2 (sintetizada en medio alcalino) y Cu-SSZ13-7 (sintetizada en medio fluoruro) .....	106
Figura 4.3.1. Diagrama de fases obtenido utilizando Cu-TEPA como único ADEO .....	110
Figura 4.3.2. Patrones de difracción de rayos X de la muestra Cu-SAPO-34-1 sin calcinar y calcinada.....	111
Figura 4.3.3. Actividad catalítica para la RCS de NOx de los SAPO-34 sintetizados con Cu-TEPA como único ADEO y del SAPO-34 intercambiado con Cu .....	113

Figura 4.3.4. Diagrama de fases obtenido utilizando diferentes contenidos de Cu-TEPA con un exceso de TEPA.....	115
Figura 4.3.5. Difractograma de rayos X del material más cristalino obtenido usando Cu-TEPA combinado con un exceso de la molécula TEPA.....	115
Figura 4.3.6. Diagrama de fases obtenido utilizando el complejo Cu-TEPA y la molécula DEA como ADEOs.....	117
Figura 4.3.7. Difractogramas de rayos X de los Cu-SAPO-34 sin calcinar obtenidos utilizando Cu-TEPA y DEA como ADEOs .....	118
Figura 4.3.8. Espectros UV-Vis de las muestras Cu-SAPO-34 sin calcinar, obtenidos utilizando el complejo Cu-TEPA y la molécula orgánica DEA como ADEOs.....	119
Figura 4.3.9. Imágenes de SEM de a) SAPO34-7, b) SAPO34-8.....	120
Figura 4.3.10. Isoterma de adsorción de N <sub>2</sub> de la muestra SAPO34-7 .....	121
Figura 4.3.11. Actividad catalítica para la RCS de NO <sub>x</sub> de los catalizadores Cu-SAPO-34 sintetizados utilizando Cu-TEPA y DEA como ADEOs .....	122
Figura 4.3.12. Patrones de difracción de rayos X de los materiales Cu-SAPO-34 tras tratamientos severos a alta temperatura en presencia de vapor de agua .....	123
Figura 4.3.13. Actividad catalítica para la reacción de RCS de NO <sub>x</sub> de los materiales SAPO34-7 y -8, tras ser tratados a 600°C durante 13 horas en presencia de vapor .....	124
Figura 4.3.14. RMN de sólidos de <sup>29</sup> Si del catalizador SAPO34-7 sintetizado usando Cu-TEPA y DEA como ADEOs .....	126
Figura 4.3.15. Patrones de difracción de RX de las muestras Cu-SAPO-34 sintetizadas según las condiciones de síntesis descritas en la Tabla 4.3.6.....	128
Figura 4.3.16. Espectro de UV-Vis del complejo Cu-TEPA en disolución y de las muestras Cu-SAPO-34 sintetizadas según las condiciones de síntesis descritas en la Tabla 4.3.6. ....	130
Figura 4.3.17. RMN de sólidos de <sup>29</sup> Si de los materiales Cu-SAPO-34 sintetizados según las condiciones de síntesis descritas en la Tabla 4.3.6. ....	133
Figura 4.3.18. Actividad catalítica para la reacción de RCS de NO <sub>x</sub> de los catalizadores SAPO34-9 y SAPO34-10 en su forma calcinada.....	134

Figura 4.3.19. Patrones de difracción de RX de los catalizadores SAPO34-9 y -10 sintetizados según las condiciones de síntesis descritas en la Tabla 4.3.6.....	135
Figura 4.3.20. Actividad catalítica para la RCS de NOx del catalizador SAPO34-10 sintetizado según las condiciones descritas en la Tabla 4.3.6, tras ser tratado con vapor de agua a 750°C durante 13 horas .....	136
Figura 4.3.21. Patrones de difracción de rayos X de los materiales Cu-SAPO-34 con distintas relaciones de P/Al.....	138
Figura 4.3.22. Actividad catalítica para la reacción de RCS de NOx de los materiales SAPO34-11, -13 y -15.....	140
Figura 4.3.23. Patrones de difracción de rayos X de las muestras Cu-SAPO-34 sintetizados según la Tabla 4.3.9, después de ser tratados a 750°C durante 13 horas.....	141
Figura 4.3.24. Patrón de difracción de rayos X del material obtenido utilizando una combinación de tres ADEOs .....	144
Figura 4.3.25. RMN de sólidos de <sup>13</sup> C de los catalizadores SAPO34-10 y SAPO34-17 sin calcinar.....	146
Figura 4.3.26. Espectros de UV-Vis de la muestra SAPO34-17 sintetizada utilizando la combinación de tres moléculas orgánicas como ADEOs y del complejo Cu-TEPA en disolución .....	147
Figura 4.3.27. RMN de sólidos de <sup>29</sup> Si de la muestra SAPO34-17 calcinada .....	148
Figura 4.3.28. Actividad catalítica para la reacción de RCS de NOx del material SAPO34-17 calcinado .....	149
Figura 4.3.29. Patrón de difracción de rayos X de la muestra SAPO34-17 tratada con vapor a 750°C durante 13 horas.....	149
Figura 4.3.30. Actividad catalítica para la reacción de RCS de NOx del material SAPO34-17 calcinado y tratado hidrotermalmente a 750°C durante 13 horas.....	150
Figura 4.3.31. Perfil de TPR- H <sub>2</sub> de la muestra SAPO34-17 calcinada y tratada con vapor a 750°C durante 13 horas.....	152
Figura 4.3.32. Espectros XPS de Cu <sub>2</sub> p <sub>3/2</sub> de las muestras SAPO34-17 calcinada y tratada con vapor a 750°C durante 13 horas .....	152

Figura 4.3.33. Espectros de FTIR tras adsorber CO a $-175^{\circ}\text{C}$ en las muestras SAPO34-17 calcinada (A) y tras ser tratada con vapor (B). Cada muestra se ha medido a distintas presiones de CO: 0.45-0.5 (a), 0.65-0.71 (b), 0.85-0.90 (c), 1.0- 1.10 (d), 1.25-1.35 (e) y 1.45-1.52 mbar (f).....	154
Figura 4.3.34. Espectros de FTIR tras adsorber NO a $-175^{\circ}\text{C}$ en las muestras SAPO34-17 calcinada (A) y tras ser tratada con vapor (B). Cada muestra se ha medido a distintas presiones de NO: 0.10-0.12 (a), 0.20-0.23 (b), 0.28-0.31 (c), 0.45-0.51 (d) y 0.57-0.62 mbar (e) .....	155
Figura 4.4.1. Estructura de la zeolita SSZ-39 (AEI) .....	158
Figura 4.4.2. Condiciones de síntesis estudiadas utilizando DIPEA como ADEO, combinado con dos complejos de cobre diferentes (Cu-TETA y Cu-TEPA). (T = $175^{\circ}\text{C}$ , condiciones estáticas, t = 12 horas).....	160
Figura 4.4.3. Patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas usando DIPEA como ADEO combinado con diferentes complejos de cobre .....	161
Figura 4.4.4. Espectros de UV-Vis de la muestra SAPO18-1 sin calcinar y del complejo Cu-TEPA en disolución .....	162
Figura 4.4.5. RMN de sólidos de $^{29}\text{Si}$ del catalizador SAPO18-1 preparado por síntesis directa.....	163
Figura 4.4.6. Actividad catalítica para la reacción de RCS de NO <sub>x</sub> de los catalizadores Cu-SAPO-18 sintetizados utilizando DIPEA como ADEO combinado con diferentes complejos de cobre.....	164
Figura 4.4.7. Condiciones de síntesis estudiadas usando el catión DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEOs.....	166
Figura 4.4.8. Patrones de difracción de rayos X de los materiales Cu-SAPO-18 sintetizados empleando DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEOs.....	167
Figura 4.4.9. Espectros UV-Vis de la muestra SAPO18-6 sin calcinar y del complejo Cu-TETA en disolución.....	168
Figura 4.4.10. Imágenes SEM de las muestras SAPO18-5 (A), SAPO18-6 (B), y SAPO18-7 (C), e imagen de FE-SEM de la muestra SAPO18-6 (D).....	169
Figura 4.4.11. RMN de sólidos de $^{29}\text{Si}$ de la muestra SAPO18-6 sintetizada usando la molécula DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEOs .....	170
Figura 4.4.12. Actividad catalítica para la reacción de RCS de NO <sub>x</sub> de las muestras Cu-SAPO-18 sintetizadas empleando DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEOs, y del SAPO-18 intercambiado con Cu .....	171

Figura 4.4.13. Patrones de difracción de rayos X de los materiales Cu-SAPO-18 tras ser tratados con vapor a 750°C durante 13 horas.....	173
Figura 4.4.14. Actividad catalítica para la reacción de RCS de NO <sub>x</sub> de los materiales SAPO18-5 y SAPO18-6, tras ser tratados con vapor a 750°C durante 13 horas.....	174
Figura 4.4.15. TPR-H <sub>2</sub> del catalizado SAPO18-6, calcinado y tratado con vapor a 750°C .....	175
Figura 4.4.16. Patrones de difracción de rayos X de las muestras SAPO18-8 y -9 sintetizadas empleando la molécula orgánica DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEOs a 190°C .....	177
Figura 4.4.17. Imágenes de FE-SEM de las muestras SAPO18-8 (A) y -9 (B) sintetizadas utilizando la molécula DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEO a 190°C .....	178
Figura 4.4.18. Espectro de RMN de sólidos de <sup>29</sup> Si de la muestra SAPO18-9.....	179
Figura 4.4.19. Patrones de difracción de rayos X de las muestras SAPO18-8 y -9 tratadas con vapor a 750°C durante 13 horas.....	180
Figura 4.4.20. Actividad catalítica para la reacción de RCS de NO <sub>x</sub> de los materiales Cu-SAPO-18 sintetizados a 190°C usando la molécula DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEOs .....	181
Figura 4.4.21. TPR-H <sub>2</sub> del catalizador SAPO18-9 calcinado y tratado con vapor a 750°C .....	182

## **Capítulo 5:**

Figura 5.1.1. ADEOs auto-ensamblados a través de interacciones π-π.....	190
Figura 5.2.1. Fases obtenidas usando la molécula MTPQ como ADEO .....	193
Figura 5.2.2. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para las muestras SAS-1 y SAS-2.....	194
Figura 5.2.3. Espectros de RMN de sólidos de <sup>13</sup> C de los materiales STA-6 sin calcinar y espectro de RMN de líquidos de <sup>13</sup> C de la disolución acuosa de la molécula orgánica MTPQ. Las bandas de rotación se destacan con asteriscos.....	195
Figura 5.2.4. Análisis termogravimétrico de la muestra SAS-1 sin calcinar .....	196
Figura 5.2.5. Espectro UV-Vis de la molécula MTPQ en solución acuosa.....	197

Figura 5.2.6. Espectros de fluorescencia de las disoluciones acuosas de la molécula MTPQ $5 \cdot 10^{-4}$ M (a), 3 M (b) y del material SAS-2 sin calcinar (c) a una $\lambda_{exc} = 265$ m.....	199
Figura 5.2.7. Espectros de fluorescencia de la disolución acuosa $5 \cdot 10^{-4}$ M de la molécula MTPQ (a), y del material SAS-2 sin calcinar (b), obtenidos para $\lambda_{exc} = 255, 260$ y $265$ m.....	200
Figura 5.2.8. Imágenes de SEM de las muestras SAS-1 (a) y SAS-2 (b) .....	201
Figura 5.2.9. Espectros de RMN de sólidos de $^{31}\text{P}$ (A) y de $^{27}\text{Al}$ (B) de las muestras SAS-1 y SAS-2.....	202
Figura 5.2.10. Espectros de RMN de sólidos de $^{29}\text{Si}$ de las muestras SAS-1 y SAS-2.....	203
Figura 5.2.11. Diagrama de fases obtenido usando la molécula MTPQ como ADEO y un menor contenido de silicio en el medio de síntesis .....	205
Figura 5.2.12. Patrones de difracción de rayos X de las muestras SAS-3 y SAS-4 sin calcinar sintetizadas con un menor contenido de silicio en el medio de síntesis y de la muestra SAS-4 calcinada.....	206
Figura 5.2.13. Espectro de RMN de sólidos de $^{13}\text{C}$ de la muestra sin calcinar SAS-4 y espectro de RMN de líquidos de $^{13}\text{C}$ de la disolución acuosa de la molécula orgánica MTPQ. Las bandas de rotación se destacan con asteriscos .....	206
Figura 5.2.14. Imágenes de SEM de los materiales SAS-3 (a) y SAS-4 (b).....	207
Figura 5.2.15. Espectros de RMN de sólidos de $^{29}\text{Si}$ de las muestras SAS-3 y SAS-4.....	208
Figura 5.2.16. Análisis termogravimétrico de la muestra SAS-4.....	209
Figura 5.3.1. Cavidades presentes en los zeotipos SAPO-42 (LTA) (a) y STA-6 (SAS) (b) .....	213
Figura 5.3.2. Moléculas orgánicas aromáticas propuestas para la síntesis de zeotipos de poro pequeño con grandes cavidades.....	214
Figura 5.3.3. Diagrama de fases obtenido empleando la molécula orgánica DDBQ como ADEO .....	215
Figura 5.3.4. Patrones de difracción de rayos X de las muestras LTA-1 y LTA-2 sin calcinar .....	215
Figura 5.3.5. Imagen de SEM del material LTA-2 (SAPO-42) .....	216
Figura 5.3.6. Diagrama de fases obtenido empleando la molécula DDBQ como ADEO e introduciendo un 5 % en peso de siembra.....	217

Figura 5.3.7. Patrones de difracción de rayos X de las muestras LTA-3 y LTA-4 sin calcinar y de la muestra LTA-4 calcinada .....	218
Figura 5.3.8. Imágenes de SEM de las muestras LTA-3 (a) y LTA-4 (b) .....	218
Figura 5.3.9. Espectros de RMN de sólidos de $^{13}\text{C}$ del material LTA-4 sin calcinar (arriba) y de RMN de líquidos de $^{13}\text{C}$ de la molécula DDBQ (abajo).....	220
Figura 5.3.10. Espectro de UV-Vis de la molécula aromática DDBQ en disolución acuosa .....	222
Figura 5.3.11. Espectros de fluorescencia ( $\lambda_{\text{exc}} = 284 \text{ nm}$ ) de una disolución acuosa diluida de DDBQ ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) (a), disolución acuosa concentrada (1 M) (b) y del material LTA-4 sin calcinar (c) .....	223
Figura 5.3.12. Espectro de RMN de sólidos de $^{29}\text{Si}$ de la muestra LTA-4.....	224
Figura 5.3.13. Perfil de $\text{NH}_3\text{-TPD}$ de la muestra LTA-4 calcinada.....	225
Figura 5.3.14. Patrones de difracción de rayos X de las muestras LTA-5 sin calcinar y calcinada.....	228
Figura 5.3.15. Imagen de SEM de la muestra LTA-5 sintetizada en medio fluoruro empleando la molécula MTPQ como ADEO.....	228
Figura 5.3.16. Espectro de UV-Vis de la molécula aromática MTPQ en disolución acuosa .....	230
Figura 5.3.17. Espectros de fluorescencia ( $\lambda_{\text{exc}} = 265 \text{ nm}$ ) de una disolución acuosa diluida de MTPQ ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) (a), disolución acuosa concentrada de MTPQ (1 M) (b) y del material LTA-5 sin calcinar (c) .....	231
Figura 5.3.18. Espectro de RMN de sólidos de $^{29}\text{Si}$ de la muestra LTA-5 sin calcinar .....	232
Figura 5.3.19. Espectro de RMN de sólidos de $^{19}\text{F}$ de la muestra LTA-5 sin calcinar .....	233
Figura 5.3.20. Patrón de difracción de rayos X de la muestra LTA-6 sin calcinar y calcinada.....	234
Figura 5.3.21. Imagen de SEM de la muestra LTA-6 .....	235
Figura 5.3.22. Espectros de fluorescencia ( $\lambda_{\text{exc}} = 265 \text{ nm}$ ) de la disolución acuosa diluida de MTPQ ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) (a), disolución acuosa concentrada de MTPQ (1 M) (b), y del material LTA-6 sin calcinar (c) .....	236
Figura 5.3.23. Espectro de RMN de sólidos de $^{19}\text{F}$ de la muestra LTA-6 sin calcinar .....	237

Figura 5.3.24. Espectro de RMN de sólidos de $^{29}\text{Si}$ de la muestra LTA-6 sin calcinar .....	238
Figura 5.3.25. Desorción de $\text{NH}_3$ a temperatura programada de la muestra LTA-6.....	239
Figura 5.3.26. Selectividades a productos obtenidos en la conversión de metanol utilizando el material LTA-4 como catalizador .....	240

**Capítulo 6:**

Figura 6.1.1. Esponja de protones DMAN .....	249
Figura 6.2.1. Diagrama de fases obtenido utilizando la esponja de protones DMAN como ADEO .....	250
Figura 6.2.2. Patrones de difracción de rayos X de la muestra ITQ-51 sin calcinar y calcinada.....	251
Figura 6.2.3. Patrones de difracción de rayos X de la muestra ITQ-51 tratada a diferentes temperaturas .....	252
Figura 6.2.4. Espectros de RMN de sólidos de $^{13}\text{C}$ del zeotipo ITQ-51 (arriba) y espectro de RMN de líquidos de $^{13}\text{C}$ de la esponja de protones DMAN (abajo) .....	253
Figura 6.2.5. Imagen de SEM del zeotipo ITQ-51.....	253
Figura 6.2.6. A) Isoterma de adsorción de $\text{N}_2$ del zeotipo ITQ-51, y B) distribución del diámetro de poro del zeotipo ITQ-51 obtenido por adsorción de Ar .....	254
Figura 6.2.7. Espectro del RMN de sólidos de $^{31}\text{P}$ del zeotipo ITQ-51 calcinado .....	255
Figura 6.2.8. Espectro del RMN de $^{27}\text{Al}$ del zeotipo ITQ-51 calcinado.....	256
Figura 6.2.9. Espectro bidimensional de RMN de sólidos de $^{27}\text{Al}$ 3QMAS del zeotipo ITQ-51 calcinado.....	256
Figura 6.2.10. Espectro del RMN de sólidos de $^{29}\text{Si}$ del zeotipo ITQ-51 calcinado .....	257
Figura 6.2.11. Patrón de difracción de rayos X del zeotipo ITQ-51 junto al refinamiento Rietveld del mismo. Se muestran los patrones de difracción de rayos X observado y calculado, junto a las diferencias entre ellos. Se aumenta la zona central del difractograma, para mostrar el ajuste con más detalles .....	258

Figura 6.2.12. Vista de la estructura ITQ-51 a lo largo de c (izquierda), de b (centro) y de a (derecha).....	260
Figura 6.2.13. Las cadenas de construcción presentes en el material ITQ-51: (a) cadena lau, (b) cadena helicoidal de 4 anillos.....	260
Figura 6.3.1. RMN de sólidos de $^1\text{H}$ de la molécula DMAN (a), del complejo formado por la molécula orgánica DMAN y el ácido ortofosfórico (b), y del zeotipo ITQ-51 sin calcinar (c) .....	263
Figura 6.3.2. Espectro de UV-Vis de la disolución acuosa de DMAN.....	264
Figura 6.3.3. Espectros de fluorescencia de las disoluciones acuosas a diferentes concentraciones de DMAN y del zeotipo ITQ-51 sin calcinar a distintas $\lambda_{\text{exc}}$ [a) $\lambda_{\text{exc}} = 270$ , b) $\lambda_{\text{exc}} = 285$ y c) $\lambda_{\text{exc}} = 300$ ]. La flecha indica una emisión de segundo orden .....	265
Figura 6.3.4. Espectro de RMN de líquidos de $^1\text{H}$ de la disolución $5 \cdot 10^{-4}$ M (a), y 3 M (b), y del RMN de sólidos de $^1\text{H}$ de la muestra sin calcinar ITQ-51 (c).....	267
Figura 6.3.5. Patrón de difracción de rayos X del zeotipo ITQ-51 sin calcinar, junto al refinamiento Rietveld del mismo. Se muestran los patrones de difracción de RX observado y calculado, a la vez que las diferencias entre ellos (parte inferior). Se amplía la zona central del difractograma para mostrar el ajuste entre los patrones observado y calculado .....	268
Figura 6.3.6. Estructura del zeotipo ITQ-51 sin calcinar vista a lo largo del eje [001] (a), y del eje [010] (b) .....	270
Figura 6.3.7. Vistas de la celda unidad calculada para el zeotipo ITQ-51 sin calcinar mediante cálculos teóricos.....	271
Figura 6.3.8. Dímeros formados por las moléculas DMAN en el interior del zeotipo ITQ-51.....	273

## **Anexo 2. Tablas**



### **Capítulo 3:**

Tabla 3.4.1. Condiciones generales de adquisición de los espectros de RMN en sólidos .....	67
Tabla 3.5.1. Condiciones de reacción empleadas en la reacción de RCS de NOx.....	72

### **Capítulo 4:**

Tabla 4.2.1. Diseño experimental de la síntesis del catalizador Cu-SSZ-13 en medio alcalino .....	86
Tabla 4.2.2. Análisis químico de los diferentes materiales Cu-SSZ-13.....	88
Tabla 4.2.3. Propiedades texturales de las muestras Cu-SSZ13-2, Cu-SSZ13-4 y SSZ-13 sin cobre .....	91
Tabla 4.2.4. Diseño experimental empleado para llevar a cabo la síntesis de la zeolita Cu-SSZ-13 en medio fluoruro.....	96
Tabla 4.2.5. Análisis químico de las muestras Cu-SSZ13-6 y Cu-SSZ13-7 .....	103
Tabla 4.3.1. Diseño experimental de la síntesis directa del Cu-SAPO-34 usando Cu-TEPA como único ADEO .....	109
Tabla 4.3.2. Análisis químico y elemental de las muestras Cu-SAPO-34 obtenidas usando Cu-TEPA como único ADEO .....	112
Tabla 4.3.3. Diseño experimental de la síntesis del Cu-SAPO-34, utilizando Cu-TEPA y un exceso de TEPA como ADEOs .....	114
Tabla 4.3.4. Diseño experimental para la síntesis del Cu-SAPO-34 utilizando el complejo Cu-TEPA y la molécula orgánica DEA como ADEOs .....	117
Tabla 4.3.5. Análisis químico y elemental de las muestras Cu-SAPO-34 obtenidas utilizando el complejo Cu-TEPA y la molécula orgánica DEA como ADEOs.....	119
Tabla 4.3.6. Relaciones molares empleadas para la síntesis de los materiales Cu-SAPO-34, disminuyendo el contenido de Si y de Cu-TEPA en el medio de síntesis.....	127
Tabla 4.3.7. Análisis químico y rendimiento de los materiales Cu-SAPO-34 sintetizados según las condiciones de síntesis descritas en Tabla 4.3.6.....	129
Tabla 4.3.8. Análisis elemental de los materiales Cu-SAPO-34 sintetizados según las condiciones de síntesis descritas en Tabla 4.3.6.....	129

Tabla 4.3.9. Relaciones molares empleadas para la síntesis de los materiales Cu-SAPO-34.....	137
Tabla 4.3.10. Análisis químico de los materiales Cu-SAPO-34.....	139
Tabla 4.3.11. Relaciones molares empleadas para la síntesis de los materiales SAPO34-15 y SAPO34-17 .....	143
Tabla 4.3.12. Análisis químico y rendimientos sólidos de los materiales Cu-SAPO-34 sintetizados .....	145
Tabla 4.3.13. Análisis elemental de los diferentes materiales Cu-SAPO-34 sintetizados .....	145
Tabla 4.4.1. Análisis químico de la muestra SAPO18-1 .....	162
Tabla 4.4.2. Análisis químico y elemental de los materiales Cu-SAPO-18.....	167
Tabla 4.4.3. Condiciones de síntesis de los catalizadores Cu-SAPO-18 sintetizados utilizando DMDMP y el complejo Cu-TETA como ADEOs a 190°C .....	176
Tabla 4.4.4. Análisis químico de las muestras SAPO18-8 y -9 sintetizadas utilizando DMDMP como ADEO a 190°C.....	178

## **Capítulo 5:**

Tabla 5.2.1. Diseño experimental para la síntesis del zeotipo STA-6 usando la molécula MTPQ como ADEO.....	192
Tabla 5.2.2. Análisis elemental de la muestra SAS-1 sin calcinar .....	195
Tabla 5.2.3. Diseño experimental de los zeotipos STA-6 con menor contenido de silicio en el gel de síntesis.....	204
Tabla 5.2.4. Análisis elemental del silicoaluminofosfato SAS-4.....	207
Tabla 5.2.5. Análisis químico de las muestras SAS-3 y SAS-4 .....	209
Tabla 5.3.1. Análisis químico y elemental de las muestras LTA-3 y LTA-4.....	219
Tabla 5.3.2. Propiedades texturales de los materiales LTA-3 y LTA-4 .....	219
Tabla 5.3.3. Cuantificación de los centros ácidos de la muestra LTA-4 a partir de la deconvolución del perfil de NH <sub>3</sub> -TPD.....	225
Tabla 5.3.4. Análisis químico y elemental de la muestra LTA-5 sintetizada en medio fluoruro usando la molécula orgánica MTPQ como ADEO .....	229
Tabla 5.3.5. Propiedades texturales del material LTA-5.....	231
Tabla 5.3.6. Análisis químico y elemental de la muestra LTA-6.....	235

Tabla 5.3.7. Estimación de la acidez de la muestra LTA-6 determinada mediante NH <sub>3</sub> -TPD.....	239
---	-----

**Capítulo 6:**

Tabla 6.2.1. Datos cristalográficos para el refinamiento Rietveld del material calcinado deshidratado ITQ-51. GOF, calidad de ajuste; R <sub>p</sub> , perfil no ponderado del factor R; R <sub>wp</sub> , perfil ponderado del factor R; R <sub>exp</sub> , factor R esperado; R <sub>F</sub> , factor de R basado en el F <sub>2</sub> .....	259
Tabla 6.3.1. Datos cristalográficos para el refinamiento Rietveld del zeotipo ITQ-51 sin calcinar. GOF, calidad de ajuste; R <sub>p</sub> , perfil no ponderado del factor R; R <sub>wp</sub> , perfil ponderado del factor R; R <sub>exp</sub> , factor R esperado; R <sub>F</sub> , factor de R basado en el F <sub>2</sub> .....	269
Tabla 6.3.2. Comparación entre los parámetros de la celda unidad obtenidos de forma experimental y teórica para el zeotipo ITQ-51 sin calcinar .....	272
Tabla 6.3.3. Energía de estabilización (kJ/mol) del ADEO en el zeotipo ITQ-51. Los valores se han calculado a partir de la carga óptima, la cual incluye cuatro moléculas de ADEO en la celda unidad de 1 x 1 x 2 del zeotipo ITQ-51. Con estos valores, la energía de estabilización total se obtiene con la siguiente ecuación ( $\Delta E_{\text{síntesis}} = \Delta E_{\text{estructura}} + E_{\text{estructura'-ADEO'}} + \Delta E_{\text{ADEO-ADEO}} + \Delta E_{\text{ADEO}}$ ) .....	273

