

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

(UPV-CSIC)

**PREPARACIÓN DE ZEOLITAS DE PORO
PEQUEÑO CON CONTROL DE SUS
PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS PARA SU
APLICACIÓN EN CATÁLISIS**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Nuria Martín García

Dirigida por:

Dr. Manuel Moliner Marín

Diciembre 2017

Valencia



**INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA**



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

D. MANUEL MOLINER MARÍN, Científico Titular del Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC).

CERTIFICA: Que la presente tesis doctoral, titulada: **“Preparación de zeolitas de poro pequeño con control de sus propiedades físico-químicas para su aplicación en catálisis”**, ha sido desarrollada por NURIA MARTÍN GARCÍA, en el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC) de la Universidad Politécnica de Valencia.

D. Manuel Moliner Marín

RESUMEN

La presente tesis doctoral se centra en la preparación de zeolitas de poro pequeño (3.5-4 Å), en concreto, aquellas cuya estructura presenta además cavidades grandes. Este tipo de materiales ha despertado un enorme interés en los últimos años debido al potencial que presentan como catalizadores en procesos de relevancia industrial y medioambiental, tales como el proceso de transformación de metanol a olefinas (MTO) o la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx.

Por ello, existe un interés creciente en la preparación de nuevas estructuras de poro pequeño y en la mejora de las propiedades físico-químicas o de los métodos de preparación de las zeolitas ya existentes. Esto se debe, a que en ocasiones, la aplicación industrial de estas zeolitas se ve limitada, tanto por las condiciones de síntesis, como por el coste del agente director de estructura orgánico (ADEO) empleado en la preparación. En este sentido, el desarrollo de nuevas estrategias de síntesis podría dar lugar a la obtención de algunas estructuras de poro pequeño con propiedades físico-químicas mejoradas (relación Si/Al, acidez, tamaño de cristal, entre otras), así como a una reducción en los costes de preparación eliminando el uso de ADEOs o sustituyéndolos por moléculas de menor coste. Todo ello favorecería la posible aplicación industrial de dichas zeolitas de poro pequeño.

La primera parte de la tesis se centra en la optimización del proceso de síntesis de dos estructuras zeolíticas de poro

pequeño, CHA y AEI, con elevado contenido en sílice y buenos rendimientos de síntesis. Para ello, se desarrolla una nueva metodología de síntesis que combina el uso de agentes directores de estructura orgánicos con el uso de una zeolita cristalina como única fuente de Si y Al. Mediante dicho procedimiento se obtienen ambas zeolitas con unas propiedades físico-químicas (tamaño de cristal y acidez) óptimas para su empleo como catalizadores del proceso MTO.

En la segunda parte de la tesis se preparan diferentes zeolitas de poro pequeño (CHA, AEI, AFX y ERI) que contienen cobre o hierro como centros activos aislados. Para la introducción de especies metálicas en su interior, se emplean tanto métodos convencionales de intercambio iónico como métodos de síntesis directa, que eliminan la necesidad de tratamientos post-síntesis, además de permitir obtener una dispersión más homogénea en los cristales de la zeolita. La actividad catalítica y estabilidad hidrotérmica de estas zeolitas, se evalúa para la RCS de NOx.

ABSTRACT

The present doctoral thesis focuses on the preparation of small-pore zeolites (3.5-4 Å), preferentially those also containing large cavities. This type of materials has attracted great technological interest during the last years due to their recent commercial application as catalysts in relevant industrial and environmental processes, such as the transformation of methanol into light olefins (MTO), or the selective catalytic reduction (RSC) of NO_x.

Therefore, there is an increasing interest in the preparation of new small pore structures and/or the improvement of the physico-chemical properties or the synthesis protocols of the zeolites currently in use. In fact, the industrial application of a particular zeolite could be limited by the high costs associated to its preparation, and in particular, to the high costs associated to the organic structure directing agent (OSDA) employed. In this sense, the discovery and development of new synthetic strategies could not only favor the crystallization of novel small-pore zeolites with improved physico-chemical properties (i.e. Si/Al ratio, crystal size, among others), but also optimizing the production costs, avoiding the use of expensive OSDAs or, at least, substituting those by less-expensive organic molecules. These features could encourage the potential commercialization of such novel small pore zeolites as competitive catalysts for relevant industrial processes.

In the first part of this thesis, the synthesis protocols of two different high-silica small pore zeolites, CHA and AEI, have been intensively evaluated in order to develop a new procedure to direct the crystallization of these two zeolites with excellent solid yields. It has been found that the combination of a particular OSDA with a crystalline zeolite as the sole Si and Al sources, as FAU, allows the obtention of both zeolites with optimal physico-chemical properties (crystal size and acidity) for its application as efficient catalysts for the MTO process.

In the second part of this thesis, different small-pore zeolites (CHA, AEI, AFX y ERI) containing copper or iron as isolated active catalytic sites, have been prepared. To introduce these metallic species within the zeolite crystals, either conventional ion-exchange methods or direct 'one-pot' synthetic methods have been employed. Interestingly, the use of 'one-pot' synthesis methods not only eliminates the need for post-synthetic ion-exchange treatments, but also allows obtaining better metal dispersions along the zeolite crystals. The catalytic activity and hydrothermal stability of such zeolites has been evaluated for the SCR of NO_x.

RESUM

Aquesta tesi doctoral es centra en la preparació de zeolites de por menut (3.5-4 Å), i en particular, aquelles amb una estructura que presenta, a més, grans cavitats. Aquest tipus de materials han despertat un gran interès als últims anys, degut al potencial que presenten com a catalitzadors eficients en processos rellevants per la indústria i el medi ambient, com son el processos de transformació de metanol a olefines (MTO) o la reducció catalítica selectiva (RCS) de NO_x.

Per aquest motiu, existeix un interès creixent tant en la preparació de noves estructures de por menut, com en la millora de les propietats fisico-químiques o dels mètodes de preparació de les zeolites ja existents. Aquest motiu es deu a que en ocasions, l'aplicació industrial d'aquestes zeolites, es pot veure limitada per els costos associats a la seua preparació, en particular de l'agent director d'estructura orgànic (ADEO) emprat. En aquest sentit, el desenvolupament de noves estratègies de síntesi podria donar lloc a l'obtenció d'algunes estructures de por menut amb propietats físico-químiques millorades (relació Si/Al, acidesa, tamany de cristall, entre altres), així com a una reducció dels costos de preparació, eliminant l'ús de ADEOs o substituint-los per molècules de menor cost. Tot això, podria afavorir la possible aplicació industrial d'aquestes noves zeolites de por menut.

La primera part de la tesi es centra en l'optimització del procés de síntesi de dos estructures zeolítiques de por menut,

CHA i AEI, amb un elevat contingut de sílice i amb bons rendiments de síntesi. Per això, s'ha desenvolupat una nova metodologia de síntesi que combina l'ús d'agents directors d'estructura orgànics (ADEO) amb una zeolita cristal·lina com a única font de Si i Al. Mitjançant aquest procediment, s'han pogut obtenir els dos materials amb unes propietats físico-químiques (tamany de cristall i acidesa) òptimes per al seu ús com a catalitzadors en el procés MTO.

En la segona part de la tesi s'han preparat diverses zeolites de por menut (CHA, AEI, AFX i ERI), amb àtoms de coure o ferro com a centres catalítics aïllats. Per a la introducció de les espècies metàl·liques al seu interior, s'han utilitzat tant mètodes convencionals d'intercanvi iònic com mètodes de síntesi directa. En particular, els mètodes directes eliminen la necessitat de introduir diferents tractament post-síntesi, a més de permetre una dispersió més homogènia del metall als cristalls de la zeolita. L'activitat catalítica i l'estabilitat hidrotermal d'aquestes zeolites s'ha avaluat per a la RCS de NOx.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Zeolitas: definición, clasificación y propiedades.....	3
1.1.1. Definición y estructura.....	3
1.1.2. Clasificación de las zeolitas.....	5
1.1.3. Propiedades de las zeolitas.....	6
1.2. Zeolitas de poro pequeño.....	9
1.2.1. Síntesis de zeolitas de poro pequeño.....	11
1.2.2. Aplicaciones de las zeolitas de poro pequeño.....	23
1.3. Bibliografía.....	28
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS.....	35
CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	39
3.1. Síntesis de agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs).....	41
3.1.1. Síntesis de yoduro de <i>N,N,N</i> -trimetil-1-adamantamonio (TMAda).....	42
3.1.2. Síntesis de yoduro de 1,1,3,5-tetrametilpiperidinio (DMP).....	43
3.1.3. Síntesis de yoduro de 2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4,4a,5,6,7,7a,8,8a-dodecahidro-4,9-dimetil-4,8-etenobenzo[1,2-c:4,5-c']dipirrolío (ADEO-1).....	44

3.1.4.	Síntesis de yoduro de 2,2,6,6-tetrametil-1,2,3,3a,3b,4,4a,5,6,7,7a,8,8a,8b-tetradecahidro-4,8-etenopirrol-[3',4':3,4]ciclobut[1,2-f]isoindolio (ADEO-2).....	45
3.1.5.	Síntesis del complejo tetraetilenpentamina-cobre (II) (Cu-TEPA).....	46
3.2.	Síntesis de zeolitas.....	47
3.2.1.	Reactivos empleados.....	47
3.2.2.	Condiciones de síntesis de los materiales zeolíticos....	48
3.2.3.	Procedimientos experimentales de síntesis de los materiales estudiados.....	48
3.3.	Técnicas de caracterización.....	60
3.3.1.	Difracción de rayos X (DRX).....	60
3.3.2.	Análisis químico mediante espectroscopia de emisión atómica y plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).....	61
3.3.3.	Análisis elemental.....	62
3.3.4.	Análisis termogravimétrico (ATG).....	62
3.3.5.	Análisis textural: adsorción de N ₂	62
3.3.6.	Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	63
3.3.7.	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).....	64
3.3.8.	Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) de reflectancia difusa.....	66
3.3.9.	Reducción a temperatura programada con H ₂ (H ₂ -TPR).....	67

3.3.10. Desorción de NH ₃ a temperatura programada (NH ₃ -TPD).....	67
3.4. Ensayos catalíticos.....	68
3.4.1. Proceso metanol a olefinas (MTO).....	68
3.4.2. Reducción catalítica selectiva de NOx.....	69
3.5. Bibliografía.....	70
CAPÍTULO 4: SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE PORO PEQUEÑO NANOCRISTALINAS. APLICACIÓN CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO.....	71
4.1. Proceso Metanol a Olefinas (MTO).....	73
4.2. Zeolita SSZ-13 (CHA) como catalizador para el proceso MTO.....	76
4.2.1. Síntesis de la zeolita SSZ-13 usando TEA como ADEO.....	79
4.2.2. Propiedades físico-químicas de los materiales CHA....	86
4.2.3. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales CHA en el proceso MTO.....	94
4.3. Zeolita SSZ-39 (AEI): Aplicación catalítica en el proceso MTO.....	99
4.3.1. Síntesis de la zeolita SSZ-39 utilizando FAU como única fuente de Si y Al.....	102
4.3.2. Propiedades físico-químicas de los materiales SSZ-39.....	105

4.3.3. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales SSZ-39 en el proceso MTO.....	111
4.4. Conclusiones.....	116
4.5. Bibliografía	119
CAPÍTULO 5: ZEOLITAS DE PORO PEQUEÑO CON Cu Y Fe PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA (RCS) DE NOx.....	125
5.1. Reducción catalítica Selectiva (RCS) de NOx.....	127
5.2. Zeolitas de poro pequeño con cobre	130
5.2.1. Cu-SSZ-13.....	131
5.2.2. Cu-SSZ-39.....	145
5.2.3. Otras zeolitas de poro pequeño con Cu, para la RCS de NOx.....	159
5.2.4. Conclusiones.....	178
5.3. Zeolitas de poro grande y poro pequeño con hierro.....	179
5.3.1. Fe-BEA.....	182
5.3.2. Fe-CHA	196
5.3.3. Fe-AEI.....	215
5.3.4. Otras zeolitas de poro pequeño con Fe.....	224
5.3.5. Conclusiones.....	228
5.4. Bibliografía.....	231
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES GENERALES.....	237

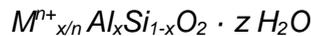
Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Zeolitas: definición, clasificación y propiedades

1.1.1. Definición y estructura

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos, pertenecientes a la familia de los tectosilicatos,¹ con una estructura tridimensional formada por tetraedros TO₄ (donde T = Si o Al) que se unen entre sí compartiendo vértices (átomos de oxígeno) y dando lugar a la formación de canales y cavidades del orden de las dimensiones moleculares. Conceptualmente las zeolitas pueden considerarse estructuras silíceas en las cuales algunos átomos de Si se sustituyen por otros átomos de Al. Esta sustitución (Si⁴⁺ ↔ Al³⁺) da lugar a un exceso de carga negativa que se compensa por la presencia de cationes en posiciones extra-red. Así la fórmula empírica de una zeolita es:



Donde Mⁿ⁺ se corresponde generalmente con un catión alcalino (como Na⁺ o K⁺) o alcalinotérreo (como Ca²⁺ o Ba²⁺), que compensa la carga negativa generada por la introducción de átomos de aluminio en la estructura cristalina, y z representa las moléculas de agua ocluidas en el interior de la zeolita. La relación Si/Al puede estar comprendida entre uno e infinito. El límite inferior Si/Al = 1, viene determinado por la regla de Lowenstein, la cual establece que no es posible la existencia de uniones Al-O-Al en la estructura zeolítica, ya que la carga negativa asociada a los tetraedros AlO₄⁻ interactuaría repulsivamente. Por tanto, la estabilización de los átomos de aluminio requiere la formación de enlaces Si-O-Al-O-Si.²

Actualmente, la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA, en sus siglas en inglés) reconoce 225 estructuras zeolíticas diferentes en función de cómo se organizan los tetraedros TO_4 .³ Dichos tetraedros son las unidades de construcción primaria de las zeolitas, pero a su vez, estos tetraedros individuales forman pequeños agrupamientos ordenados, que se denominan unidades de construcción secundarias (SBU, del inglés *secondary building units*, ver **Figura 1.1.1**). Dichas SBUs pueden estar presentes en varias estructuras, y por tanto, una estructura zeolítica puede estar constituida por una o varias de estas unidades secundarias.⁴

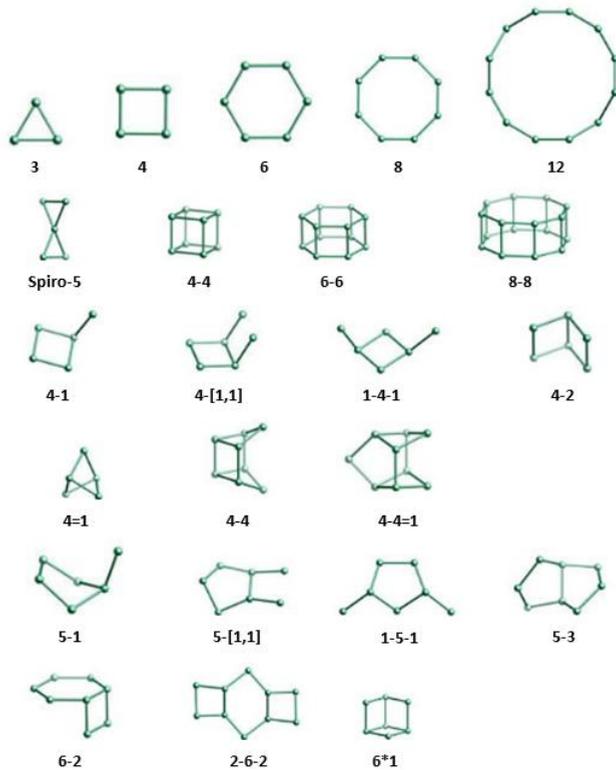


Figura 1.1.1. Listado de las diferentes unidades de construcción secundarias (SBU) descritas en zeolitas.

1.1.2. Clasificación de las zeolitas

La IZA asigna un código de tres letras a cada topología aceptada, relacionado con el nombre del primer material conocido para cada una de ellas.³ Todas y cada una de las diferentes estructuras aceptadas, se obtienen a partir de las unidades de construcción secundarias. Dichas unidades se unen de diversas formas, dando lugar a estructuras cristalinas formadas por poros y cavidades. Según el número de tetraedros que conforman los poros, podemos clasificar las zeolitas en:

- *Zeolitas de poro pequeño*, formados por anillos de ocho miembros como máximo. Poseen un diámetro de poro aproximado de $\sim 3.5\text{-}4$ Å. Un ejemplo es la zeolita A (LTA).⁵
- *Zeolitas de poro medio*, formados por anillos de nueve a once miembros, con un diámetro de poro de $\sim 5\text{-}5.5$ Å. Un ejemplo típico de zeolita de poro medio es la ZSM-5 (MFI).⁶
- *Zeolitas de poro grande*, formados por anillos de doce miembros. Poseen un diámetro de poro de $\sim 6.5\text{-}7$ Å. Un ejemplo es la zeolita beta (BEA).⁷
- *Zeolitas de poro extra-grande*, formados por anillos de más de doce miembros. Poseen un diámetro de poro superior a 7 Å. Un ejemplo es la zeolita UTD-1 (DON).⁸

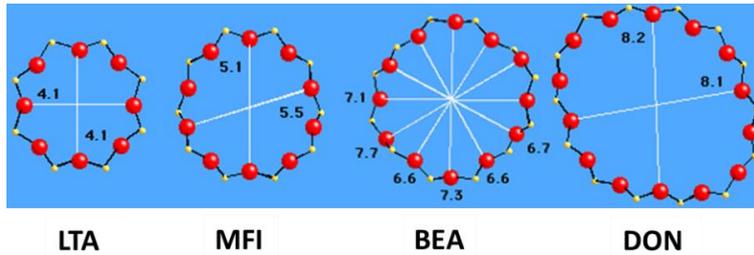


Figura 1.1.2. Diámetro de poro de las estructuras LTA, MFI, BEA y DON

Por otra parte, las zeolitas también se pueden clasificar en función de la disposición espacial de sus canales. En este sentido, se pueden distinguir:

- *Zeolitas monodireccionales*, cuando la zeolita presenta un único sistema de canales, como la zeolita ZSM-12 (MTW).⁹
- *Zeolitas bidireccionales*, cuando la zeolita presenta dos canales distintos, como la zeolita mordenita (MOR).¹⁰
- *Zeolitas tridireccionales*, cuando la zeolita presenta tres canales distintos, como la zeolita Y (FAU).¹¹

Asimismo, dichos canales pueden ser independientes (MWW),¹² interconectados entre sí (BEC)¹³ o interconectados a través de grandes cavidades (LTA).⁵

1.1.3. Propiedades de las zeolitas

Como se ha descrito, las zeolitas presentan una estructura microporosa, que junto con su composición química les confieren interesantes propiedades físico-químicas. A continuación se describen algunas de estas características.

1.1.3.1. Características ácido-base

Las zeolitas son estructuras síliceas donde parte de los átomos de Si (IV) se pueden sustituir por átomos de Al (III), lo cual genera un exceso de carga negativa que se compensa por la presencia de cationes. Dichos cationes se pueden intercambiar por iones amonio (NH_4^+), que a su vez se pueden transformar en protones mediante un proceso de calcinación, creando así centros ácidos de Brønsted.¹⁴ La fortaleza de los centros ácidos, en general, depende del número de éstos, de manera que a mayor relación Si/Al, el número total de centros ácidos, disminuye, pero aumenta su fuerza ácida.¹⁵ Este efecto se podría explicar por el hecho de que la densidad de carga negativa estaría más localizada, al estar los grupos AlO_4^- más aislados.¹⁵

Por otra parte, las zeolitas también pueden presentar centros ácidos de Lewis,¹⁶ generalmente asociados a especies oxihidróxido de aluminio extra-red presentes en la superficie de la zeolita. El número de centros ácidos Lewis se puede ver incrementado después de realizar tratamientos térmicos al material, debido a posibles procesos de desaluminización que generan especies de aluminio extra-red. Por otra parte, si el catión de compensación es inorgánico (alcalino o alcalinotérreo), también existen centros básicos de Lewis asociados a los oxígenos reticulares. La fortaleza de estos sitios básicos también depende de la relación Si/Al. Cuanto mayor es el contenido de cationes inorgánicos y menor su relación carga/radio, mayor es la fortaleza de los centros básicos.¹⁷⁻¹⁹

1.1.3.2. Capacidad de intercambio catiónico

Otra propiedad que deriva de la presencia de cationes de compensación de carga, es la capacidad de intercambio catiónico. Dichos cationes poseen elevada movilidad en el interior de los poros y cavidades de la zeolita, por lo que pueden ser intercambiados por otros. Como es lógico, las zeolitas con mayor capacidad de intercambio serán aquellas con mayor contenido de cationes de compensación, o lo que es lo mismo, con menor relación Si/Al. Esto es debido a que cuanto mayor es la cantidad de aluminio en red, mayor es el exceso de carga negativa, y se precisa un mayor contenido de cationes de compensación.²⁰

1.1.3.3. Capacidad de adsorción

Dada la naturaleza microporosa de las zeolitas, éstas pueden adsorber selectivamente moléculas de distintas dimensiones en función de la forma y tamaño de los poros y cavidades presentes en la estructura. Se puede decir que las zeolitas tienen la capacidad de actuar como tamices moleculares, ya que son capaces de discriminar entre moléculas con diferencias de tamaño menores de 1 Å.

Cabe señalar que la composición química de los materiales zeolíticos puede afectar a su capacidad de adsorción. En función de la relación Si/Al, es posible modificar el carácter hidrófobo/hidrófilo del material y, por tanto, la capacidad de adsorber especies de diferente polaridad. Por el contrario, los materiales puramente silíceos son, por lo general, muy hidrófobos (si bien en ocasiones la presencia de defectos Si-OH disminuye su hidrofobicidad).²¹

1.2. Zeolitas de poro pequeño

La presente tesis doctoral se centra en la preparación de zeolitas de poro pequeño, en concreto, aquellas cuya estructura presenta además grandes cavidades.²² Este tipo de materiales ha despertado un enorme interés en los últimos años,²²⁻²³ debido al potencial que presentan como catalizadores en procesos de relevancia industrial, tales como el proceso de transformación de metanol a olefinas (MTO)²⁴ o la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx.²⁵ De hecho, si se realiza una búsqueda en las diversas bases de datos existentes, con el tema “*small-pore zeolite*”, se observa que el número de publicaciones por año ha aumentado exponencialmente en los últimos años (ver **Figura 1.2.1a**). El primer gran aumento se produce a partir del año 2005, coincidiendo con el anuncio de la multinacional UOP de la primera planta comercial “*UOP/Hydro*” para el proceso MTO, utilizando el catalizador SAPO-34 (estructura CHA).²⁶⁻²⁷ Posteriormente, el segundo gran aumento se observa a partir del año 2010, coincidiendo con el inicio de la comercialización del catalizador Cu-CHA en vehículos diésel para la RCS de NOx.²⁸ La misma tendencia se observa en el número de citas por año de los trabajos relacionados con las zeolitas de poro pequeño, reflejando el interés creciente en este tipo de estructuras y sus aplicaciones.

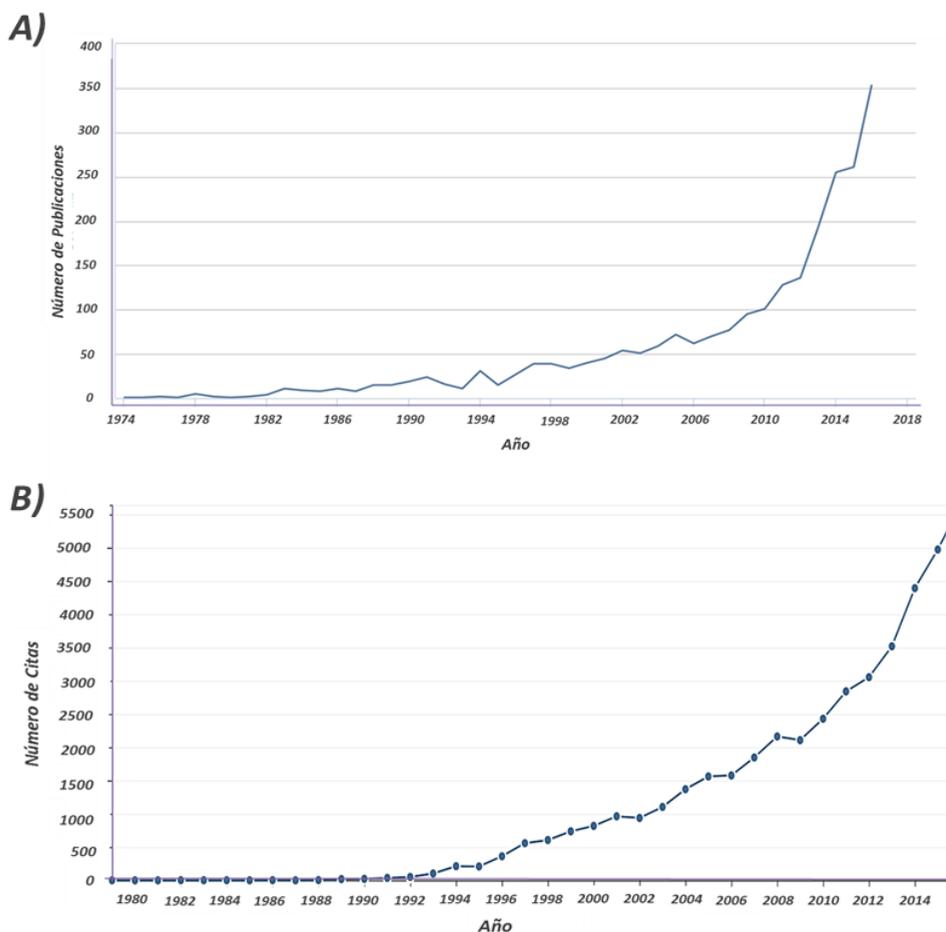


Figura 1.2.1. Resultados de la búsqueda “small pore zeolite” en www.webofknowledge.com: A) elementos publicados por año y B) número de citas por año.

Además, un amplio porcentaje del número total de publicaciones corresponde a patentes, tal y como se observa en la **Figura 1.2.2**, para las publicaciones aparecidas en el año 2015 relacionadas con zeolitas de poro pequeño. Este hecho evidencia aún más el interés industrial que ha generado este tipo de materiales y, es por ello, que muchos de los grupos de vanguardia en el ámbito de la catálisis muestran cada día

nuevas mejoras en las síntesis de zeolitas de poro pequeño o en sus aplicaciones industriales.

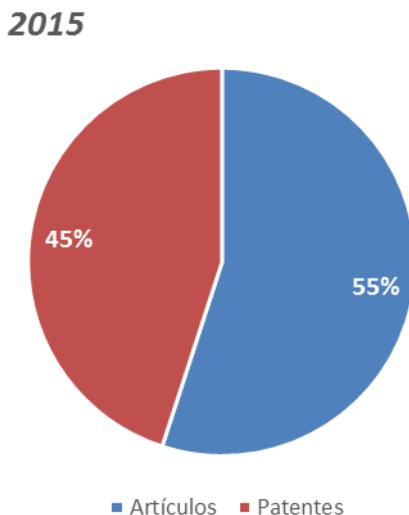


Figura 1.2.2. Porcentaje de artículos y patentes del total de publicaciones para zeolitas de poro pequeño en el año 2015 (resultados de búsqueda en Scifinder para el tema “small pore zeolite”).

1.2.1. Síntesis de zeolitas de poro pequeño

Las primeras zeolitas sintéticas de poro pequeño se prepararon usando exclusivamente cationes inorgánicos. En dichas condiciones de síntesis, se obtuvieron las zeolitas LTA,²⁹ KFI,³⁰ RHO,³¹ o CHA.³² Sin embargo estos materiales presentaban relaciones Si/Al menores de 3, limitando su aplicabilidad, debido principalmente a su baja estabilidad hidrotermal y acidez.

De las 225 zeolitas reconocidas por la IZA, 61 pueden clasificarse como estructuras de poro pequeño.³ Sin embargo, de la mayoría de ellas no se encuentran muchas referencias bibliográficas,

probablemente debido a que su preparación únicamente es posible en un rango muy estrecho de composiciones, limitando sus propiedades físico-químicas y estabilidad.

En general, la síntesis hidrotermal de zeolitas se lleva a cabo a partir de mezclas acuosas de distintos precursores de silicio y aluminio amorfos, en presencia de cationes orgánicos y/o inorgánicos, además de un agente movilizante. Esta mezcla acuosa se somete a temperaturas comprendidas entre los 100-200°C y presión autógena, dando lugar a la formación de una zeolita cristalina.³³

Para lograr la síntesis de diferentes zeolitas de poro pequeño con unas propiedades físico-químicas adecuadas, tales como tamaño de cristal o acidez, es necesario estudiar algunos de los parámetros que influyen en su preparación.

1.2.1.1. Agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs)

Barrer y Denny describieron por primera vez el uso de moléculas orgánicas como agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) en la síntesis de zeolitas.³⁴ En general, se puede afirmar que la introducción de ADEOs en el medio de síntesis permite sintetizar zeolitas con mayores relaciones Si/Al.³⁵ El hecho que los cationes orgánicos sean más voluminosos que los iones alcalinos inorgánicos, permite reducir la carga positiva total introducida en el interior de la matriz zeolítica, disminuyendo el número de átomos de aluminio en la estructura cristalina. Por tanto, el uso de estos ADEOs permite la síntesis de zeolitas con elevado contenido en sílice, ofreciendo una mayor estabilidad hidrotermal, fortaleza ácida y la posibilidad de ajustar su carácter hidrófobo/hidrófilo.³⁶⁻³⁷

Por otro lado, la selectividad de un ADEO hacia una determinada estructura zeolítica, está relacionada con el tamaño y geometría de la molécula orgánica. A medida que aumenta el tamaño y rigidez de las moléculas empleadas como ADEOs, también aumenta su especificidad hacia la obtención de una única estructura zeolítica.³⁶⁻³⁷ A modo de ejemplo, se mostrará la familia de zeolitas de poro pequeño “SSZ” sintetizada por Zones y colaboradores, donde variando el tamaño del ADEO empleado, se ha podido controlar el tamaño y forma de las cavidades de diferentes zeolitas de poro pequeño (ver **Figura 1.2.3**).

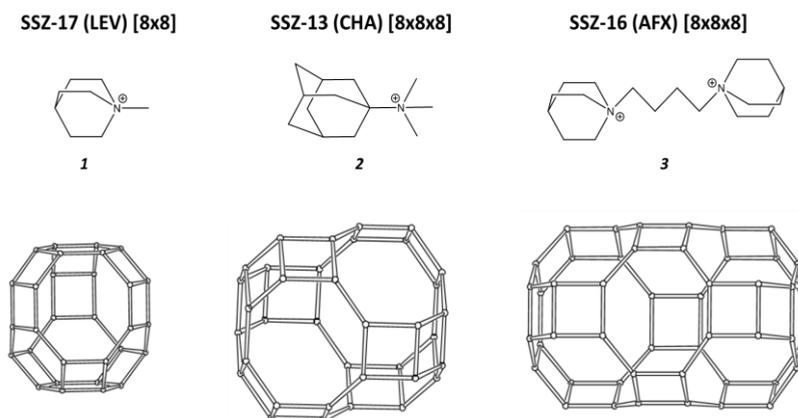


Figura 1.2.3. Zeolitas de poro pequeño con cavidades de distinto tamaño, sintetizadas por Zones y colaboradores usando ADEOs de diferente tamaño.

El catión *N*-metilquinuclidinio (**1**) dirige la cristalización del silicoaluminato SSZ-17 que corresponde a la estructura levina (LEV), la cual presenta un sistema de canales bidireccional de poro pequeño (ver **Figura 1.2.3**).³⁸ Al usar una molécula policíclica de mayor tamaño, como el *N,N,N*-trimetil-1-adamantamonio (*TMA*da, **2**), es posible dirigir la cristalización de la zeolita SSZ-13, con estructura chabacita (CHA), la cual presenta un sistema de canales tridireccional de poro pequeño con grandes cavidades.³⁹ Por último, si se usa una molécula aún más

voluminosa, como es el dicatión formado por dos unidades de quinuclidina conectadas por una cadena hidrocarbonada (**3**), se produce la cristalización de la zeolita SSZ-16 (AFX), la cual presenta un sistema de canales tridireccional de poro pequeño con cavidades muy grandes.⁴⁰ Si comparamos las dimensiones de las cavidades de las tres estructuras, $8.05 \times 8.05 \times 6.95 \text{ \AA}$, $8.35 \times 8.35 \times 8.23 \text{ \AA}$ y $8.35 \times 8.34 \times 13.03 \text{ \AA}$ para las zeolitas SSZ-17, SSZ-13 y SSZ-16, respectivamente, se observa que cuanto mayor es el tamaño del ADEO, mayores son las cavidades presentes en la zeolita obtenida. Como se verá a lo largo de la memoria, el control del tamaño de las cavidades presentes en las zeolitas de poro pequeño, puede influir considerablemente sobre las propiedades catalíticas de estos materiales.⁴¹

1.2.1.2. Agente mineralizante

El agente mineralizante es una especie química que aumenta la solubilidad de las especies silicato o aluminosilicato, facilitando la cristalización de la zeolita a partir del gel de síntesis mediante procesos de disolución-precipitación. El agente mineralizante más empleado es el anión OH^- , el cual permite alcanzar un pH en el medio de síntesis superior a 10, favoreciendo la solubilidad de los óxidos de silicio y aluminio. Sin embargo, la basicidad generada en el medio de síntesis por los aniones OH^- junto con las elevadas temperaturas empleadas en el proceso de síntesis hidrotérmal, puede en ocasiones, dar lugar a problemas de estabilidad del ADEO. Otro agente mineralizante que se viene empleando desde 1978, es el anión F^- .⁴² En este caso, la solubilidad de los precursores de silicio y aluminio se produce a través de la formación de especies TF_6^{n-} (donde $\text{T} = \text{Si}$ o Al).⁴² Utilizando como agente mineralizante el anión F^- , se puede controlar el pH del medio de

síntesis en valores cercanos al neutro, aumentando la estabilidad de las moléculas orgánicas empleadas como ADEOs. En general, las zeolitas con elevado contenido en sílice, sintetizadas empleando OH^- como agente mineralizante, presentan un gran número de defectos estructurales para compensar las cargas positivas introducidas por el ADEO. Por el contrario, al usar F^- en el medio de síntesis, las zeolitas obtenidas con elevado contenido en sílice, presentan menor densidad de defectos estructurales, ya que los aniones F^- pueden compensar el exceso de cargas positivas introducidas por el ADEO.⁴³⁻⁴⁴ Además, la síntesis de zeolitas en medio F^- , tiende a generar cristales de mayor tamaño que los obtenidos en medio alcalino. Por tanto, el uso de F^- como agente mineralizante permite preparar cristales más perfectos (más grandes y con menor número de defectos), repercutiendo en el carácter hidrófobo/hidrófilo y, por tanto, en las propiedades físico-químicas del material.

En este sentido, además del uso de cationes amonio cíclicos y poli-cíclicos como ADEOs en medios alcalinos para la síntesis de zeolitas con cavidades específicas y relaciones Si/Al intermedias,³⁸⁻⁴⁰ también se ha descrito la preparación de zeolitas de poro pequeño con relaciones Si/Al elevadas, o incluso pura sílice, usando ADEOs similares en geles concentrados en medio fluoruro.⁴⁵⁻⁴⁸ En este caso, los aniones fluoruro ocluidos en la estructura zeolítica estabilizan la formación de determinadas pequeñas unidades secundarias, y su carga negativa se compensa por el catión orgánico empleado como ADEO. A modo de ejemplo, es posible obtener la estructura CHA pura sílice empleando el catión TMA⁺ como ADEO en medio fluoruro.⁴⁶ De la misma manera, se han obtenido otras zeolitas de poro pequeño pura sílice empleando

otros ADEOs en medio fluoruro, tales como ITQ-12, ITQ-32 y DDR.^{45,47-}

48

1.2.1.3. Fuentes inorgánicas: uso de estructuras cristalinas

Hemos visto que la adición de un ADEO, generalmente grande y rígido, puede dar lugar a la obtención selectiva de una determinada estructura zeolítica, permitiendo además incrementar la relación Si/Al del material. No obstante, el uso de ADEOs grandes y rígidos suele requerir numerosas etapas de síntesis orgánica, lo cual conlleva un incremento de los costes asociados a la preparación de la molécula orgánica, y por tanto, de la zeolita. Este inconveniente puede disuadir una posible aplicación industrial de este tipo de zeolitas. En este sentido, gran parte de los esfuerzos actuales se centran en la sustitución, al menos parcial, de dichos ADEOs costosos por otros más sencillos y de menor coste. Incluso, una línea de trabajo importante en la síntesis de zeolitas, se centra en el desarrollo de nuevas metodologías de síntesis en ausencia de ADEOs, basadas bien en el uso de zeolitas precristalizadas como siembra de la zeolita a cristalizar, o bien como único agente precursor inorgánico.⁴⁹⁻⁵⁰ A continuación, se muestran algunas de las rutas sintéticas que emplean el efecto director de estructura inducido por zeolitas cristalinas durante los procesos de nucleación y cristalización, permitiendo eliminar o sustituir parcialmente el ADEO, reduciendo así los costes asociados a la síntesis de zeolitas.

Empleo de zeolitas cristalinas como “siembra”

A pesar que las primeras zeolitas sintéticas se obtuvieron en ausencia de ADEOs, también requerían de la presencia de gran cantidad de iones alcalinos en el medio de síntesis, resultando en

materiales zeolíticos con bajas relaciones Si/Al, y por tanto, limitando sus posibles aplicaciones como catalizadores.²⁹⁻³² Sin embargo, en los últimos años, se han desarrollado nuevas metodologías de síntesis en ausencia de ADEOs, basadas en la introducción en el gel de síntesis de una determinada cantidad de la zeolita que se desea obtener (u otra zeolita con unidades de construcción comunes con la zeolita deseada), para que ésta actúe como “siembra” dirigiendo la nucleación y cristalización del material deseado.⁵¹⁻⁵³ De esta manera, se ha descrito la síntesis de distintas estructuras zeolíticas en ausencia de ADEOs con relaciones Si/Al intermedias (\sim 5-25).^{52,54-55} Los mecanismos involucrados en esta metodología de síntesis pueden ser de dos tipos: bien que la cristalización se produzca sobre los núcleos empleados como “siembra”, o bien que éstos se disuelvan parcialmente para después dar lugar a la cristalización del material final.^{49,56} Algunas zeolitas de poro pequeño que se han sintetizado con éxito a través de este procedimiento en ausencia de ADEOs, son las estructuras LEV,⁵⁷ RTH⁵⁸ (ambas bidireccionales con grandes cavidades), y CHA⁵⁹ (tridireccional con grandes cavidades).

Transformación interzeolítica

Generalmente, las zeolitas se obtienen por tratamiento hidrotermal de aluminosilicatos amorfos, bien en presencia de algún ADEO o de “siembra” en el gel de síntesis. Sin embargo, el empleo de zeolitas cristalinas como única fuente de elementos T (T = Si, Al u otros heteroátomos), cada vez genera un mayor interés. En ocasiones, la posibilidad de transformar una zeolita cristalina en otra, proporciona una ruta de síntesis eficiente y selectiva hacia una estructura específica.⁶⁰⁻⁶¹ En general, durante el proceso de síntesis hidrotermal convencional de

una zeolita, se pueden generar estructuras cristalinas intermedias cinéticamente estables, por lo que usar una zeolita cristalina de partida, puede favorecer la formación de una determinada estructura frente a otras.⁶²

El mecanismo exacto a través del cual tiene lugar la transformación de una zeolita en otra durante la síntesis hidrotérmal no es perfectamente conocido. Sin embargo, la hipótesis más aceptada se basa en la similitud estructural entre la zeolita de partida y la zeolita final. Durante el proceso hidrotérmal, la zeolita inicial se puede descomponer parcialmente en fragmentos estructurales más sencillos, que posteriormente se pueden reordenar dando lugar a una nueva zeolita (ver **Figura 1.2.4**).⁶³⁻⁶⁴ En la bibliografía existen ejemplos en los cuales se describe la transformación de una zeolita en otra, existiendo unidades de construcción secundarias comunes entre ambas.⁶⁵⁻⁶⁷ De esta manera, Sano y colaboradores han estudiado en profundidad las transformaciones que tienen lugar empleando como zeolita precursora la estructura FAU, demostrando que existen unidades de construcción secundarias comunes (por ejemplo, dobles anillos de seis, DA6) entre la zeolita precursora y las obtenidas al final del proceso por conversión de la misma en presencia (o no) de ADEOs (CHA,⁶⁰ LEV,⁶⁸ o AEI⁶⁹).



Figura 1.2.4. Esquema del proceso de descomposición/disolución de la zeolita precursora (FAU) en fragmentos estructurales y reordenamiento de los mismos para generar una nueva estructura (CHA).

El método basado en la transformación interzeolítica ha permitido la síntesis de varias zeolitas de poro pequeño. Por ejemplo, Martens y colaboradores han descrito la transformación de la zeolita FAU (con relación Si/Al = 2.6) en cuatro zeolitas diferentes de poro pequeño (ABW, CHA, MER y ANA) en función del catión alcalino presente en el medio de síntesis, todas ellas en ausencia de ADEOs (ver **Figura 1.2.5**).⁷⁰ En idénticas condiciones de síntesis, pero empleando fuentes amorfas convencionales de silicio y aluminio, dieron como resultado únicamente materiales no cristalinos. Por tanto, este estudio permite concluir que la formación de ciertas estructuras zeolíticas se ve favorecida cuando se emplean zeolitas cristalinas como fuentes precursoras.⁷⁰ Sin embargo, el ejemplo mostrado sólo permite la obtención de zeolitas de poro pequeño con una baja relación Si/Al, lo que limita su estabilidad hidrotérmica en determinadas aplicaciones catalíticas,⁷¹ o hace necesarios tratamientos de desaluminización post-síntesis con el objetivo de mejorar sus propiedades ácidas y, por consiguiente, su actividad catalítica.⁷²

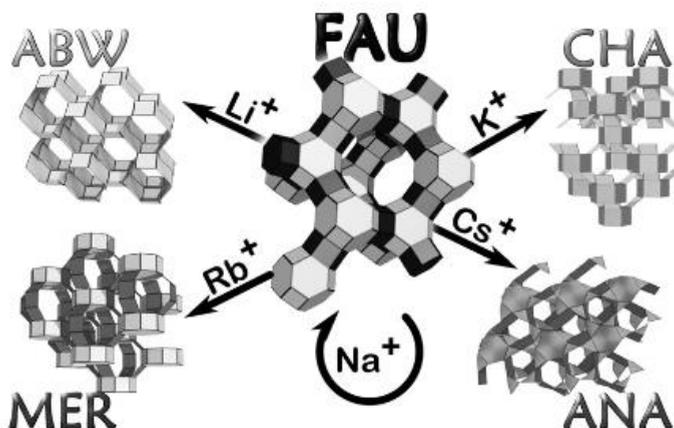


Figura 1.2.5. Transformación de la zeolita FAU en distintas zeolitas de poro pequeño en función del catión alcalino presente.

Con el objetivo de aumentar la relación Si/Al de los materiales obtenidos por transformación interzeolítica, se puede combinar el uso de una zeolita precursora con ADEOs específicos. Así, por ejemplo, a partir de la zeolita FAU con elevado contenido en sílice, se puede obtener la zeolita LEV (con relación Si/Al > 6),⁶⁸ la zeolita AEI (con relación Si/Al = 5–21),^{69,73-74} o la zeolita CHA (con relación Si/Al = 5–25).⁷⁵⁻⁷⁶

1.2.1.4. Complejos organometálicos como agentes directores de estructura

En ocasiones, la aplicación de determinados materiales zeolíticos requiere de la presencia de metales en su composición. Las especies metálicas generalmente se introducen mediante métodos de intercambio iónico post-síntesis o impregnación.⁷⁷⁻⁷⁸ Sin embargo, estos procedimientos post-síntesis requieren varias etapas (síntesis, calcinación, intercambio y calcinación) y pueden no proporcionar una

distribución homogénea de las especies metálicas a lo largo de los cristales del material.⁷⁹ Además, al tratar con zeolitas de poro pequeño, aquellos metales con radios iónicos grandes pueden presentar serios problemas de difusión cuando se deben introducir por tratamientos post-sintéticos.⁸⁰ Por ello, la síntesis directa de zeolitas de poro pequeño con especies metálicas puede mejorar la dispersión del metal a lo largo de los cristales y, además, evitar la necesidad de numerosas etapas en la preparación del material. La introducción de las especies metálicas durante la etapa de síntesis, generalmente se basa en la formación “*in-situ*” de complejos organometálicos, que deben ser estables en las condiciones severas requeridas (elevados valores de pH y temperatura).

Wright y sus colaboradores describieron el empleo de diferentes complejos de níquel (ver **Figura 1.2.6**) como agentes directores para algunos silicoaluminofosfatos (SAPOs) de poro pequeño. El complejo de Ni^{2+} con 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (Ni-TMTAC, ver **Figura 1.2.6**) dirige la cristalización de los materiales STA-6 (SAS) y STA-7 (SAV),⁸¹ mientras el complejo de Ni^{2+} con dietilentriamina (Ni-DETA, ver **Figura 1.2.6**) favorece la cristalización del SAPO-34 (CHA).⁸² Este último complejo organometálico de Ni^{2+} ha sido también recientemente empleado en la síntesis del aluminosilicato SSZ-13 (CHA), como único agente director de estructura.⁸³

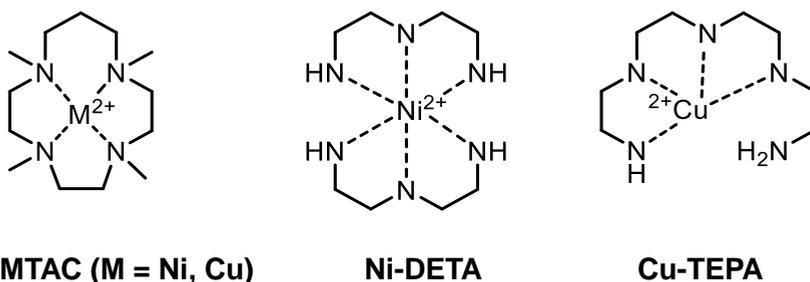


Figura 1.2.6. Complejos organometálicos empleados en la síntesis de zeolitas de poro pequeño.

Por otro lado, Xiao y colaboradores han descrito la síntesis del aluminosilicato SSZ-13 (CHA) con cobre utilizando el complejo formado por Cu²⁺ y tetraetilenpentamina (Cu-TEPA, ver **Figura 1.2.6**) como único agente director de estructura.⁸⁴ A pesar de las ventajas que supone la síntesis directa del material Cu-SSZ-13 utilizando Cu-TEPA, el material final presenta elevados contenidos del catión Cu²⁺ (~ 10% en peso) y, en consecuencia, relaciones Si/Al demasiado bajas (menores de 6).⁸⁴ Dicha composición química supone una restricción a la estabilidad hidrotermal del material para determinadas aplicaciones, como por ejemplo la RCS de NO_x. Este método de síntesis directa para el material Cu-SSZ-13 ha sido mejorado por Martínez-Franco y colaboradores, utilizando el complejo Cu-TEPA y la molécula TMAda como co-agentes directores de estructura (ADEs) (ver **Figura 1.2.7**).⁸⁵ Dicha combinación de ADEs permite controlar el contenido de cobre y la relación Si/Al en el sólido final, incrementando no sólo la estabilidad hidrotermal del catalizador Cu-SSZ-13, sino también su actividad catalítica para la RCS de NO_x.⁸⁵ De manera análoga, el uso de co-agentes directores de estructura también se ha aplicado para la síntesis directa eficiente de los catalizadores Cu-SAPO-34 y Cu-SAPO-18.⁸⁶⁻⁸⁷

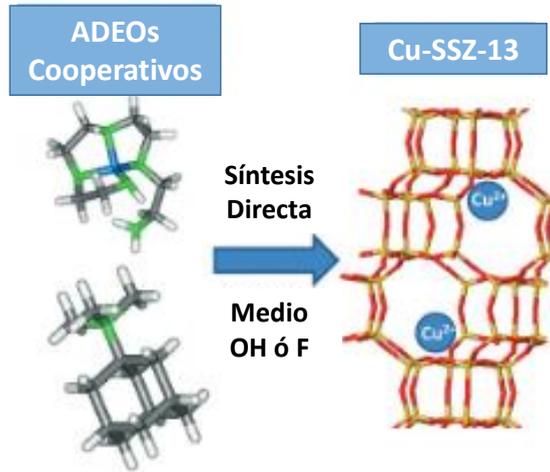


Figura 1.2.7. Síntesis directa del material Cu-SSZ-13 empleando el complejo Cu-TEPA y TMA como co-agentes directores de estructura.

1.2.2. Aplicaciones de las zeolitas de poro pequeño

Entre las posibles aplicaciones donde se ha descrito el uso de zeolitas de poro pequeño, destacan las siguientes:

1.2.2.1. Separación de gases

Dada su estructura microporosa y su capacidad de adsorción, las zeolitas son materiales muy eficientes en la separación de gases. Las separaciones pueden ser cinéticas, por diferencias en las velocidades de difusión de los adsorbatos, o termodinámicas, basadas en las diferencias de tamaño de los distintos componentes de la mezcla.⁸⁸ De entre las diferentes estructuras zeolíticas, las zeolitas de poro pequeño resultan muy atractivas para separaciones de gases industriales, como por ejemplo:

- *Separación de hidrocarburos ligeros (olefinas-parafinas):* Uno de los grandes objetivos es lograr la separación de la mezcla propano y propileno, producida en el craqueo catalítico y que actualmente se separa mediante destilación criogénica, requiriendo un gran consumo energético.⁸⁹ Las zeolitas de poro pequeño (pura sílice, para evitar la oligomerización de las olefinas) resultan materiales muy eficientes para realizar esta separación, ya que su tamaño de poro es similar al de estas moléculas.⁹⁰ Algunas zeolitas que se han empleado en este tipo de separaciones son DD3R,⁹¹⁻⁹² ITQ-12⁹³ y CHA.⁹⁴
- *Separaciones CO₂-Metano y CO₂-N₂:* Con el objetivo de mejorar la calidad del gas natural, suele ser necesario realizar un tratamiento previo de eliminación del CO₂.⁹⁵ Para ello, el uso de zeolitas para la adsorción selectiva de CO₂ evita el empleo de sustancias químicas en el proceso de separación y, además, requiere un menor consumo energético.⁹⁶ Entre las zeolitas más empleadas en la purificación del gas natural destacan las zeolitas LTA⁹⁶, RHO⁹⁷⁻⁹⁸ y CHA,⁹⁹ todas ellas de poro pequeño, las cuales presentan una gran selectividad a metano.

1.2.2.2. Catálisis

- *Metanol a Olefinas (MTO):* Este proceso constituye una alternativa al craqueo con vapor del crudo, que actualmente es la principal fuente de olefinas ligeras, tales como, etileno, propileno o butenos.¹⁰⁰ De los diferentes catalizadores descritos hasta el momento para este proceso, el más eficiente es el silicoaluminofosfato SAPO-34, con estructura CHA, y presentando la combinación de poros pequeños y grandes

cavidades.²⁷ De hecho, este material es el catalizador comercial empleado en el proceso MTO, dada su elevada selectividad a etileno y propileno en comparación con otras zeolitas de mayor tamaño de poro.²⁷ Otros silicoaluminofosfatos empleados en MTO, tales como, SAPO-17 (ERI), SAPO-18 (AEI), SAPO-35 (LEV), STA-7 (SAV) y STA-14 (KFI), han mostrado hasta la fecha una menor actividad catalítica en el proceso que el SAPO-34. Por otra parte, los aluminosilicatos empleados hasta el momento, presentan en general una desactivación más rápida, debido a su mayor acidez y, por tanto, la consecuente formación y depósito de especies carbonosas (coque) sobre los centros activos de la zeolita.¹⁰¹⁻¹⁰²

- *Reducción catalítica selectiva de NOx (RCS) por NH₃*: Este proceso constituye la tecnología preferente para el control de emisiones de NOx debidas a la combustión en motores diésel.¹⁰³ Las zeolitas con cobre han demostrado un excelente comportamiento catalítico en la RCS de NOx.¹⁰⁴⁻¹⁰⁵ Concretamente, las zeolitas de poro pequeño con cobre presentan una elevada estabilidad hidrotérmica, lo que las convierte en los catalizadores idóneos para este proceso.¹⁰³ La industria ha descrito el uso del aluminosilicato SSZ-13 (CHA), con una actividad catalítica y estabilidad hidrotérmica para la RCS de NOx, superiores a las mostradas por cualquier otra zeolita de mayor tamaño de poro.²⁸ Desde entonces, muchos grupos de investigación se centran tanto en la mejora de la síntesis de esta zeolita, como en la obtención de otras zeolitas de poro pequeño con cobre que puedan proporcionar un comportamiento catalítico eficiente para la RCS de NOx.^{84,87,106-108}

- *Otras aplicaciones catalíticas:* Las zeolitas de poro pequeño también se emplean como catalizadores ácidos en la síntesis de metilaminas, que son intermedios importantes en la obtención de disolventes y pesticidas.¹⁰⁹ El empleo de zeolitas de poro pequeño minimiza la formación de trimetilamina como subproducto. Las zeolitas más activas son RHO y SSZ-16, las cuales son además muy selectivas al producto dimetilamina.¹⁰⁹ Recientemente, Lobo y colaboradores también han descrito el uso de estructuras zeolíticas de poro pequeño intercambiadas con cobre, tales como CHA, AEI o AFX, en la producción de metanol a partir de metano y vapor de agua, logrando mejorar los rendimientos respecto a los alcanzados con otras zeolitas de mayor tamaño de poro.¹¹⁰ Las zeolitas de poro pequeño con grandes cavidades también se han descrito como soportes adecuados para controlar la formación de nanopartículas metálicas encapsuladas, para su posterior aplicación como catalizadores redox extremadamente selectivos.^{79-80,111}

Debido a la reciente aplicación de algunos materiales zeolíticos de poro pequeño en determinados procesos industriales, existe un interés creciente en la preparación de nuevas estructuras de poro pequeño, y en la mejora de sus propiedades físico-químicas o de los métodos de preparación. Esto es debido a que, en ocasiones, las limitaciones en las condiciones de preparación, tanto de síntesis como del precio del ADEO empleado, podría limitar la aplicación industrial de estas zeolitas. En este sentido, el desarrollo de nuevas estrategias de síntesis podría dar lugar a la obtención de algunas estructuras de poro

pequeño con mejores propiedades físico-químicas controladas (relación Si/Al, acidez, tamaño de cristal, entre otras), así como a una reducción en los costes de su preparación, bien eliminando el uso de ADEOs o bien sustituyéndolos por moléculas de menor coste. Todo ello favorecería una posible aplicación industrial de dichas zeolitas de poro pequeño en alguno de los procesos indicados anteriormente.

1.3. Bibliografía

1. R. M. Barrer. Hydrothermal chemistry of zeolites. Academic Press New York, **1982**.
2. W. Lowenstein. American Mineralogist, **1954**, 39, 92.
3. <http://www.iza-structure.org/databases/>
4. C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson. Preface. In *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier Amsterdam, **2001**, 1.
5. D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, T. L. Thomas. Journal of the American Chemical Society, **1956**, 78, 5963.
6. G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier. Nature, **1978**, 272, 437.
7. J. B. Higgins, R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, A. C. Rohrman, J. D. Wood, G. T. Kerr, W. J. Rohrbaugh. Zeolites, **1988**, 8, 446.
8. R. F. Lobo, M. Tsapatsis, C. C. Freyhardt, S. Khodabandeh, P. Wagner, C.-Y. Chen, K. J. Balkus, S. I. Zones, M. E. Davis. Journal of the American Chemical Society, **1997**, 119, 8474.
9. R. B. LaPierre, A. C. Rohrman jr, J. L. Schlenker, J. D. Wood, M. K. Rubin, W. J. Rohrbaugh. Zeolites, **1985**, 5, 346.
10. The crystal structure of mordenite (ptilolite). In *Zeitschrift für Kristallographie*, **1961**, 439.
11. P. K. Maher, F. D. Hunter, J. Scherzer. Crystal Structures of Ultrastable Faujasites. In *Molecular Sieve Zeolites*, American Chemical Society **1974**, 266.
12. M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, M. K. Rubin. Science, **1994**, 264, 1910.
13. A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia. Angewandte Chemie International Edition, **2001**, 40, 2277.
14. B. Umansky, J. Engelhardt, W. K. Hall. Journal of Catalysis, **1991**, 127, 128.
15. R. Beaumont, D. Barthomeuf. Journal of Catalysis, **1972**, 26, 218.
16. A. Corma. Chemical Reviews, **1995**, 95, 559.
17. A. Corma, V. Fornés, R. M. Martín-Aranda, H. García, J. Primo. Applied Catalysis, **1990**, 59, 237.
18. D. Barthomeuf. Acidity and Basicity in Zeolites. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, G. Öhlmann, Fricke, Eds. Elsevier **1991**, 157.
19. R. A. Schoonheydt, P. Geerlings, E. A. Pidko, R. A. van Santen. Journal of Materials Chemistry, **2012**, 22, 18705.
20. L. B. Sand, F. A. Mumpton. Natural zeolites: occurrence, properties, use. Press, Ed. **1988**, 451.
21. M. A. Cambor, A. Corma, S. Valencia. Chemical Communications, **1996**, 2365.

22. M. Moliner, C. Martínez, A. Corma. *Chemistry of Materials*, **2014**, 26, 246.
23. J. Čejka, G. Centi, J. Perez-Pariente, W. J. Roth. *Catalysis Today*, **2012**, 179, 2.
24. U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud. *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, 51, 5810.
25. A. M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C. H. F. Peden, J. Szanyi. *Chemical Society Reviews*, **2015**, 44, 7371.
26. *Chemical & Engineering News Archive*, **2005**, 83, 18.
27. J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle. *Catalysis Today*, **2005**, 106, 103.
28. I. Bull, R. S. Boorse, W. M. Jaglowski, G. S. Koermer, A. Moini, J. A. Patchett, W. M. Xue, P. Burk, J. C. Dettling, M. T. Caudle. *Copper CHA Zeolite Catalysts*. US20080226545, **2008**.
29. R. M. Milton. *Molecular sieve adsorbents*. US Patent 2882244, **1959**.
30. M. Barrer R, J. Robinson D. The structures of the salt-bearing aluminosilicates, Species P and Q. In *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **1972**, 374.
31. W. M. Meier, J. B. Uytterhoeven. *Molecular Sieves*. In *Advances in Chemistry*, American Chemical Society, **1973**, 652.
32. N. A. Acara, D. W. Breck. *Crystalline zeolite t*. US2950952, **1960**.
33. C. S. Cundy, P. A. Cox. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, 82, 1.
34. R. M. Barrer, P. J. Denny. *Journal of the Chemical Society*, **1961**, 971.
35. R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis. *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry*, **1995**, 21, 47.
36. M. Moliner, F. Rey, A. Corma. *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52, 13880.
37. M. E. Davis, R. F. Lobo. *Chemistry of Materials*, **1992**, 4, 756.
38. S. I. Zones, R. A. Van Nordstrand. *Zeolites*, **1988**, 8, 409.
39. S. I. Zones. *Zeolite SSZ-13 and its method of preparation*. US4544538, **1985**.
40. R. F. Lobo, S. I. Zones, R. C. Medrud. *Chemistry of Materials*, **1996**, 8, 2409.
41. Y. Bhawe, M. Moliner-Marin, J. D. Lunn, Y. Liu, A. Malek, M. Davis. *ACS Catalysis*, **2012**, 2, 2490.
42. E. M. Flanigen, R. L. Patton. *Silica polymorph and process for preparing same*. US4073865, **1978**.
43. Á. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, M. Moliner, F. Rey. *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, 45, 8013.

44. M. A. Cambor, A. Corma, M.-J. Díaz-Cabañas, C. Baerlocher. *The Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, *102*, 44.
45. P. A. Barrett, T. Boix, M. Puche, D. H. Olson, E. Jordan, H. Koller, M. A. Cambor. *Chemical Communications*, **2003**, 2114.
46. M. J. Diaz-Cabanas, P. A. Barrett. *Chemical Communications*, **1998**, 1881.
47. A. Cantín, A. Corma, S. Leiva, F. Rey, J. Rius, S. Valencia. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 11560.
48. C. Gucuyener, J. van den Bergh, A. M. Joaristi, P. C. M. M. Magusin, E. J. M. Hensen, J. Gascon, F. Kapteijn. *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, *21*, 18386.
49. K. Iyoki, K. Itabashi, T. Okubo. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, *189*, 22.
50. K. Honda, M. Itakura, Y. Matsuura, A. Onda, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2013**, *13*, 3020.
51. J. Song, L. Dai, Y. Ji, F.-S. Xiao. *Chemistry of Materials*, **2006**, *18*, 2775.
52. B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.-S. Xiao. *Chemistry of Materials*, **2008**, *20*, 4533.
53. K. Itabashi, Y. Kamimura, K. Iyoki, A. Shimojima, T. Okubo. *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, *134*, 11542.
54. G. Majano, L. Delmotte, V. Valtchev, S. Mintova. *Chemistry of Materials*, **2009**, *21*, 4184.
55. Y. Kamimura, K. Itabashi, T. Okubo. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, *147*, 149.
56. Y. Kamimura, S. Tanahashi, K. Itabashi, A. Sugawara, T. Wakihara, A. Shimojima, T. Okubo. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, *115*, 744.
57. H. Zhang, C. Yang, L. Zhu, X. Meng, B. Yilmaz, U. Müller, M. Feyen, F.-S. Xiao. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, *155*, 1.
58. T. Yokoi, M. Yoshioka, H. Imai, T. Tatsumi. *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**, *48*, 9884.
59. H. Imai, N. Hayashida, T. Yokoi, T. Tatsumi. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, *196*, 341.
60. T. Sano, M. Itakura, M. Sadakane. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **2013**, *56*, 183.
61. S. Goel, S. I. Zones, E. Iglesia. *Chemistry of Materials*, **2015**, *27*, 2056.
62. S. I. Zones, Y. Nakagawa. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1995**, *97*, 45.
63. H. Jon, N. Ikawa, Y. Oumi, T. Sano. *Chemistry of Materials*, **2008**, *20*, 4135.
64. I. Goto, M. Itakura, S. Shibata, K. Honda, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, *158*, 117.

65. S. I. Zones. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1991**, 87, 3709.
66. T. Inoue, M. Itakura, H. Jon, Y. Oumi, A. Takahashi, T. Fujitani, T. Sano. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, 122, 149.
67. M. Itakura, I. Goto, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, 144, 91.
68. A. Yashiki, K. Honda, A. Fujimoto, S. Shibata, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano. *Journal of Crystal Growth*, **2011**, 325, 96.
69. M. Toshihiro, Y. Naoki, T. Nao, S. Masahiro, S. Tsuneji. *Chemistry Letters*, **2014**, 43, 302.
70. L. Van Tendeloo, E. Gobechiya, E. Breynaert, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock. *Chemical Communications*, **2013**, 49, 11737.
71. R. Nedyalkova, C. Montreuil, C. Lambert, L. Olsson. *Topics in Catalysis*, **2013**, 56, 550.
72. Y. Ji, M. A. Deimund, Y. Bhawe, M. E. Davis. *ACS Catalysis*, **2015**, 5, 4456.
73. N. Martin, C. R. Boruntea, M. Moliner, A. Corma. *Chemical Communications*, **2015**, 51, 11030.
74. T. Sonoda, T. Maruo, Y. Yamasaki, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano. *Journal of Materials Chemistry A*, **2015**, 3, 857.
75. N. Martin, M. Moliner, A. Corma. *Chemical Communications*, **2015**, 51, 9965.
76. X. Xiong, D. Yuan, Q. Wu, F. Chen, X. Meng, R. Lv, D. Dai, S. Maurer, R. McGuire, M. Feyen, U. Muller, W. Zhang, T. Yokoi, X. Bao, H. Gies, B. Marler, D. E. De Vos, U. Kolb, A. Moini, F.-S. Xiao. *Journal of Materials Chemistry A*, **2017**, 5, 9076.
77. J. Guzman, B. C. Gates. *Dalton Transactions*, **2003**, 3303.
78. L. Gucci, I. Kiricsi. *Applied Catalysis A: General*, **1999**, 186, 375.
79. B.-Z. Zhan, E. Iglesia. *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, 46, 3697.
80. M. Choi, Z. Wu, E. Iglesia. *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132, 9129.
81. R. Garcia, E. F. Philp, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, P. A. Cox. *Journal of Materials Chemistry*, **2001**, 11, 1421.
82. R. Garcia, I. J. Shannon, A. M. Z. Slawin, W. Zhou, P. A. Cox, P. A. Wright. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, 58, 91.
83. Y. Cui, X. Tong, Y. Li, M. Chen, W. Zhou, S. Ren, L. Li, Z. Yan, L. Zhu. *Journal of Materials Science*, **2017**, 1.
84. L. Ren, L. Zhu, C. Yang, Y. Chen, Q. Sun, H. Zhang, C. Li, F. Nawaz, X. Meng, F.-S. Xiao. *Chemical Communications*, **2011**, 47, 9789.

85. R. Martínez-Franco, M. Moliner, J. R. Thogersen, A. Corma. *ChemCatChem*, **2013**, 5, 3316.
86. R. Martínez-Franco, M. Moliner, A. Corma. *Journal of Catalysis*, **2014**, 319, 36.
87. R. Martínez-Franco, M. Moliner, C. Franch, A. Kustov, A. Corma. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**, 127, 273.
88. P. A. Barret, N. A. Stephenson. In *Zeolites and ordered porous solids: fundamentals and application*. Editorial Universitat Politècnica de València Valencia, **2011**.
89. J. J. Gutiérrez-Sevillano, D. Dubbeldam, F. Rey, S. Valencia, M. Palomino, A. Martín-Calvo, S. Calero. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, 114, 14907.
90. M. Palomino, A. Cantin, A. Corma, S. Leiva, F. Rey, S. Valencia. *Chemical Communications*, **2007**, 1233.
91. W. Zhu, F. Kapteijn, J. A. Moulijn. *Chemical Communications*, **1999**, 2453.
92. W. Zhu, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, M. C. den Exter, J. C. Jansen. *Langmuir*, **2000**, 16, 3322.
93. D. H. Olson, X. Yang, M. A. Cambor. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, 108, 11044.
94. D. H. Olson, M. A. Cambor, L. A. Villaescusa, G. H. Kuehl. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2004**, 67, 27.
95. M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, A. Corma, C. Mirodatos. *Chemical Engineering Journal*, **2009**, 155, 553.
96. M. Palomino, A. Corma, F. Rey, S. Valencia. *Langmuir*, **2010**, 26, 1910.
97. M. Palomino, A. Corma, J. L. Jorda, F. Rey, S. Valencia. *Chemical Communications*, **2012**, 48, 215.
98. M. M. Lozinska, E. Mangano, J. P. S. Mowat, A. M. Shepherd, R. F. Howe, S. P. Thompson, J. E. Parker, S. Brandani, P. A. Wright. *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134, 17628.
99. J. Shang, G. Li, R. Singh, Q. Gu, K. M. Nairn, T. J. Bastow, N. Medhekar, C. M. Doherty, A. J. Hill, J. Z. Liu, P. A. Webley. *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134, 19246.
100. T. Ren, M. Patel, K. Blok. *Energy*, **2006**, 31, 425.
101. Y. Kumita, J. Gascon, E. Stavitski, J. A. Moulijn, F. Kapteijn. *Applied Catalysis A: General*, **2011**, 391, 234.
102. F. Bleken, M. Bjørgen, L. Palumbo, S. Bordiga, S. Svelle, K.-P. Lillerud, U. Olsbye. *Topics in Catalysis*, **2009**, 52, 218.
103. S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff. *Catalysis Reviews*, **2008**, 50, 492.

104. M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. I. Mikuriya, S. Kagawa. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1986**, 1272.
105. A. Corma, V. Fornés, E. Palomares. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1997**, *11*, 233.
106. A. Lorena Picone, S. J. Warrender, A. M. Z. Slawin, D. M. Dawson, S. E. Ashbrook, P. A. Wright, S. P. Thompson, L. Gaberova, P. L. Llewellyn, B. Moulin, A. Vimont, M. Daturi, M. B. Park, S. K. Sung, I.-S. Nam, S. B. Hong. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, *146*, 36.
107. D. W. Fickel, R. F. Lobo. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, *114*, 1633.
108. D. W. Fickel, E. D'Addio, J. A. Lauterbach, R. F. Lobo. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2011**, *102*, 441.
109. H.-Y. Jeon, C.-H. Shin, H. J. Jung, S. B. Hong. *Applied Catalysis A: General*, **2006**, *305*, 70.
110. M. J. Wulfers, S. Teketel, B. Ipek, R. F. Lobo. *Chemical Communications*, **2015**, *51*, 4447.
111. M. Moliner, J. E. Gabay, C. E. Kliever, R. T. Carr, J. Guzman, G. L. Casty, P. Serna, A. Corma. *Journal of the American Chemical Society*, **2016**, *138*, 15743.

Capítulo 2

OBJETIVOS

En la presente tesis doctoral se plantea estudiar nuevos procedimientos de síntesis para obtener eficientemente varias zeolitas de poro pequeño, así como su aplicación catalítica en procesos químicos de interés industrial y medioambiental, como son, la reacción metanol a olefinas (MTO) y la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x, respectivamente. En concreto, la presente tesis doctoral plantea dos objetivos principales:

1. En la primera parte de la tesis, el objetivo se centra en la optimización de los procedimientos de preparación de dos zeolitas de poro pequeño y grandes cavidades muy similares estructuralmente (CHA y AEI). Para ello, se propone una nueva metodología de síntesis que combina el uso de agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) con fuentes cristalinas de silicio y aluminio, con la doble finalidad de mejorar los costes asociados en su preparación (ADEOs, más económicos o incremento de los rendimientos de síntesis), y controlar sus propiedades físico-químicas (acidez y tamaño de cristal), incrementando así el tiempo de vida de estos catalizadores en el proceso de transformación del metanol a olefinas.
2. En la segunda parte de la presente tesis doctoral, el objetivo es la introducción de metales en el interior de diferentes zeolitas de poro pequeño con el fin de obtener catalizadores activos y estables para la RCS de NO_x. Para ello, se propone la introducción de distintas especies metálicas, como cobre o hierro, mediante tratamientos de síntesis directa o métodos post-sintéticos. Dependiendo de las especies metálicas introducidas, se pueden obtener catalizadores activos para la RCS de NO_x en distintos rangos de temperatura.

Capítulo 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

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

A continuación se describe el procedimiento de síntesis de las moléculas orgánicas empleadas como agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) en la presente tesis doctoral. En la **Figura 3.1.1** se resumen las estructuras de las diferentes moléculas orgánicas, así como la nomenclatura abreviada empleada para cada una de ellas.

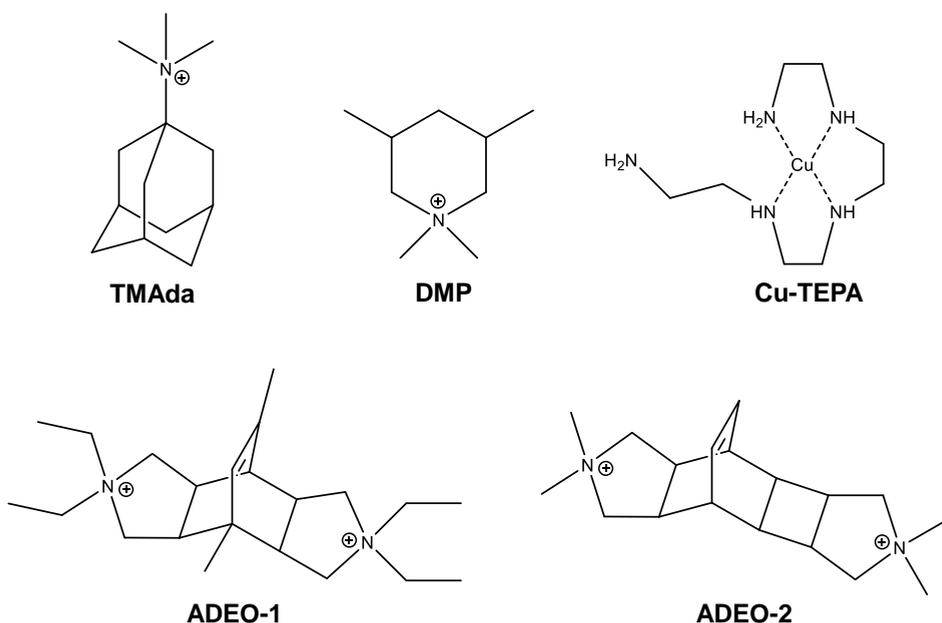


Figura 3.1.1. ADEOs empleados en la presente tesis doctoral.

Para determinar la pureza de las moléculas empleadas como ADEOs, éstas se caracterizan mediante análisis elemental y resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C .

Los cationes TMA_{da}, DMP, ADEO-1 y ADEO-2 se utilizan para la síntesis de zeolitas en su forma hidróxido. Sin embargo, estos cationes, generalmente se obtienen en forma de haluros. Con el fin de convertir las moléculas halogenadas en sus correspondientes hidróxidos, se utiliza una resina de intercambio iónico (*Dower SBR*) como fuente de aniones hidróxido (OH⁻). Para ello, se disuelve una cantidad determinada del ADEO halogenado en agua miliQ y sobre dicha disolución se añade la cantidad necesaria de resina. La mezcla se agita durante toda la noche y, posteriormente, por filtración se elimina la resina de intercambio. Por último, la concentración de la disolución acuosa de ADEO en forma hidróxido se determina mediante valoración ácido-base.

3.1.1. Síntesis de yoduro de *N,N,N*-trimetil-1-adamantamonio (TMA_{da})

Para sintetizar el catión TMA_{da} (ver **Figura 3.1.1**) se mezcla una disolución de 25.2 g de clorohidrato de 1-adamantamina (99%, *Alfa Aesar*) en 250 mL de cloroformo (99%, *J.T Baker*), con 250 mL de otra disolución acuosa de hidróxido de potasio (99%, *Sigma Aldrich*) al 10% en peso. La mezcla se agita durante dos horas y, finalmente, se extrae tres veces con cloroformo. Posteriormente, la fase orgánica se seca con sulfato de magnesio anhidrido (*puro, Scharlau*). Por filtración se elimina el sulfato de magnesio y después se evapora el disolvente para obtener la 1-adamantamina correspondiente.

Para cuaternizar la amina primaria, se disuelven 18.2 g de 1-adamantamina en 320 g de cloroformo, a los cuales se añaden 64 g de carbonato potásico anhidrido (99.9%, *Sigma Aldrich*). A continuación,

manteniendo la mezcla reactiva en agitación en un baño de hielo, se añaden 10 equivalentes de yoduro de metilo (99.95%, *Sigma Aldrich*) gota a gota. La mezcla resultante se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 3 días y, finalmente, se separa del carbonato potásico mediante filtración. La disolución se concentra y se añade dietiléter ($\geq 99\%$, *Sigma Aldrich*), obteniendo un precipitado blanco correspondiente al yoduro de *N,N,N*-trimetil-1-adamantamonio, que se separa del resto de la disolución mediante filtración (rendimiento superior al 90%).

3.1.2. Síntesis de yoduro de 1,1,3,5-tetrametilpiperidinio (DMP)

Para sintetizar el catión DMP (ver **Figura 3.1.1**) se mezclan 10 g de 3,5-dimetilpiperidina ($\geq 96\%$, *Sigma Aldrich*) con 19.5 g de bicarbonato potásico (99.7%, *Sigma Aldrich*) y se disuelven en 140 mL de metanol (99.8%, *Sigma Aldrich*). A continuación, se añaden 10 equivalentes de yoduro de metilo (99.95%, *Sigma Aldrich*), y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 3 días a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, el disolvente se elimina por evaporación. El sólido resultante se purifica para eliminar el bicarbonato potásico usando un sistema de extracción Soxhlet y cloroformo (99%, *J.T Baker*) como disolvente. La disolución resultante se concentra parcialmente y finalmente, se añade dietiléter ($\geq 99\%$, *Sigma Aldrich*) para favorecer la precipitación del yoduro de 1,1,3,5-tetrametilpiperidinio (el rendimiento es del 85%).

3.1.3. Síntesis de yoduro de 2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4,4a,5,6,7,7a,8,8a-dodecahidro-4,9-dimetil-4,8-etenobenzó [1,2-c:4,5-c']dipirrolío (ADEO-1)

Para sintetizar el catión ADEO-1 (ver **Figura 3.1.1**), se mezclan 322 mmol de anhídrido maleico (99%, *Sigma Aldrich*) con 161 mmol de 4,6-dimetil- α -pirona (98%, *Sigma Aldrich*), y se disuelven en 500 mL de tolueno (99.8%, *Sigma Aldrich*). La disolución resultante se mantiene a reflujo durante 5 días. Después de enfriar a temperatura ambiente, el precipitado se filtra y se lava con hexano, obteniéndose el correspondiente dianhídrido bicíclico. A continuación, se disuelven 140 mmol del dianhídrido bicíclico en 400 mL de una disolución (70% en agua) de etilendiamina (99.5%, *Sigma Aldrich*) y se mantiene agitando 4 días a reflujo. Transcurrido ese tiempo, el disolvente se elimina y se obtiene la correspondiente diimina.

A continuación, se añaden lentamente 49 mmol de la diimina previa a una suspensión de 244 mmol de LiAlH_4 (95%, *Sigma Aldrich*) en 300 mL de tetrahidrofurano anhidro (> 99.9%, *Sigma Aldrich*), manteniendo la mezcla a 0 °C y en atmósfera de N_2 . Posteriormente, la mezcla se mantiene a temperatura ambiente en agitación durante 5 h. Para detener la reacción, se añaden 10 mL de agua, 10 mL de una disolución de NaOH (99%, *Sigma Aldrich*) al 15% en agua y 10 mL más de agua, dejando la mezcla resultante 30 min en agitación a temperatura ambiente. Después se filtra la disolución, y se extrae con diclorometano (99.8%, *Sigma Aldrich*). La fase orgánica se lava con una disolución saturada de NaCl (99.8%, *Sigma Aldrich*), se seca y se concentra a sequedad obteniendo la diamina.

Finalmente, 52 mmol de la diamina anterior se disuelven en 70 mL de metanol (99%, *Sigma Aldrich*). A continuación, se añaden 642 mmol de CH₃I (99.9%, *Sigma Aldrich*) lentamente. La mezcla se mantiene en agitación durante 3 días a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, se concentra la disolución, y añade dietiléter ($\geq 99\%$, *Sigma Aldrich*) con el fin de precipitar el yoduro de 2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4,4a,5,6,7,7a,8,8a-dodecahidro-4,9-dimetil-4,8-etenobenzo [1,2-c:4,5-c']dipirrolío (el rendimiento de síntesis es superior al 85%).

3.1.4. Síntesis de yoduro de 2,2,6,6-tetrametil-1,2,3,3a,3b,4,4a,5,6,7,7a,8,8a,8b-tetradecahidro-4,8-etenopirrol[3',4':3,4]ciclobut [1,2-f]isoindolio (ADEO-2)

Para sintetizar el catión ADEO-2 (ver **Figura 3.1.1**), se añaden 108 mmol de N-metilmaleimida (97%, *Sigma Aldrich*) a una mezcla de 300 mL de benceno (99.8%, *Sigma Aldrich*), 30 mL de acetofenona ($\geq 99\%$, *Sigma Aldrich*) y 84 mL de acetona ($\geq 99.9\%$, *Sigma Aldrich*). La disolución resultante se distribuye en tubos *Pyrex*, donde se burbujea N₂ durante 15 minutos. Después se lleva a cabo una reacción fotoquímica, irradiando con una lámpara de Hg de alta presión ($200 < \lambda < 90$ nm) durante 48 horas. El precipitado resultante se filtra para obtener la diimida correspondiente.

A continuación, se añaden lentamente 49 mmol de la diimida obtenida a una suspensión de 244 mmol de LiAlH₄ (95%, *Sigma Aldrich*) en 300 mL de tetrahidrofurano anhidro ($> 99\%$, *Sigma Aldrich*), manteniendo la mezcla a 0°C y en atmósfera de N₂. Posteriormente, la mezcla se mantiene a temperatura ambiente en agitación durante 5 h.

Para detener la reacción, se añaden 10 mL de agua, 10 mL de una disolución de NaOH (99%, *Sigma Aldrich*) al 15% en agua y 10 mL más de agua, dejando la mezcla resultante 30 min en agitación a temperatura ambiente. Después se filtra la disolución y se extrae con diclorometano (99.8%, *Sigma Aldrich*). La fase orgánica se lava con una disolución saturada de NaCl (*puro, Sigma Aldrich*), se seca y se concentra a sequedad obteniendo la diamina.

Finalmente, se disuelven 52 mmol de diamina en 85 mL de metanol (99.8%, *Sigma Aldrich*), y se añaden 642 mmol de CH₃I (99.9%, *Sigma Aldrich*) lentamente. La mezcla se mantiene en agitación durante 3 días a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, se concentra la disolución y se añade dietiléter ($\geq 99\%$, *Sigma Aldrich*) con el fin de precipitar el yoduro de 2,2,6,6-tetrametil-1,2,3,3a,3b,4,4a,5,6,7,7a,8,8a,8b-tetradecahydro-4,8-etenopirrol [3',4':3,4] ciclobut[1,2-f]isoindolio (el rendimiento de síntesis es superior al 85%).

3.1.5. Síntesis del complejo tetraetilenpentamina-cobre (II) (Cu-TEPA).

Para sintetizar el complejo Cu-TEPA (ver **Figura 3.1.1**), se mezclan 1.1 g de una disolución acuosa al 20 % en peso de Cu₂SO₄ (98%, *Alfa-Aesar*) con 266 mg de tetraetilenpentamina (99%, *Sigma Aldrich*). La mezcla resultante se mantiene en agitación durante dos horas, obteniéndose el complejo Cu-TEPA de color azul intenso.

3.2. Síntesis de zeolitas

3.2.1. Reactivos empleados

A continuación se expone la lista de los reactivos empleados en la síntesis de los materiales microporosos descritos en la presente tesis doctoral.

- Sílice coloidal (Ludox AS-40, 40%, Sigma Aldrich)
- Sílice pirogénica (Aerosil)
- Hidróxido de Aluminio [$Al(OH)_3$, 58.6 %, Sigma Aldrich]
- Alúmina (Al_2O_3 , 75%, Condea)
- Faujasita comercial: CBV-712 ($Si/Al = 6$, P.Q. Industries)
- Faujasita comercial: CBV-720 ($Si/Al = 11$, P.Q. Industries)
- Faujasita comercial: CBV-760 ($Si/Al = 25$, P.Q. Industries)
- Hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, 35%, Sigma Aldrich)
- Bromuro de tetraetilamonio (TEABr, 98%, Sigma Aldrich)
- Bromuro de tetraetilfosfonio (TEPBr, $\geq 99\%$, Abcr)
- Hidróxido de sodio (NaOH, 99.9%, Scharlau)
- Hidróxido de potasio (KOH, 99.9%, Scharlau)
- Cloruro de amonio (NH_4Cl , 99.9, Sigma Aldrich)
- Nitrato de amonio (NH_4NO_3 , Fluka, 99%, Sigma Aldrich)
- Ácido fluorhídrico (HF, 48%, Sigma Aldrich)
- Ácido nítrico (HNO_3 , $\geq 65\%$, Sigma Aldrich)
- Sulfato de cobre (II) [$Cu(SO)_4$, 98%, Alfa-Aesar]
- Tetraetilenpentamina (TEPA, 99%, Sigma Aldrich)
- Acetato de cobre [$Cu(CH_3CO_2)_2$, 98%, Sigma Aldrich]
- Nitrato de hierro (III) nonahidratado [$(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$, ≥ 99.5 , Sigma Aldrich]

- Agua milliQ (*Millipore*)
- Disoluciones acuosas de los ADEOs en forma hidróxido obtenidos por el procedimiento descrito en el apartado anterior.

3.2.2. Condiciones de síntesis de los materiales zeolíticos

Los reactivos correspondientes en cada caso se mezclan en diferentes relaciones dando lugar a la formación de geles homogéneos. Estos geles se preparan en fundas de teflón que se introducen en autoclaves de acero, los cuales se calientan a temperaturas comprendidas entre 100 y 200 °C, a la presión autógena del sistema. Transcurrido el tiempo necesario de tratamiento hidrotermal, tiene lugar la cristalización de los sólidos microporosos. Entonces los autoclaves se enfrían, y el contenido se lava con agua desionizada. El sólido final se seca a 100 °C durante dos horas. Finalmente, los sólidos se caracterizan mediante difracción de rayos X en polvo. Si se desea una caracterización más exhaustiva de los materiales sintetizados o su evaluación catalítica, se procede a la calcinación de los mismos a 550 °C durante 4 h en aire.

3.2.3. Procedimientos experimentales de síntesis de los materiales estudiados

A continuación, se describen los procedimientos de síntesis de algunos de los materiales zeolíticos obtenidos durante el desarrollo de la presente tesis doctoral.

3.2.3.1. Síntesis del material SSZ-13 usando TEA como ADEO y FAU como fuente de Si y Al (SSZ-13_TEA)

La síntesis del material SSZ-13 (estructura CHA) usando el catión tetraetilamonio (TEA) como ADEO, se lleva a cabo mediante un proceso de transformación de la zeolita comercial CBV-720 (FAU, con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 21, medida experimentalmente por ICP y EDX). En primer lugar, se mezclan 4.77 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, *Sigma Aldrich*) con 2.25 g de una disolución acuosa de NaOH al 20% en peso. Después, se añaden 3.62 g de zeolita FAU comercial como única fuente de silicio y aluminio. La mezcla se agita durante 30 minutos para lograr una completa homogenización. La composición del gel es la siguiente:



El gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 160 °C durante 3 días en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100 °C. Finalmente el material se calcina a 550 °C durante 4 h en aire.

Las síntesis correspondientes utilizando TEAOH como ADEO, y usando diferentes fuentes de Si (Ludox, Aerosil, MCM-41, Beta) o Al [$\text{Al}(\text{OH})_3$], se realizan siguiendo el mismo procedimiento, sustituyendo el uso de FAU por las fuentes descritas.

3.2.3.2. Síntesis del material SSZ-13 estándar usando TMAda como ADEO (SSZ-13_std)

Se prepara una zeolita SSZ-13 (estructura CHA) estándar de acuerdo con el procedimiento de síntesis original¹ para comparar las propiedades físico-químicas y la actividad catalítica de los materiales sintetizados con otros ADEOs o fuentes de Si y Al. Para ello, se mezclan 9.39 g de una disolución de TMAdaOH (13.5% en peso en agua, ver **apartado 3.1.1**) con 1.19 g de otra disolución acuosa de hidróxido sódico al 20%. Sobre dicha mezcla se añaden 0.10 g de alúmina (75% en peso) y 1.8 g de sílice (Aerosil). A continuación, el gel se agita durante una hora a temperatura ambiente hasta su completa homogenización. Por último, se añade la cantidad de agua necesaria para lograr la siguiente composición de gel:



Este gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón y se somete a tratamiento hidrotérmal a 160 °C durante seis días en condiciones estáticas. El producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100 °C. Finalmente el material se calcina a 550 °C durante 4 h en aire.

3.2.3.3. Síntesis del material SSZ-62 usando TMAda como ADEO (SSZ-62_TMAda)

La síntesis del material SSZ-62 (estructura CHA con tamaño de cristal nanométrico)² se lleva a cabo mezclando 13.63 g de una disolución acuosa de TMAdaOH (12.4% en peso en agua, ver **apartado 3.1.1**) con 0.69 g de una disolución acuosa de NaOH al 20% en peso.

Después se añaden 0.23 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a la disolución anterior, y la mezcla resultante se agita durante 30 min a 80 °C. Transcurrido ese tiempo, se añaden 6.0 g de sílice coloidal (40%, Ludox), y de nuevo se agita la mezcla otros 30 min a 80 °C. La composición del gel final es la siguiente:



Este gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 160 °C durante dos días en condiciones estáticas. El producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100 °C. Finalmente, el material se calcina a 550 °C durante 4 h en aire.

3.2.3.4. Síntesis del material SSZ-39 (AEI) empleando tetraetilfosfonio (TEP) como ADEO (P-SSZ-39)

En primer lugar el bromuro de tetraetilfosfonio (TEPBr, *Sigma Aldrich*) se transforma en el correspondiente hidróxido (TEPOH) con ayuda de una resina de intercambio iónico (*Dower SBR*), tal y como se mencionó en el **apartado 3.1**. Posteriormente, se mezclan 20.5 g de disolución acuosa de TEPOH al 6.3 % en peso con 0.78 g de una disolución acuosa de NaOH al 20%. Sobre la mezcla resultante, se añaden 2.5 g de la zeolita comercial CBV-720 (FAU, con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 21, medida experimentalmente por ICP y EDX). La mezcla se agita hasta alcanzar la siguiente composición de gel:



Este gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 150 °C durante nueve días en

condiciones estáticas. El producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100 °C. Finalmente el material se calcina a 800 °C en atmósfera de H₂ para asegurar la completa descomposición de las especies fosforadas, seguida de otra calcinación en atmósfera de aire a 550 °C durante 4 horas.

3.2.3.5. Síntesis del material SSZ-39 empleando DMP como ADEO (N-SSZ-39)

En este caso se mezclan 20.0 g de una disolución acuosa de DMPOH al 6.9 % en peso (ver **apartado 3.1.2**) con 1.8 g de disolución acuosa de NaOH al 20% en peso. Sobre la mezcla resultante se añaden 3.0 g de zeolita comercial CBV-720 (FAU, con relación SiO₂/Al₂O₃ de 21, medida experimentalmente por ICP y EDX). La mezcla se agita hasta alcanzar la siguiente composición de gel:



Este gel se transfiere a un autoclave con una funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotérmal a 135 °C durante siete días en condiciones estáticas. El producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100 °C. Finalmente, el material se calcina en atmósfera de aire a 550 °C durante 4 h.

3.2.3.6. Síntesis de las zeolitas erionita (ERI) y SSZ-16 (AFX) empleando las moléculas ADEO-1 y ADEO-2

A modo de ejemplo se detalla la síntesis de la zeolita SSZ-16 (estructura AFX). En este caso, se mezclan 16.82 g de una disolución acuosa de ADEO-2 al 11% en peso (ver **apartados 3.1.3** y **3.1.4**) con 0.6 g de una disolución acuosa de NaOH al 20 %. Sobre la mezcla

resultante, se añaden 2.1 g de una zeolita comercial CBV-712 (FAU, con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 6, medida experimentalmente por ICP y EDX). La mezcla se agita hasta alcanzar la siguiente composición de gel:



Este gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón y se somete a tratamiento hidrotérmico a 175 °C durante diez días en condiciones estáticas. El producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100 °C. Finalmente, el material se calcina en atmósfera de aire a 550 °C durante 4 horas.

De manera similar, para el resto de experimentos llevados a cabo con los ADEO-1 y ADEO-2, se emplea la cantidad necesaria de disolución del ADEO en cuestión junto con el contenido requerido de NaOH o KOH en cada caso. Por último, se añade el precursor de silicio y/o aluminio: Ludox, Aerosil, zeolita FAU comercial (CBV-712 con $\text{Si}/\text{Al} = 6$, CBV-720 con $\text{Si}/\text{Al} = 11$ y CBV-760 con $\text{Si}/\text{Al} = 26$, valores medidos experimentalmente por ICP y EDX) y $\text{Al}(\text{OH})_3$.

3.2.3.7. Obtención de zeolitas ácidas

La forma ácida de las diversas zeolitas empleadas en este trabajo se obtiene a través de un intercambio iónico de los cationes alcalinos por amonio. Para ello, se usa una suspensión de zeolita en una disolución 1M de cloruro amónico, siendo la relación líquido/sólido de 10 mL/g. Esta suspensión se agita durante dos horas a 80 °C. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se

lava con agua desionizada, se seca a 100 °C y se calcina a 500 °C durante 3 horas.

3.2.3.8. Obtención de zeolitas con cobre por intercambio iónico

La cantidad de zeolita deseada, previamente calcinada, se pone en suspensión en una disolución de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, manteniendo una relación líquido/sólido de 100 mL/g. La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 12 horas. Finalmente, la muestra se recupera por filtración, se lava con agua desionizada, se seca a 100 °C y se calcina a 500 °C durante 3 horas.

3.2.3.9. Obtención de zeolitas con cobre por síntesis directa

A modo de ejemplo se detalla el procedimiento de síntesis del material Cu-CHA-2 (ver **sección 5.2.1.1**).

En primer lugar, es necesario preparar el complejo Cu-TEPA. Para ello, se mezclan 1.12 g de una disolución acuosa de CuSO_4 al 20% en peso con 0.26 g de TEPA. La mezcla resultante permanece en agitación durante dos horas. Posteriormente, a la disolución anterior se le añaden 1.12 g de una disolución acuosa al 20% en peso de NaOH y 9.47 g de una disolución acuosa de TEAOH (35% en peso) y, finalmente, 3.6 gramos de zeolita CBV-720 comercial (FAU, con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 21, medida experimentalmente por ICP y EDX) como única fuente de silicio y aluminio. La mezcla se agita durante 30 minutos para lograr una completa homogenización. La composición final del gel es la siguiente:



El gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 160 °C durante 3 días en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100 °C. Finalmente, el material se calcina a 550 °C durante 4 h en aire.

3.2.3.10. Lavado ácido del material Cu-CHA

La muestra Cu-CHA obtenida por síntesis directa se somete a un lavado con ácido nítrico para eliminar los cationes sodio. Para ello, se parte de la cantidad de zeolita deseada previamente calcinada y se pone en suspensión en una disolución de HNO₃ (pH = 2), durante 2 h a 80°C manteniendo una relación líquido/sólido de 10 mL/g. Posteriormente, la muestra se recupera por filtración, se lava con agua desionizada, se seca a 100°C, y se calcina a 500°C durante 3 horas en aire.

3.2.3.11. Síntesis de las zeolitas beta con hierro en medio alcalino

A modo de ejemplo se detalla el procedimiento de síntesis del material BetaOH_1 (ver **sección 5.3.1.1**).

En primer lugar, se prepara una disolución mezclando 0.91 g de una disolución acuosa de TEAOH (35% en peso) y 0.84 g de una disolución acuosa de TEABr al 50% en peso. Posteriormente, se añaden 0.045 g de Al₂O₃ (75% en peso) y 1.5 g de una suspensión acuosa de sílice coloidal (40%, Ludox). La mezcla resultante se agita hasta formar un gel completamente homogéneo y, en ese momento, se adicionan 0.20 g de una disolución acuosa de Fe(NO₃)₃·9H₂O al 20% en peso. La composición final del gel es:



El gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 140 °C durante 7 días en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100 °C. Finalmente, el material se calcina a 550 °C durante 4 h.

3.2.3.12. Síntesis de las zeolitas beta con hierro en medio fluoruro

A modo de ejemplo se detalla el procedimiento de síntesis del material BetaF_1 (ver **sección 5.3.1.2**).

Se disuelven 0.045 g de Al_2O_3 (75% en peso) en 2.3 g de una disolución acuosa de TEAOH (35% en peso). Después se añaden 1.5 g de una suspensión acuosa de sílice coloidal (40%, Ludox) y 0.2 g de una disolución acuosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ al 20% en peso. Por último, se adicionan 1.8 g de una disolución acuosa de NH_4F al 10% en peso, y la mezcla se mantiene en agitación hasta evaporar el exceso de agua y lograr la siguiente composición del gel:



El gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 140 °C durante 10 días en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100 °C. Finalmente, el material se calcina a 550 °C durante 4 h en aire.

3.2.3.13. Obtención de las zeolitas CHA con hierro en medio fluoruro

A modo de ejemplo se detalla el procedimiento de síntesis del material ChaF_1 (ver **sección 5.3.2.1**).

Se disuelven 0.045 g de Al_2O_3 (75% en peso) en 7.8 g de una disolución acuosa de TMAOH al 13.5% en peso (ver **apartado 3.1.1**). Después se añaden 1.5 g de una suspensión acuosa de sílice coloidal (40%, Ludox) y 0.2 g de una disolución acuosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ al 20% en peso. Por último, se adicionan 1.8 g de una disolución acuosa de NH_4F al 10% en peso, y la mezcla se mantiene en agitación hasta evaporar el exceso de agua y lograr la siguiente composición del gel:



El gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 150 °C durante 14 días en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100 °C. Finalmente, el material se calcina a 550 °C durante 4 h en aire.

3.2.3.14. Obtención de las zeolitas CHA con hierro en medio alcalino

A modo de ejemplo se detalla el procedimiento de síntesis del material ChaOH_1 (ver **sección 5.3.2.2**).

Se mezclan 3.12 g de una disolución acuosa de TMAOH al 13.5% en peso (ver **apartado 3.1.1**) con 0.4 g de una disolución acuosa de NaOH al 20% en peso. A la disolución anterior, se añaden 0.067 g de Al_2O_3 (75% en peso) y 1.5 g de una suspensión acuosa de sílice

coloidal (40%, Ludox). Por último, se añaden 0.2 g de una disolución acuosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ al 20% en peso. La mezcla resultante se mantiene en agitación hasta evaporar el exceso de agua, y lograr la siguiente composición del gel:



El gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 160 °C durante 10 días en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100 °C. Finalmente, el material se calcina a 550 °C durante 4 h en aire.

3.2.3.15. Obtención de la zeolita CHA con hierro usando TEOH como ADEO (Fe-CHA_TEA)

Se mezclan 1.57 g de una disolución acuosa de TEOH (35% en peso) con 0.37 g de una disolución acuosa de NaOH al 20% en peso. A la disolución anterior se añaden 0.6 g de zeolita FAU comercial (CBV-720, Si/Al = 11, medida experimentalmente por ICP y EDX) como única fuente de silicio y aluminio. La mezcla resultante se agita, y por último, se añaden 0.19 g de una disolución acuosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ al 20% en peso. Tras evaporar el exceso de agua, se logra la siguiente composición de gel:



El gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 160 °C durante 7 días en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se

recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100 °C. Finalmente, el material se calcina a 550 °C durante 4 h en aire.

3.2.3.16. Obtención de la zeolita SSZ-39 con hierro mediante intercambio iónico

Se parte de la zeolita SSZ-39 obtenida de acuerdo al procedimiento descrito en el **apartado 3.2.3.5**. Dicho material se convierte en su forma ácida con una disolución acuosa 0.1M de NH_4NO_3 (relación líquido/sólido = 10). La suspensión se agita durante 2 h a 80°C. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada, y se seca a 100 °C.

A continuación, se añaden 0.1 g de la zeolita SSZ-39 intercambiada con iones amonio, a 10 mL de agua desionizada, y posteriormente, se ajusta el pH a 3 mediante una disolución de ácido nítrico 0.1M. La suspensión resultante se calienta a 80 °C en atmósfera de nitrógeno y, en ese momento, se añaden 0.0002 moles de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. La mezcla se mantiene en agitación durante 1 h. Finalmente, el producto se recupera por filtración, se lava con agua desionizada, se seca a 100 °C y se calcina a 500 °C durante 3 h en aire.

3.2.3.17. Síntesis directa de la zeolita SSZ-39 con hierro

Se mezclan 1.98 g de una disolución acuosa de DMP al 7% en peso (ver **apartado 3.1.2**) con 0.24 g de una disolución acuosa de NaOH al 20% en peso. A continuación, se añaden 0.303 g de zeolita FAU (CBV-720, Si/Al = 11, medida experimentalmente por ICP y EDX) y 0.11 g de una disolución acuosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ al 20% en peso. La

mezcla resultante se mantiene en agitación hasta evaporar el exceso de agua y lograr la siguiente composición de gel:



El gel se transfiere a un autoclave con funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a 135°C durante 7 días en condiciones estáticas. Transcurrido ese tiempo, el producto final se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 100 °C. Finalmente, el material se calcina a 550 °C durante 4 h en aire.

3.3. Técnicas de caracterización

Las propiedades físico-químicas de las zeolitas empleadas en la presente tesis doctoral se caracterizan a través de diversas técnicas.

3.3.1. Difracción de rayos X (DRX) en polvo

Dado que los materiales empleados en este trabajo presentan un patrón de difracción de rayos X en polvo característico, esta técnica resulta fundamental para la identificación de las estructuras cristalinas sintetizadas.

La difracción de rayos X en polvo de las muestras se realiza empleando 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_{α} 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. 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 $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ ($\lambda=1.5406, 1.5441 \text{ \AA}$) y un detector X'Ceerator. El voltaje del tubo y la corriente fueron 45 kV y 40 mA, respectivamente, mientras que el rango de medida (2θ) fue desde 4.0° hasta 40.0° , con un espaciado de 0.017° (2θ) y un tiempo de 1200 s por paso.

3.3.2. Análisis químico mediante espectrometría de emisión atómica y plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

La espectroscopia de emisión atómica es un método que permite analizar simultáneamente varios elementos químicos con excelentes límites de detección (ppb). Esta metodología emplea un plasma de acoplamiento inductivo, en el cual se inyecta la muestra para su ionización. Los iones generados emiten radiación a diferentes longitudes de onda características de cada elemento y con una intensidad directamente proporcional a la concentración de dicho elemento.

Los materiales empleados en la presente tesis doctoral se han analizado empleando un equipo Varian 715-ES, con el fin de determinar el contenido de Si, Al, Na, K, Cu, o Fe, dependiendo de la muestra. Previamente al proceso de medida, una pequeña porción de muestra (30-40 mg) se disgrega empleando una mezcla de ácidos ($\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{HCl}$, en proporción volumétrica 1:1:3). En todos los casos, mediante patrones comerciales, se determina una curva de calibrado que se adecúa a la concentración prevista del analito.

3.3.3. Análisis elemental

El contenido de materia orgánica (C, N, O, H) en las diferentes muestras se determina mediante análisis elemental usando un equipo Fisons EA1108 y sulfanilamida como referencia.

3.3.4. Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico permite determinar la pérdida o ganancia de masa de un material en función de la temperatura en atmósfera controlada. Mediante esta técnica, también se puede conocer de manera más aproximada el contenido orgánico del material, así como la cantidad de agua adsorbida.

El análisis de las muestras se lleva a cabo en atmósfera de aire, y un rango de temperaturas comprendido entre 20-800 °C, temperatura a la que generalmente se ha eliminado toda la materia orgánica ocluida en el interior de las cavidades de las zeolitas. Las medidas se llevan a cabo mediante el uso de un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e, empleando entre 5 y 10 mg de muestra, y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

3.3.5. Análisis textural: adsorción de N₂

La adsorción física o fisisorción de gases en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos. Esta técnica permite la determinación de la superficie específica, y el volumen y distribución de tamaño de poro.

En la presente tesis doctoral, para la determinación de estos parámetros, se recurre a la adsorción cuantitativa de N₂ a 77K

(temperatura del N₂ líquido), obteniéndose así la isoterma de adsorción. Dicha isoterma se determina en un equipo Micromeritics ASAP-2000. Previamente a la medida de adsorción, las muestras se calcinan y tamizan para obtener un tamaño de partícula comprendido entre 0.6-0.8 mm, y se tratan a vacío durante 24 horas a una temperatura de 400 °C.

La determinación de la superficie específica se realiza empleando el modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET).³ Mientras que el área y el volumen de microporo se obtienen utilizando el denominado “método de la curva t” (*t*-plot).⁴

3.3.6. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

Esta técnica permite obtener información acerca de la forma y tamaño de los cristales. También resulta útil para determinar la presencia de pequeñas impurezas provenientes de otras fases.⁵⁻⁶ La diferencia con respecto a la microscopía electrónica de barrido convencional, es que mediante FE-SEM podemos obtener una mayor resolución y por tanto, distinguir tamaños de cristal en la escala nanométrica. Además, esta técnica permite trabajar a bajos potenciales (0.02-5 KV), evitando así problemas asociados a la carga y daños en las muestras sensibles.

Las imágenes de microscopía electrónica de las muestras obtenidas en la presente tesis doctoral han sido recogidas utilizando un microscopio Ultra 55 (Zeiss), operando a un voltaje de 2.0 KV, y empleando muestras en polvo dispersas sin ningún tipo de recubrimiento sobre una cinta adhesiva de doble cara adherida al portamuestras.

Por otra parte, el mismo equipo también permite analizar la composición de las muestras mediante un detector de rayos X (EDX). Dado que la energía de cada rayos X es característica para cada elemento, es posible obtener información analítica, cualitativa y cuantitativa de las áreas deseadas. Esta técnica se conoce como microanálisis por EDX.

3.3.7. 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 nucleares, presentan diferentes orientaciones en el seno de un campo magnético, lo cual 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 nucleares cercanos, produce modificaciones en los niveles de energía, causando ello variaciones en la posición y la forma de las señales que componen el espectro de RMN. Esto permite la identificación del entorno químico del núcleo atómico de interés. 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.⁷ Las interacciones responsables del ensanchamiento de estas señales son la anisotropía del desplazamiento químico, los acoplamientos dipolares (homo y heteronucleares) y el acoplamiento cuadrupolar. Sin embargo, se han desarrollado técnicas que permiten obtener espectros de alta resolución conservando en lo posible la información que aportan estas interacciones. Un ejemplo es el método de giro con ángulo mágico (MAS, del inglés *Magic Angle Spinning*), el cual permite eliminar las interacciones dipolares entre distintos núcleos y las interacciones cuadrupolares de primer orden, así como 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 ^1H , a otros menos abundantes mediante el uso de la técnica de la polarización cruzada.

Los núcleos estudiados en esta tesis doctoral son: ^1H , ^{13}C , ^{27}Al y ^{31}P .

La espectroscopia de RMN de los núcleos ^1H , y ^{13}C , se emplea para caracterizar los agentes directores de estructura una vez sintetizados. Los espectros de RMN de líquidos de ^1H se obtuvieron con un espectrómetro Bruker Avance-300 a una frecuencia de 300 MHz, y el espectro de RMN de líquidos de ^{13}C con el mismo espectrómetro pero a una frecuencia de 75 MHz.

Las medidas de RMN de sólidos de ^{27}Al y ^{31}P permiten identificar la presencia de aluminio y fósforo en diferentes estados de coordinación. Los desplazamientos químicos del aluminio, según se encuentre tetracoordinado, pentacoordinado, o hexacoordinado, son muy diferentes. Lo mismo ocurre con los desplazamientos químicos de fósforo. 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 3.3.1**.

Tabla 3.3.1. Condiciones generales de adquisición de los espectros de RMN de sólidos.

Núcleo	Frecuencia (MHz)	Ángulo de pulso (rad)	Duración del pulso (μs)	Tiempo entre pulsos (s)	Referencia de δ	Giro (KHz)
^{27}Al	104.2	$\pi/12$	0.5	1	$\text{Al}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$	10
^{31}P	161.9	$\pi/2$	5	20	85% H_3PO_4	10

3.3.8. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) de reflectancia difusa

Esta técnica emplea radiación electromagnética de las regiones visible y ultravioleta, es decir, una longitud de onda comprendida entre 200 nm y 800 nm. La radiación incide sobre la muestra, siendo una parte absorbida por las moléculas, provocando transiciones electrónicas. Mediante el estudio de la radiación reflejada por la superficie de una muestra sólida, es posible obtener información de las especies metálicas y orgánicas presentes en las muestras, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV. Por tanto, permite estudiar las contribuciones de los componentes orgánicos e inorgánicos de las muestras, así como el entorno de algunos átomos metálicos.

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 BaSO₄ como referencia. Las medidas de UV-Vis de la disolución se efectuaron empleando un espectrómetro UV0811M209 de Varian.

3.3.9. Reducción a temperatura programada con H₂ (H₂-TPR)

Esta técnica es muy sensible y permite estudiar los procesos de reducción de un sólido en presencia de H₂, aportando información sobre el número y tipo de especies presentes en el material que se pueden reducir, así como la temperatura de reducción de las mismas. Básicamente consiste en someter las muestras a un aumento de temperatura a la vez que se hace pasar una corriente de H₂.

Para realizar las medidas de H₂-TPR se emplea un equipo Autochem 2910 (Micromeritics), utilizando entre 90 y 150 mg de muestra, con un tamaño de partícula comprendido entre 0.2-0.4 mm. Las medidas se llevan a cabo a temperaturas comprendidas entre 100-500°C.

3.3.10. Desorción a temperatura programada de NH₃ (NH₃-TPD)

Esta técnica se basa en procesos de quimisorción y se emplea para evaluar cuantitativamente el número de sitios activos. Concretamente, permite evaluar la acidez superficial de las muestras y la fortaleza ácida de los centros activos.

Para llevar a cabo las medidas, primero se adsorbe NH₃ sobre el catalizador y, posteriormente, se estudia la desorción del NH₃ mediante

un aumento progresivo de la temperatura. Las medidas se realizan empleando un equipo Autochem II (Micromeritics) con detector de conductividad térmica (TCD) y un espectrómetro de masas GC-MS (OmniStar Bazers Instruments) acoplado.

3.4. Ensayos catalíticos

Durante la presente tesis se ha evaluado la actividad catalítica de diferentes materiales en dos reacciones de interés industrial, como son el proceso de transformación de metanol a olefinas (MTO) y la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x con NH_3 . A continuación se resumen las condiciones de reacción empleadas en ambos procesos.

3.4.1. Proceso metanol a olefinas (MTO)

Para evaluar la actividad catalítica de los materiales, se introducen 50 mg del catalizador con un tamaño de partícula comprendido entre 0.2-0.4 μm junto con 2.0 g de cuarzo (Fluka) en un reactor tubular de lecho fijo de 7 mm de diámetro. El flujo de nitrógeno (30 mL/min) se burbujea en metanol a -17°C , siendo la velocidad espacial másica (WHSV, Weight Hourly Space Velocity) de 0.8 h^{-1} . En primer lugar, el catalizador se activa con un flujo de nitrógeno de 80 mL/min durante 1 h a 540°C . A continuación, la temperatura del reactor se fija a la temperatura de reacción (350°C). Los experimentos se analizan cada 5 minutos con un cromatógrafo de gases conectado a la línea (Bruker 450GC, el cual está constituido por dos columnas capilares, PONA y Al_2O_3 , y dos detectores FID).

3.4.2. Reducción catalítica selectiva de NO_x

Para evaluar la actividad catalítica de los materiales se utiliza un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo de 1.2 cm de diámetro y 20 cm de largo. En un experimento típico, se introducen 40 mg de catalizador en el reactor y se incrementa la temperatura hasta alcanzar 550 °C. Posteriormente, se mantiene esa temperatura durante una hora bajo un flujo de nitrógeno. A dicha temperatura, se alimenta la mezcla reactiva (ver **Tabla 3.4.1**, en la cual se muestran las condiciones de reacción para las muestras con cobre y con hierro). La RCS de NO_x se estudia empleando NH₃ como reductor. Las moléculas de NO_x presentes a la salida de los gases del reactor, se analizan de forma continua mediante un detector quimiluminiscente (Thermo 62C).

Tabla 3.4.1. Condiciones de reacción empleadas en la reacción de RCS de NO_x para los materiales zeolíticos con cobre y con hierro.

	Cu-Zeolitas	Fe-Zeolitas
<i>Flujo de gas total (ml/min)</i>	300	300
<i>Concentración de NO (ppm)</i>	500	50
<i>Concentración de NH₃ (ppm)</i>	530	60
<i>Concentración de O₂ (%)</i>	7	10
<i>Concentración de H₂O (%)</i>	5	10
<i>Intervalo de temperatura ensayado (°C)</i>	170-550	170-550

3.5. Bibliografía

1. S. I. Zones. Zeolite SSZ-13 and its method of preparation. US4544538, **1985**.
2. S. I. Zones, L. T. Yuen, S. J. Miller. Small crystallite zeolite CHA. WO2003020641, **2004**.
3. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. Journal of the American Chemical Society, **1938**, 60, 309.
4. J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T. J. Osinga. Journal of Colloid and Interface Science, **1966**, 21, 405.
5. S. E. Wanke. The Canadian Journal of Chemical Engineering, **1988**, 66, 349.
6. J. L. G. Fierro. Studies in Surface Science and Catalysis, **1990**, 57, 1.
7. M. Stöcker. Review on recent NMR Results. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, J.C. Jansen, et al., Eds. Elsevier, 81, **1994**, 429.

Capítulo 4

*SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE PORO
PEQUEÑO NANOCRISTALINAS.
APLICACIÓN CATALÍTICA EN EL
PROCESO MTO*

4.1. Proceso Metanol a Olefinas (MTO)

Las olefinas ligeras, tales como etileno, propileno y butenos, son intermedios básicos para la industria petroquímica (ver **Figura 4.1.1**), por lo que la demanda de estos productos aumenta cada año.¹

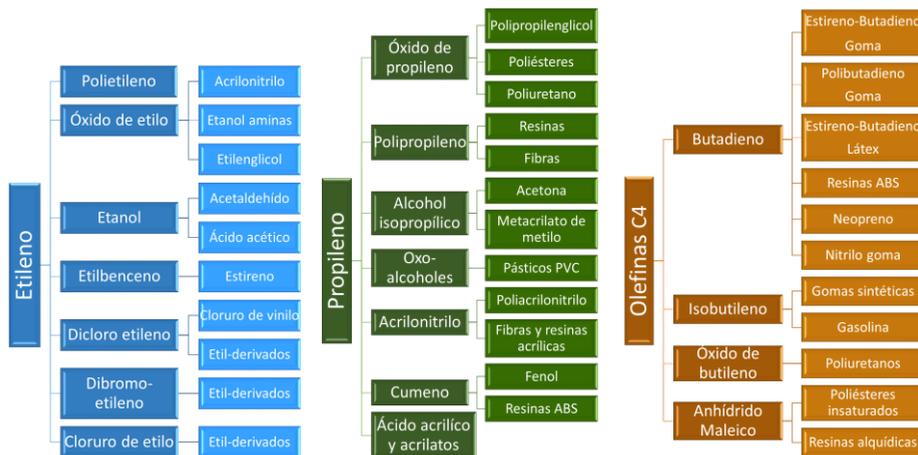


Figura 4.1.1. Productos industriales obtenidos a partir de olefinas ligeras (etileno, propileno y butenos).

Las olefinas pueden generarse a través de distintos procesos, empleando principalmente materias primas derivadas del petróleo.² Actualmente, la principal fuente de olefinas ligeras es el craqueo con vapor (*Steam Cracking*) de hidrocarburos procedentes de diversas fracciones del petróleo (prácticamente todo el etileno y un 70% del propileno se producen de esta manera),³⁻⁴ seguido del proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC, del inglés *Fluid Catalytic Cracking*).⁵⁻⁷ Sin embargo, debido a que las reservas de petróleo son limitadas, es necesario buscar fuentes alternativas para satisfacer las necesidades del mercado. En este sentido, la transformación de metanol en olefinas ligeras (proceso MTO) resulta un método muy

atractivo.⁸ El metanol de partida puede obtenerse a partir del gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$), que a su vez puede generarse a través del reformado de vapor de gas natural o de la gasificación de carbón o de biomasa.⁹ Así, el metanol generado a partir de materias primas no derivadas del petróleo, constituye una ruta interesante para la obtención de productos de alto valor añadido en la industria petroquímica, como son las olefinas ligeras.

Durante la conversión de metanol a olefinas ligeras, también se pueden generar hidrocarburos en el rango de las gasolinas, o subproductos debidos a procesos de oligomerización y craqueo.¹⁰ Por ello, se requiere el empleo de catalizadores que aumenten la selectividad hacia las olefinas ligeras deseadas. En este sentido, se han empleado zeolitas como la ZSM-5 (estructura MFI) o silicoaluminofosfatos, como el SAPO-34 (estructura CHA), como catalizadores para la transformación selectiva de metanol en etileno y propileno.¹¹⁻¹³ En especial, las zeolitas de poro pequeño con grandes cavidades, resultan catalizadores muy activos y estables en el proceso MTO.¹⁴⁻¹⁵ Las cavidades de este tipo de estructuras permiten la formación y estabilización de los intermedios de reacción voluminosos (hexametilbenzenos),¹⁶ mientras que la presencia de poros pequeños favorece la difusión de olefinas ligeras lineales, tales como el etileno y propileno.¹⁷

De entre los diferentes catalizadores microporosos de poro pequeño, el silicoaluminofosfato SAPO-34 (estructura CHA) es el catalizador favorito para el proceso MTO.¹³ Por una parte, el catalizador SAPO-34 presenta, en general, una acidez de Brønsted menor que la del correspondiente aluminosilicato con la misma estructura (zeolita

SSZ-13), y esto evita la rápida desactivación del catalizador por excesiva formación de productos aromáticos de gran tamaño cuando se expone a temperaturas de reacción moderadas-altas (450-500 °C).¹⁷ Por otra parte, es posible controlar el tamaño de cristal del SAPO-34 en la escala nanométrica,¹⁸⁻²⁰ o generar mesoporosidad intracristalina en el material,²¹⁻²² aumentando la difusión de los reactivos y productos, mejorando el tiempo de vida del catalizador.

No obstante, otros materiales alternativos al SAPO-34 podrían superar en estabilidad hidrotermal a dicho material, como podría ser el caso de su polimorfo aluminosilicato (SSZ-13). En general, sabemos que los aluminosilicatos de poro pequeño ofrecen una mayor estabilidad hidrotermal y acidez de Brønsted que los materiales tipo SAPO.²³ Estas propiedades permitirían aumentar la resistencia del catalizador en condiciones severas (presencia de vapor a elevadas temperaturas), y permitirían la transformación de metanol a olefinas de manera eficiente a temperaturas de reacción menores (300-350 °C), respectivamente. Sin embargo, la obtención de aluminosilicatos de poro pequeño con unas propiedades físico-químicas determinadas, tales como tamaño de cristal pequeño y/o una composición química idónea (por ejemplo, relación Si/Al), se encuentra mucho más limitada que las condiciones de síntesis ofrecidas para la cristalización del SAPO-34.¹⁵

En este capítulo de la tesis doctoral, se describe la preparación de dos estructuras zeolíticas de poro pequeño y grandes cavidades, como son CHA y AEI, en forma de aluminosilicatos. El novedoso proceso de síntesis de estos materiales, empleando principalmente zeolitas cristalinas como única fuente de silicio y aluminio, permite el control de sus propiedades físico-químicas, en particular su tamaño de

crystal en la escala nanométrica. Las propiedades catalíticas de dichos materiales se evalúan para el proceso MTO.

4.2. Zeolita SSZ-13 (CHA) como catalizador para el proceso MTO

De la larga lista de zeolitas de poro pequeño descrita en la bibliografía, la chabacita (designada mediante el código de estructura CHA) es posiblemente el material más atractivo.¹⁵ La CHA es una zeolita de poro pequeño tridimensional, con unas dimensiones de poro de 3.8 x 3.8 Å, y grandes cavidades elipsoidales de 8.35 Å (ver **Figura 4.2.1**).²⁴ Además de estas grandes cavidades, la estructura zeolítica CHA contiene dobles anillos de seis (DA6) como unidades de construcción secundarias (ver **Figura 4.2.1**).

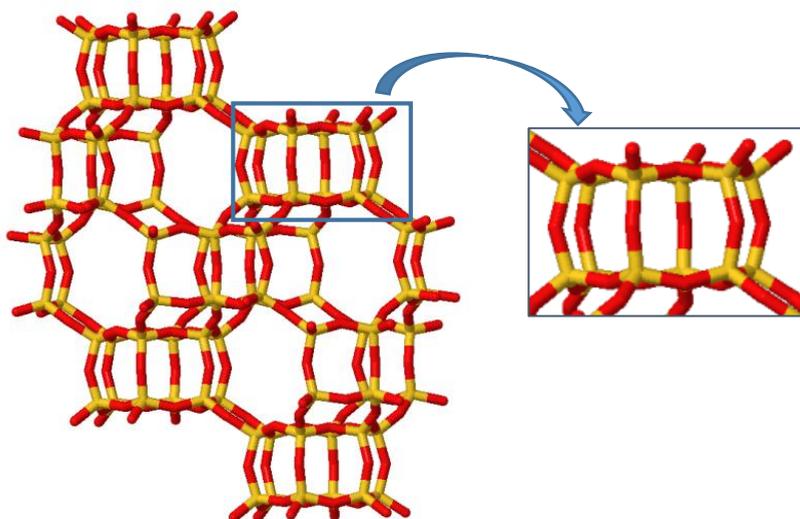


Figura 4.2.1. Estructura cristalina de la zeolita CHA, junto a los dobles anillos de seis (DA6) presentes en su estructura.

La CHA es una zeolita natural, cuya fórmula es $\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$. Sin embargo, la aplicación de la estructura CHA en procesos de interés industrial requiere su preparación sintética con distintas composiciones químicas, como el aluminosilicato de alto contenido en sílice (SSZ-13)²⁵ o el silicoaluminofosfato (SAPO-34).²⁶ Como se ha mencionado anteriormente, el SAPO-34 es un catalizador aplicado comercialmente para el proceso MTO,^{13,27} dado que dicho material se puede preparar con tamaño de cristal y composición química controlada, además de utilizando ADEOs de bajo coste en su síntesis. Sin embargo, la síntesis del aluminosilicato correspondiente con estructura CHA (SSZ-13) no ofrece tantas posibilidades tanto desde el punto de vista de sus propiedades físico-químicas como económicas.²⁵ Por ello, resulta muy interesante desde el punto de vista industrial, mejorar la síntesis de la zeolita SSZ-13.²⁸

A pesar que el material SSZ-13 se puede preparar con diferentes composiciones químicas,²⁹⁻³⁰ existen pocas referencias acerca de su preparación con tamaños de cristal en la escala nanométrica³¹⁻³² o por contra, con mesoporosidad intracristalina controlada,³³⁻³⁶ con el fin de favorecer la difusión de los reactivos y productos

Por una parte, la síntesis de la zeolita SSZ-13 nanocristalina ha sido descrita utilizando el catión *N,N,N*-trimetil-1-adamandamonio (TMAda) como ADEO en medio alcalino, usando sílice amorfa³¹ o la zeolita FAU³² como fuentes de silicio. En el primer caso, es posible obtener nanocristales de CHA (material nano-CHA, conocido como SSZ-62) con un tamaño medio de ~ 50 nm, gracias a la combinación del catión TMAda y cationes alcalinos, utilizando geles de síntesis con

elevados valores de pH.³¹ Desafortunadamente, el rendimiento de síntesis utilizando esta metodología es menor del 50%. El segundo método de síntesis combina el TMA_{da} con la zeolita FAU como fuente de silicio y aluminio, permitiendo la obtención de cristales con un tamaño medio de ~ 100-150 nm.³² Sin embargo, y hasta la fecha, no se ha estudiado el comportamiento catalítico de estos materiales con estructura CHA y tamaño nanocristalino en el proceso MTO.

Por otra parte, se ha descrito la preparación del aluminosilicato SSZ-13 con mesoporosidad intra-cristalina en un único paso, combinando el uso del catión TMA_{da} como ADEO con un surfactante voluminoso (como el cetiltrimetilamonio, CTMA) para favorecer la formación de cierta mesoporosidad en el interior de los cristales de CHA.³⁴⁻³⁵ Como resultado, estos catalizadores tipo CHA con cierta mesoporosidad, mejoran considerablemente los tiempos de vida para el proceso MTO en comparación con los catalizadores SSZ-13 estándar.

Todas estas metodologías de síntesis descritas para el aluminosilicato SSZ-13 requieren del uso del catión TMA_{da}²⁵ como ADEO, cuyo coste de producción es elevado. A la hora de preparar un catalizador atractivo para su aplicación industrial, un factor a tener en cuenta, además del buen comportamiento catalítico, es el coste de producción del mismo. Por tanto, uno de los grandes objetivos en la síntesis de este material, sería la disminución de los costes asociados a su producción mediante el empleo de ADEOs más económicos.³⁷ Con este objetivo, distintos grupos científicos han intentado preparar la zeolita SSZ-13 usando ADEOs alternativos. Por un lado, se ha empleado el TMA_{da} en combinación con el catión benciltrimetilamonio (BTMA),³⁸ o tetrametilamonio (TMA),³⁹ con el fin de reducir parcialmente

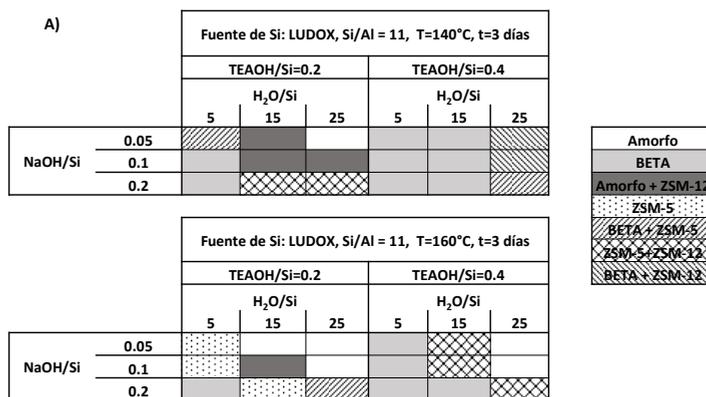
el contenido de TMAda en el medio de síntesis. Por otro lado, se ha propuesto el empleo de otras moléculas distintas al TMAda, como el BTMA, cationes *N*-alquil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano,⁴⁰ cationes cicloalquilamonio,⁴¹⁻⁴² *N,N*-dimetilpiperidonio⁴³ y colina.⁴⁴ Sin embargo, los costes de preparación de algunas de estas moléculas aún continúan siendo elevados, y/o el rendimiento de síntesis del material SSZ-13 es bajo (~ 50%).⁴⁴

En este apartado se propone la síntesis del aluminosilicato SSZ-13, empleando como ADEO el catión comercial tetraetilamonio (TEA), el cual es mucho más económico que el TMAda, usado actualmente para obtener la zeolita SSZ-13.^{20,45} Es importante resaltar que el catión TEA permite la síntesis de la estructura CHA en su forma silicoaluminofosfato (SAPO-34).^{20,45} Además, se estudian las propiedades físico-químicas del material SSZ-13 preparado usando TEA como ADEO y se evalúa su actividad catalítica, comparando los resultados con los obtenidos para otros materiales SSZ-13 en cuya síntesis se emplea el catión TMAda.

4.2.1. Síntesis de la zeolita SSZ-13 usando TEA como ADEO

Puede parecer lógico pensar que el catión TEA empleado en la síntesis del silicoaluminofosfato SAPO-34 con estructura CHA, pueda dirigir también la cristalización del aluminosilicato SSZ-13 con la misma estructura. Sin embargo, cuando se emplea TEA como ADEO en la síntesis de materiales aluminosilicato con altos contenidos de sílice, normalmente se obtiene la zeolita beta como fase mayoritaria en amplios rangos de condiciones de síntesis.⁴⁶⁻⁴⁸

Para poner de manifiesto el gran efecto director del catión TEA hacia otras estructuras diferentes a la CHA, se realiza un estudio variando las fuentes de silicio y aluminio (el procedimiento experimental se describe en el apartado 3.2.3.1). En la Figura 4.2.2 se representa el diagrama de fases obtenido al emplear el catión TEA como ADEO junto con diferentes fuentes de silicio y aluminio, tanto amorfas como cristalinas, en distintas condiciones de síntesis. El empleo de sílice coloidal, sílice fumante, MCM-41 o zeolita beta como fuentes de silicio, favorece la cristalización preferencial de las zeolitas Beta y ZSM-5 (ver Figura 4.2.2). Esto no es extraño, ya que se ha descrito ampliamente la síntesis de estas zeolitas cristalinas usando TEA, u otros cationes alquilamonio similares, como ADEOs en la bibliografía.



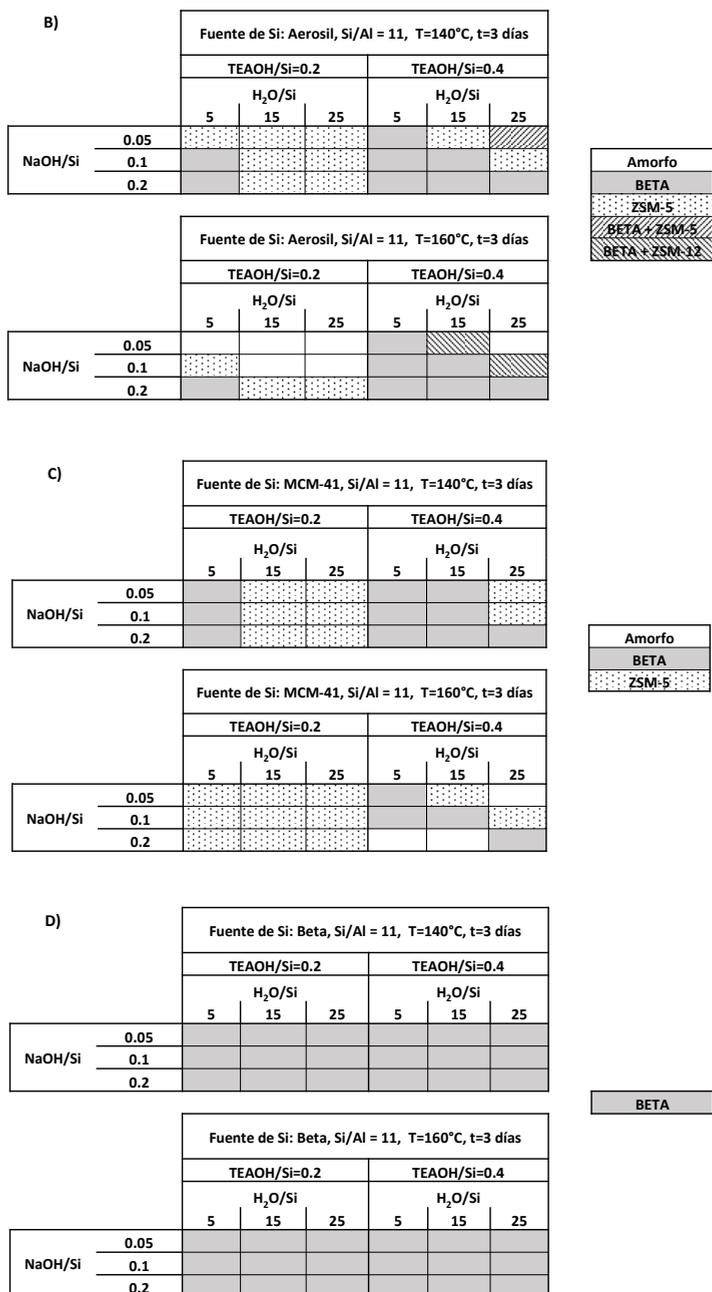


Figura 4.2.2. Diagrama de fases obtenidas empleando TEA como ADEO junto con diferentes fuentes de silicio: Ludox (A), Aerosil (B), MCM-41 (C), Beta (D).

Debido al gran efecto director del TEA en la nucleación de la zeolita Beta, es necesario introducir algún otro efecto director en el medio de síntesis que permita aumentar la velocidad relativa de formación de la zeolita SSZ-13 frente a la zeolita Beta. Como primera opción, se propuso la introducción de cristales de SSZ-13 en el medio de síntesis como siembra (10%) junto con fuentes convencionales de Si y Al, [Ludox, Aerosil y $\text{Al}(\text{OH})_3$]. Como se observa en el diagrama de fases de la **Figura 4.2.3**, la zeolita Beta es la fase cristalina mayoritaria obtenida, y sólo en determinadas condiciones, se observa la presencia de cantidades minoritarias de CHA, principalmente para geles muy diluidos ($\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 25$). No obstante, se podría afirmar que dicha presencia de CHA sería la propia siembra inicial introducida en el medio de síntesis.

		Si/Al=12, NaOH/Si = 0,2 T=160 °C, t=3 días					
		TEAOH/Si=0,2			TEAOH/Si=0,4		
		H ₂ O/Si			H ₂ O/Si		
		5	15	25	5	15	25
Fuente de Si	Ludox						
	Aerosil						

BETA
BETA+CHA

Figura 4.2.3. Diagrama de fases obtenido al emplear fuentes convencionales de Si (Ludox y Aerosil) y Al [$\text{Al}(\text{OH})_3$] y un 10% de CHA como siembra.

Por otra parte, la introducción de una zeolita precristalizada como fuente de Si y Al en el proceso de síntesis de otra zeolita diferente es un método eficiente,⁴⁹⁻⁵⁰ ya que los procesos de nucleación/cristalización implicados pueden modificarse en gran medida con respecto a la síntesis tradicional basada en geles de aluminosilicatos amorfos.⁵¹⁻⁵² Distintos autores han propuesto en la bibliografía que la presencia de pequeñas nanoestructuras ordenadas producidas mediante la descomposición/disolución de la zeolita

cristalina de partida, favorece la formación de estructuras cristalinas diferentes.^{49-50,53-55} En particular, el uso de la zeolita faujasita (FAU) como fuente de silicio y aluminio en la preparación de otras zeolitas de poro pequeño se ha mostrado muy efectivo, ya que dichas zeolitas presentan en sus estructuras una unidad de construcción secundaria común, como es el doble anillo de seis (DA6, ver **Figura 4.2.1**).

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se propone la síntesis eficiente de la zeolita CHA empleando TEA como ADEO y la zeolita FAU con elevado contenido en sílice como única fuente de silicio y aluminio.⁵⁶ Para ello, se lleva a cabo un amplio diseño experimental en el que se estudia la influencia de las variables de síntesis recogidas en la **Tabla 4.2.1**.

Tabla 4.2.1. Diseño de experimentos para la síntesis del material SSZ-13 utilizando TEA como ADEO.

Variables	Valores
TEAOH / Si	0.2 - 0.4
NaOH / Si	0.05 - 0.1 - 0.2
H ₂ O / Si	5 - 15 - 25
Fuente de Si y Al	FAU (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =21)
Temperatura	140-160 °C
Tiempo	3 días

El procedimiento experimental seguido para las síntesis se recoge en el **apartado 3.2.3.1**.

Como se puede ver en el diagrama de fases de la **Figura 4.2.4**, la estructura cristalina CHA se forma preferentemente utilizando relaciones de NaOH/Si y TEAOH/Si de 0.2 y 0.4, respectivamente, independientemente de la temperatura de cristalización y contenido de

agua. La estructura CHA también cristaliza en condiciones particulares, cuando la cantidad de TEOAH se reduce en el medio de síntesis (TEAOH/Si = 0.2, ver muestra SSZ-13_TEA en **Figura 4.2.4**).

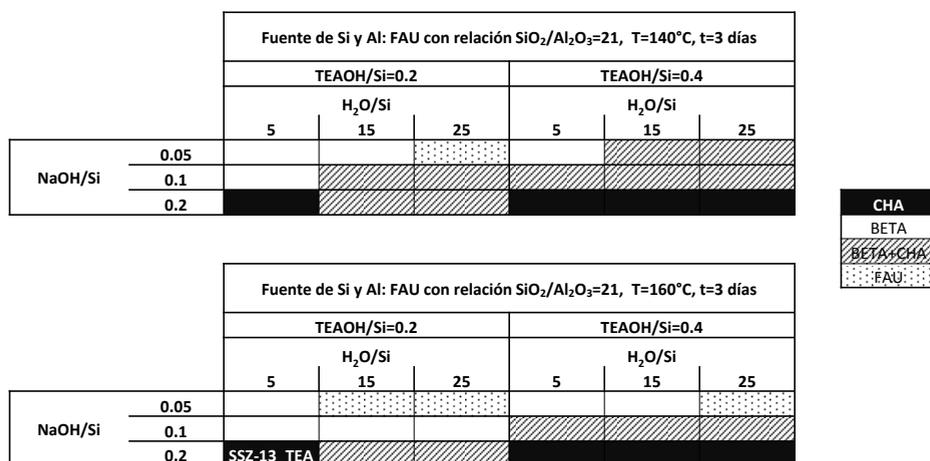


Figura 4.2.4. Diagrama de fases obtenido usando TEA como ADEO y FAU como única fuente de Si y Al.

Por otro lado, se observa la formación de la zeolita Beta como fase pura o formando parte de una mezcla con CHA, cuando la síntesis se lleva a cabo a bajas relaciones molares de NaOH/Si (0.05 y 0.1, ver **Figura 4.2.4**). Finalmente, algunos de los experimentos llevados a cabo empleando bajas relaciones NaOH/Si y TEOAH/Si, muestran la presencia de la estructura FAU de partida (ver **Figura 4.2.4**). Este hecho podría explicarse por el menor valor de pH alcanzado en el gel de síntesis, el cual no sería suficiente para llevar a cabo la disolución parcial de la zeolita FAU empleada como precursor de silicio y aluminio.

Como se muestra en la **Figura 4.2.4**, uno de los parámetros claves para controlar la síntesis de la CHA empleando la zeolita FAU como precursor, es la cantidad de agente movilizante (OH) en el medio

de síntesis. De hecho, la cristalización de la CHA está favorecida para elevadas relaciones OH/Si. Sin embargo, si la concentración de OH en el medio de síntesis es muy elevada (pHs muy elevados), parte del Si y/o Al podrían permanecer en disolución como especies silicato/aluminato, resultando en una disminución de los rendimientos finales. Por consiguiente, la zeolita SSZ-13_TEA presenta el rendimiento de síntesis más elevado, superior al 85%, lo que se puede atribuir al menor contenido de TEOH en el medio de síntesis, alcanzando un pH alcalino moderado (pH ~ 12.7). Además, hay que destacar que al llevar a cabo la síntesis empleando la menor cantidad posible de ADEO (TEOH/Si=0.2), se reducen los costes globales en la preparación del material, teniendo en cuenta además que esta metodología de síntesis permite sustituir el catión clásico TMAda en la preparación del aluminosilicato SSZ-13 por un ADEO comercial de mucho menor coste, como es el TEA. Por otra parte, debe señalarse el papel fundamental de la zeolita FAU con alto contenido en sílice como precursor de la zeolita CHA, puesto que no es posible llevar a cabo la cristalización de la misma bajo idénticas condiciones de síntesis, si se emplean otras fuentes de silicio y aluminio (ver **Figura 4.2.2**).

Para comparar las propiedades físico-químicas y actividad catalítica en el proceso MTO de la muestra SSZ-13_TEA, se preparan otras dos chabacitas, la zeolita SSZ-13 estándar y la zeolita nanocristalina SSZ-62.

Por un lado, la zeolita SSZ-13 estándar (SSZ-13_std) se prepara siguiendo la metodología descrita en la patente original de Zones.²⁵ Para ello, se utiliza el catión TMAda como ADEO, así como fuentes convencionales de Si y Al (ver condiciones experimentales del material

SSZ-13_std en el **apartado 3.2.3.2**). La composición del gel de síntesis resultante es la siguiente:

SSZ-13_std: $\text{SiO}_2 / 0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0.2 \text{ TMAdaOH} / 0.2 \text{ NaOH} / 44 \text{ H}_2\text{O}$

Por otra parte, se prepara una muestra CHA nanocrystalina utilizando TMAda como ADEO y fuentes convencionales de Si y Al. La síntesis de este material, conocido como SSZ-62, se ha descrito en la bibliografía por Zones³¹ (ver condiciones experimentales de síntesis en el **apartado 3.2.3.3**). La composición del gel de síntesis resultante es la siguiente:

SSZ-62_TMAda: $\text{SiO}_2 / 0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0.2 \text{ TMAdaOH} / 0.4 \text{ NaOH} / 20 \text{ H}_2\text{O}$

4.2.2. Propiedades físico-químicas de los materiales CHA

Algunas de las propiedades físico-químicas de los materiales zeolíticos, tales como tamaño de cristal o composición química, y distribución de dicha composición en los cristales, pueden verse afectadas por la metodología de síntesis empleada. En este apartado, se persigue principalmente el objetivo de preparar la estructura CHA en su forma aluminosilicato utilizando TEA como ADEO, y evaluar sus propiedades catalíticas en el proceso MTO, pero además, se pretende evaluar de qué manera afecta el proceso de síntesis a las propiedades de las diferentes zeolitas obtenidas, y cómo influyen dichas propiedades en su comportamiento catalítico.

En la **Figura 4.2.5**, se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras SSZ-13_std, SSZ-13_TEA y SSZ-62_TMAda. Todas ellas presentan los picos propios de la estructura CHA, sin presencia de impurezas de otras fases cristalinas. Sin embargo, la

diferente anchura e intensidad de los picos, denota diferencias de tamaño de cristal entre los tres materiales.

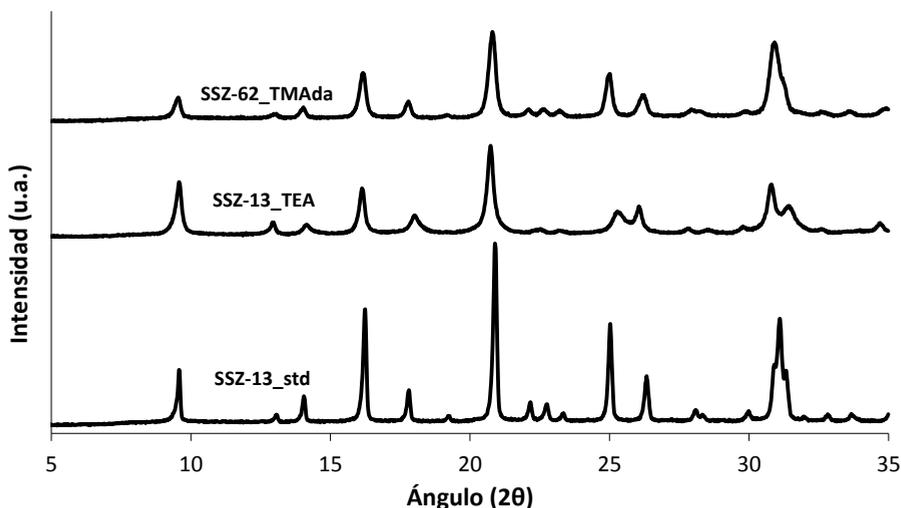


Figura 4.2.5. Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras SSZ-13_std, SSZ-13_TEA y SSZ-62_TMAda.

El análisis termogravimétrico de la muestra SSZ-13_TEA (ver **Figura 4.2.6**), así como el análisis elemental de la misma (1.69% de N, 11.03% de C), revelan la existencia de 3.2 moléculas de TEA por celda unidad, y por tanto, una molécula de TEA por cavidad de CHA (teniendo en cuenta que la estructura CHA presenta 3 cavidades y 36 átomos T por celda unidad). Este resultado indica los excelentes efectos directores de la molécula de TEA en la estabilización de las cavidades de la estructura CHA.

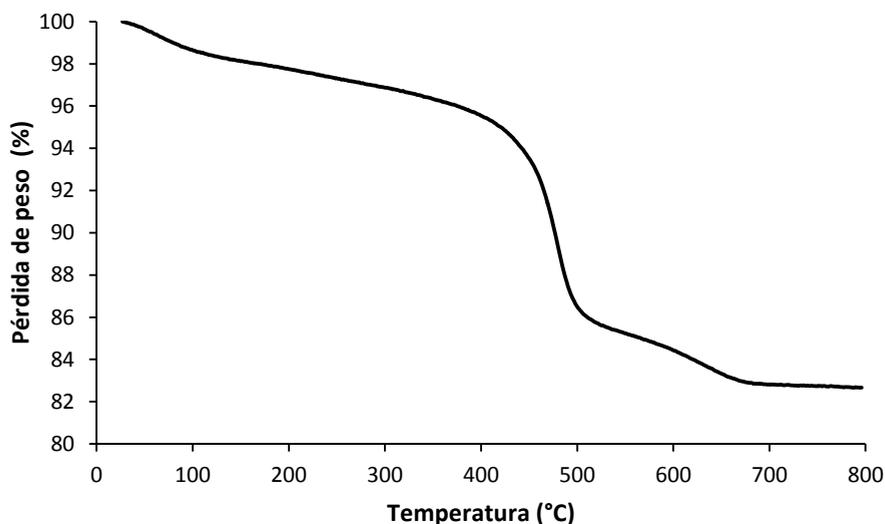


Figura 4.2.6. Análisis termogravimétrico de la muestra SSZ-13_TEA.

Los análisis elementales de las muestras preparadas con el catión TMAda, SSZ-13_std y SSZ-62_TMAda (1.6% de N, 17.9% de C y 1.5% de N, 16.6% de C, respectivamente), revelan la existencia de ~3 moléculas de TMAda por celda unidad, y por tanto, una molécula de TMAda por cavidad de CHA (teniendo en cuenta nuevamente que la estructura CHA presenta 3 cavidades y 36 átomos T por celda unidad). Este resultado no es de extrañar, ya que la molécula TMAda ha sido ampliamente descrita en la bibliografía como un ADEO altamente selectivo para dirigir la cristalización de la estructura CHA.

Las muestras se calcinan a 550 °C durante 4 h, con el fin de eliminar las moléculas orgánicas ocluidas en el interior de las estructuras cristalinas, y posteriormente, se intercambian con una disolución de cloruro amónico (ver procedimiento experimental en el **apartado 3.2.3.7**) para generar la forma ácida de los materiales CHA.

Tras dichos tratamientos, los análisis químicos de las muestras CHA revelan las relaciones molares de Si/Al mostradas en la **Tabla 4.2.2** y además, confirman la práctica eliminación de los cationes alcalinos.

Tabla 4.2.2. Análisis químicos de los materiales SSZ-13_std, SSZ-13_TEA y SSZ-62_TMAda en su forma ácida

Muestra	Si/Al	% Na (peso)
<i>SSZ-13_std</i>	15.0	0.04
<i>SSZ-13_TEA</i>	8.22	0.03
<i>SSZ-62_TMAda</i>	8.50	0.04

La morfología y tamaño de los cristales de los materiales SSZ-13_std, SSZ-13_TEA y SSZ-62_TMAda se determinan mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM). La muestra SSZ-13_std, presenta cristales alargados de $1 \times 0.2 \mu\text{m}$, mientras que los materiales SSZ-13_TEA y SSZ-62_TMAda presentan cristales cúbicos de $0.05\text{-}0.1$ y $0.02\text{-}0.05 \mu\text{m}$, respectivamente (ver **Figura 4.2.7**). Hay que destacar que la metodología de síntesis basada en la transformación de la zeolita FAU en presencia del catión TEA como ADEO, permite la obtención del aluminosilicato con estructura CHA en su forma nanocristalina, por primera vez sin utilizar el catión TMAda como ADEO. Este descubrimiento es importante porque podría permitir una disminución de los costes asociados a la preparación del material tipo CHA en su forma aluminosilicato con tamaños de cristal pequeños.

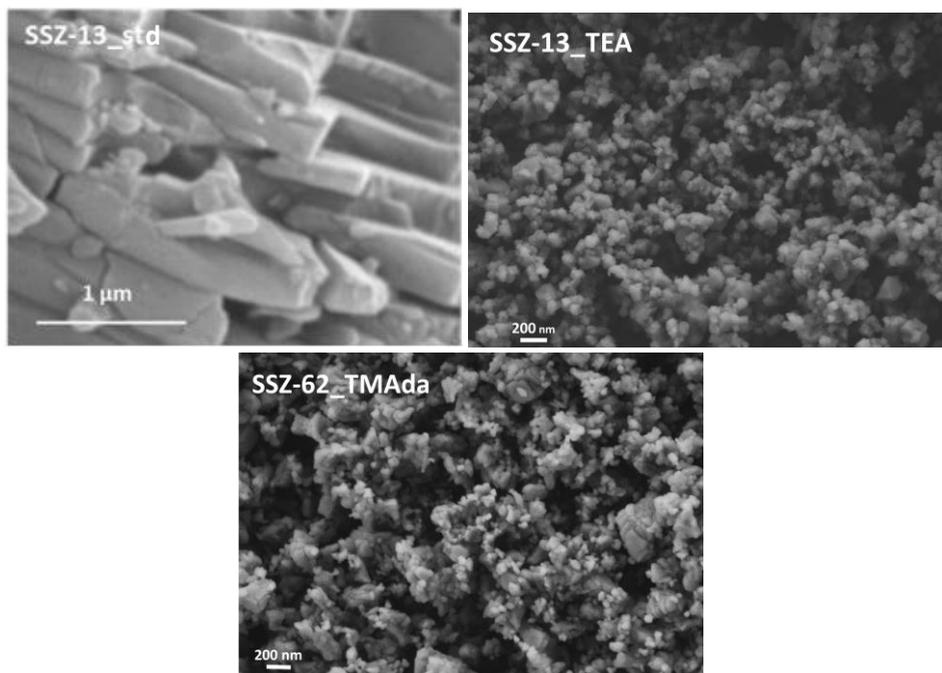


Figura 4.2.7. Imágenes FE-SEM de las muestras SSZ-13_std, SSZ-13_TEA y SSZ-62_TMAda.

En la **Tabla 4.2.3** se resumen las propiedades texturales de los tres materiales sintetizados obtenidas por adsorción de N_2 . La muestra SSZ-62_TMAda, dado su menor tamaño de cristal, presenta una mayor área BET y mayor área superficial que la SSZ-13_TEA. Por el contrario, el material SSZ-13_std, cuyo tamaño de cristal es mayor, presenta una notable menor área BET y área superficial externa, tal y como cabría esperar.

Tabla 4.2.3. Propiedades texturales de las zeolitas CHA sintetizadas.

Muestra	Área BET (m ² /g)	Área de microporo (m ² /g)	Área superficial externa (m ² /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)
SSZ-13_std	520	517	3	0.26
SSZ-13_TEA	582	552	30	0.27
SSZ-62_TMAda	630	570	60	0.27

Mediante RMN de sólidos de ²⁷Al se estudia la coordinación de los átomos de aluminio en los tres materiales. Inicialmente, las tres muestras en su forma previa a la calcinación, presentan todos los átomos de aluminio en coordinación tetraédrica, tal y como muestra la única señal de los espectros centrada a ~55 ppm (ver **Figura 4.2.8A**). Tras los tratamientos de calcinación y posterior intercambio iónico para obtener la forma ácida de cada una de las muestras CHA, se sigue observando una banda principal centrada a ~55 ppm, asignada a los átomos de aluminio que permanecen en posiciones reticulares con coordinación tetraédrica. No obstante, también se observa la presencia de una pequeña banda centrada a ~0 ppm, la cual se asigna a una minoría de átomos de aluminio en posiciones extra-red en coordinación octaédrica (ver **Figura 4.2.8B**).

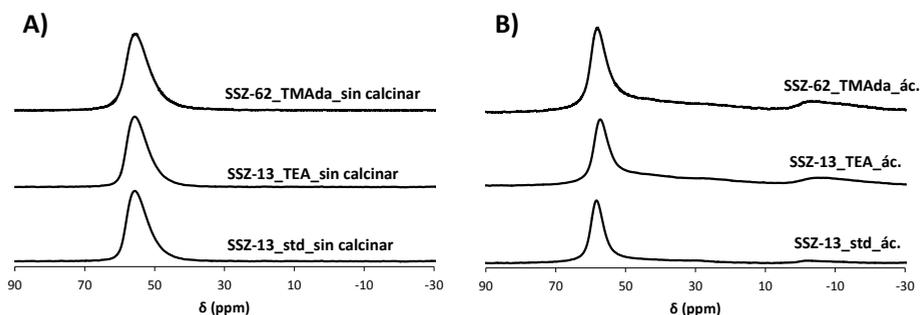


Figura 4.2.8. Espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al de las muestras sin calcinar (A) y ácidas (B).

La acidez de Brønsted de estas muestras se estudia mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD- NH_3). A pesar que los tres materiales muestran una señal similar correspondiente a la desorción del amoníaco a 480°C (ver **Figura 4.2.9**), la cantidad de moléculas de amoníaco adsorbidas es significativamente mayor para la SSZ-13_TEA (~ 0.86 mmol NH_3/g) que para las otras dos muestras SSZ-13_std y SSZ-62_TMAAa, preparadas empleando TMAAa, ~ 0.35 y 0.49 mmol NH_3/g , respectivamente (ver **Tabla 4.2.5**).

Tabla 4.2.5. Cuantificación de los centros ácidos de los materiales SSZ-13_TEA OH, SSZ-13_TMAAa y SSZ-62_TMAAa calculada a partir de los perfiles de TPD- NH_3 .

Muestra	NH_3 (mmol/g)
SSZ-13_std	0.35
SSZ-13_TEA	0.86
SSZ-62_TMAAa	0.49

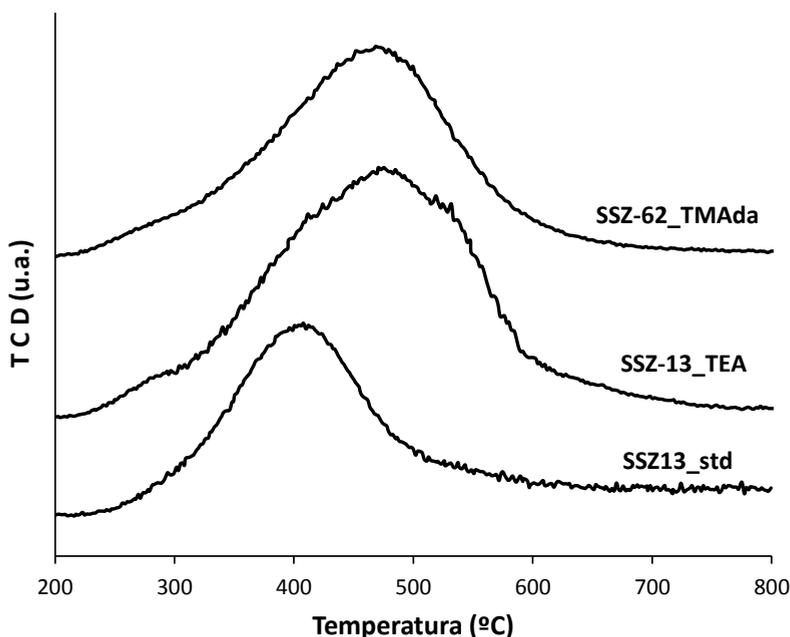


Figura 4.2.9. Perfiles de TPD-NH₃ de las muestras SSZ-13_Std, SSZ-13_TEA y SSZ-62_TMAda.

Esto indica que la muestra preparada usando TEA como ADEO presentaría una mayor acidez de Brønsted. A pesar que no tenemos una explicación clara para este diferente comportamiento observado para la muestra SSZ-13_TEA, en la bibliografía se ha descrito que las zeolitas con mayor proporción de átomos de aluminio formando pares, presentarían una menor acidez de Brønsted.⁵⁷ La razón de esto sería que los átomos de aluminio próximos, generarían protones más débiles que los asociados a átomos de aluminio aislados. Teniendo en cuenta esto, una posible hipótesis que explicaría la mayor acidez del material SSZ-13_TEA, sería considerar que el catión TMAda (más voluminoso y rígido que el catión TEA), podría favorecer la formación de pares de aluminio, ya que el posicionamiento de los cationes sodio en la misma

cavidad quedaría restringido por cuestiones espaciales (ver **Figura 4.2.10**).⁵⁸ Más caracterización es necesaria para confirmar este punto.

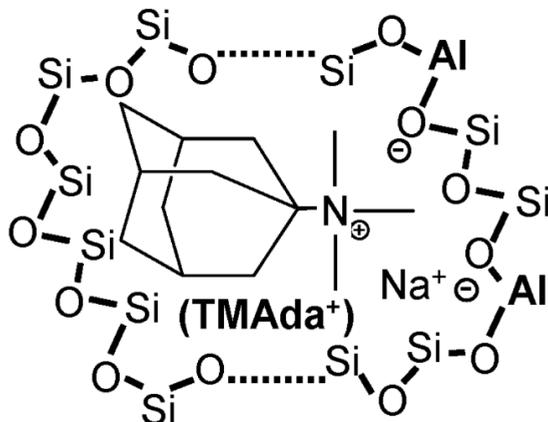


Figura 4.2.10. Posible organización de los átomos de Si y Al durante el proceso de cristalización en presencia del ADEO TMAda y cationes Na⁺. Reproducida de la referencia (58).

4.2.3. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales CHA en el proceso MTO

La actividad catalítica de los materiales CHA se evalúa para el proceso MTO en las condiciones de reacción expuestas en el **apartado 3.4.2** del capítulo 3. Como se observa en la **Figura 4.2.11**, todos los materiales sintetizados con estructura CHA presentan inicialmente una conversión de metanol completa. No obstante, cada uno de ellos muestra un perfil de desactivación diferente con el tiempo de reacción. Los dos materiales nanocristalinos (SSZ-13_TEA y SSZ-62_TMAda) presentan mayor tiempo de vida que el catalizador SSZ-13 estándar (ver **Figura 4.2.11**). La presencia de cristales más pequeños permite mejorar la difusión de reactivos y productos, ayudando a disminuir la excesiva oligomerización de las olefinas ligeras formadas y por tanto, la consiguiente desactivación de los centros activos por deposición de

coque. En efecto, el material SSZ-13_std presenta una disminución de la conversión de metanol al 50%, transcurridos 310 min, mientras que los materiales nanocristalinos, SSZ-13_TEA y SSZ-62_TMAda, requieren 640 y 505 min, respectivamente, para que la conversión de metanol disminuya a valores por debajo del 50 % (ver **Figura 4.2.11**). Cabe destacar que incluso siendo el tamaño de cristal de la muestra SSZ-13_TEA ligeramente superior al de la SSZ-62_TMAda (ver **Figura 4.2.7**), el material preparado usando TEA como ADEO muestra mayor tiempo de vida. A pesar que actualmente no tenemos una explicación definitiva, esta diferencia podría explicarse por la mayor acidez de Brønsted medida para el catalizador SSZ-13_TEA en comparación con el catalizador SSZ-62_TMAda, lo cual, a su vez, se explicaría por un posicionamiento diferente del aluminio en las posiciones reticulares de la estructura CHA dependiendo del ADEO empleado.

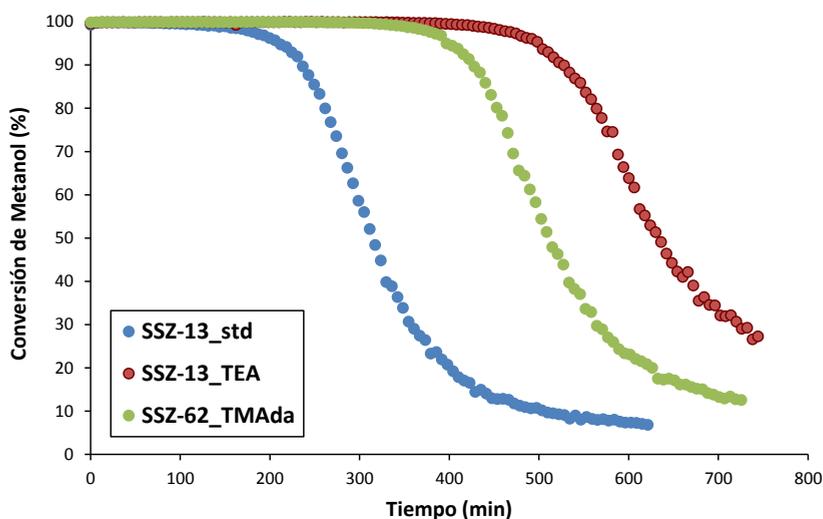
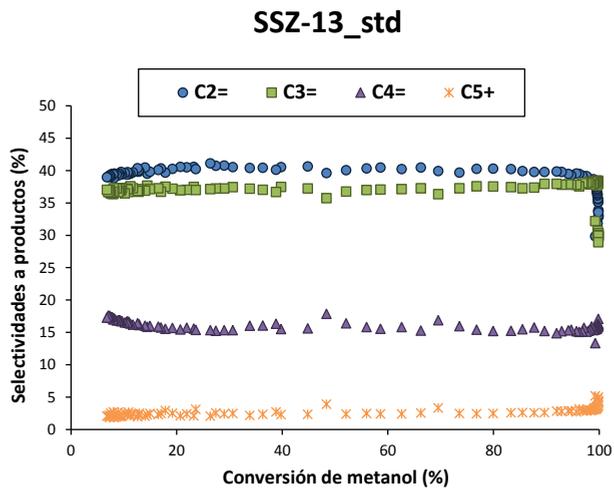


Figura 4.2.11. Conversión de metanol frente al tiempo para las muestras SSZ-13_std, SSZ-13_TEA y SSZ-62_TMAda (condiciones de reacción: T = 350 °C, WHSV = 0.8 h⁻¹, masa de catalizador = 50 mg).

Si comparamos las selectividades a productos para conversiones menores del 100% para los distintos materiales, se puede ver que todas los catalizadores CHA presentan una distribución de productos similares, independientemente del tamaño de cristal (ver **Figura 4.2.12**). Los principales productos son propileno y etileno, alcanzando selectividades de ~40% para cada una de estas olefinas (ver **Figura 4.2.12**). Cabe destacar que las selectividades a productos no se ven influenciadas por el bloqueo de los poros durante la desactivación del catalizador (ver **Figura 4.2.12**), lo cual indica que las selectividades a productos no están controladas por difusión durante dicha etapa de desactivación.



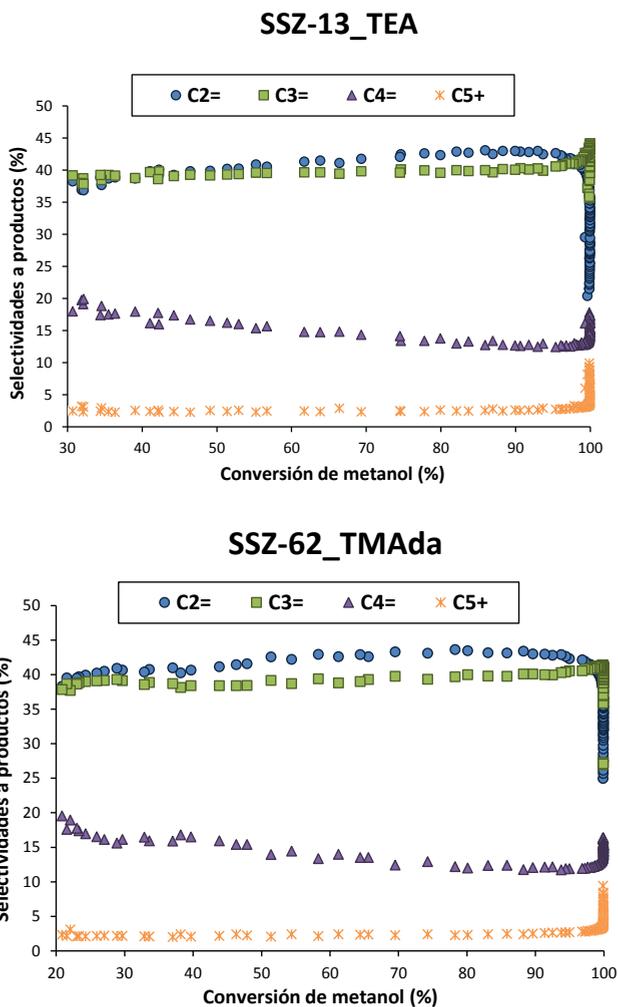


Figura 4.2.12. Selectividades observadas a diferentes conversiones de metanol cuando la reacción MTO se lleva a cabo a 350°C y $WHSV = 0.8 \text{ h}^{-1}$, para los catalizadores SSZ-13_std, SSZ-13_TEA y SSZ-62_TMAda.

Por el contrario, si se comparan las selectividades a productos a conversión completa de metanol, se observa una importante disminución de la selectividad inicial a etileno para los materiales CHA nanocristalinos en comparación al catalizador SSZ-13_estándar.

En la **Figura 4.2.13** se resumen los valores de los índices de transferencia de hidrógeno (HTI, $C3/C3^=$) para los tres catalizadores. Si comparamos los HTI a conversión constante de metanol (ver **Figura 4.2.13b**), se pueden diferenciar dos zonas. Inicialmente, para una conversión de metanol completa, los valores iniciales de transferencia de hidrógeno son más altos debidos a la formación de los intermedios aromáticos (ver **Figura 4.2.13a**). De hecho, la formación de cationes hexametilbenceno u otros intermedios aromáticos implica la ciclación y transferencia de hidrógeno de un precursor olefínico que se desorbe como parafina (propano). Una vez que el conjunto de hidrocarburos intermedios está formado en el interior de las cavidades, la ciclación produce especies monoaromáticas que puedan dar lugar a la desactivación progresiva del catalizador.⁵⁹ Estas reacciones de transferencia de hidrógeno secundarias, son menores y aparecen en una segunda fase, en la cual la conversión de metanol es inferior al 100%. En este sentido, la mayor HTI observada inicialmente para el materiales SSZ-13_TEA podría explicarse por su mayor acidez comparada con la SSZ-13_std, mientras que la menor HTI secundaria en el caso de la SSZ-62_TMAda, con una acidez similar a la del material SSZ-13_std puede explicarse por su menor tamaño de cristal.

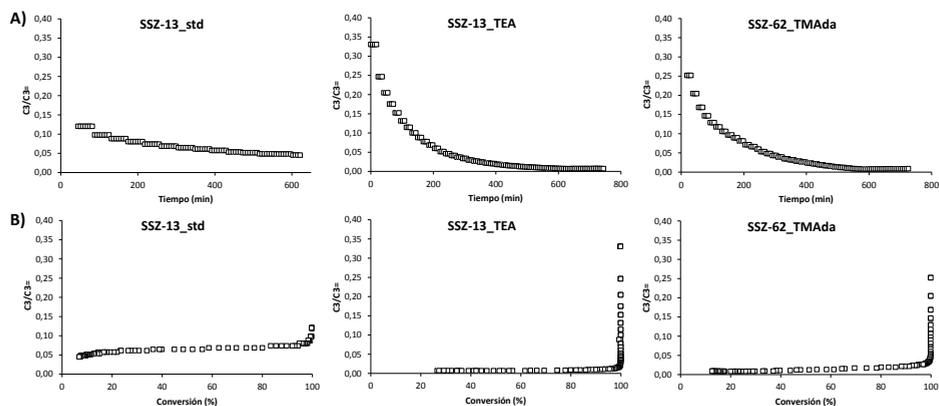


Figura 4.2.13. Índice de transferencia de hidrógeno de los catalizadores SSZ-13_std, SSZ-13_TEA y SSZ-62_TMAda en función del tiempo de reacción (A) y en función de la conversión de metanol (B).

4.3. Zeolita SSZ-39 (AEI): Aplicación catalítica en el proceso MTO

Si consideramos el potencial de otras zeolitas como catalizadores para el proceso MTO, el aluminosilicato SSZ-39 con estructura AEI podría ser un buen candidato, ya que al igual que la zeolita CHA, posee grandes cavidades interconectadas a través de poros pequeños ver **Figura 4.3.1.**⁶⁰⁻⁶¹

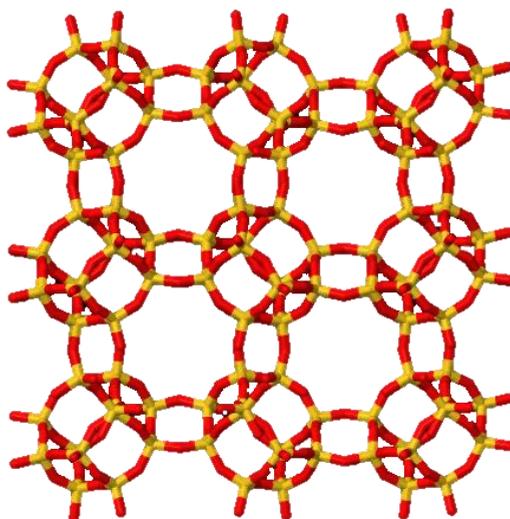


Figura 4.3.1. Estructura cristalina de la zeolita SSZ-39 (AEI).

Sin embargo, a pesar de las similitudes estructurales entre los aluminosilicatos SSZ-13 y SSZ-39, hasta la fecha, éste último apenas se ha utilizado como catalizador para el proceso MTO.⁶² La limitada aplicación catalítica del material SSZ-39 se podría explicar probablemente por el estrecho rango de condiciones en el que esta zeolita se puede sintetizar.^{60,63-64} El proceso sintético más empleado para la obtención del aluminosilicato SSZ-39 requiere el uso de cationes amonio cíclicos con sustituyentes alquílicos como ADEOs,⁶⁰ los cuales se pueden preparar fácilmente a partir de derivados de piridina comerciales.⁶³ Sin embargo, las condiciones de síntesis descritas hasta ahora en la bibliografía únicamente permiten obtener el aluminosilicato SSZ-39 con relaciones Si/Al muy limitadas (~8), y con tamaños de cristal relativamente grandes (0.5-1 μm).^{60,63-64} Además, este procedimiento presenta bajos rendimientos de síntesis (menores del

50%), hecho que limita el uso de la zeolita SSZ-39 en aplicaciones comerciales.

No obstante, en los últimos años se ha mejorado notablemente la síntesis de la zeolita SSZ-39 a través de la transformación de la zeolita FAU que se utiliza como única fuente de silicio y aluminio en el medio de síntesis en presencia del catión tetraetilfosfonio (TEP) como ADEO.⁶⁵⁻⁶⁶ Esta nueva metodología de síntesis permite la mejora de los rendimientos y permite controlar la relación Si/Al de los materiales SSZ-39 hasta valores ~ 16 .⁶⁵⁻⁶⁶ Sin embargo, a pesar de esta optimización de la síntesis de la zeolita SSZ-39, el empleo de ADEOs basados en sales de fosfonio presenta algunos inconvenientes importantes. Por un lado, las moléculas orgánicas derivadas de fosfinas son perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana y, por otro lado, la completa eliminación de las especies fosforadas confinadas en las cavidades zeolíticas no es una tarea sencilla, y mucho menos en las zeolitas de poro pequeño. Para su completa descomposición/eliminación se requieren elevadas temperaturas y una atmósfera de hidrógeno.⁶⁵⁻⁶⁶

Los tamaños de cristal descritos en la bibliografía para las zeolitas SSZ-39 sintetizadas utilizando ADEOs basados en sales de fosfonio son similares a los descritos para la zeolita SSZ-39 original (0.5-1 μm).⁶⁵⁻⁶⁶ En este sentido, la capacidad de preparar el material SSZ-39 en su forma nanocristalina, podría mejorar la velocidad de difusión de reactivos y productos, y minimizar a su vez la deposición de coque en las cavidades zeolíticas, pudiendo dar lugar a un catalizador con mayores tiempos de vida para el proceso MTO. Con el fin de disminuir el tamaño de cristal, al igual que en el caso del aluminosilicato

SSZ-13, se requiere acelerar las etapas de nucleación y cristalización durante la síntesis hidrotermal.

Análogamente a lo descrito en el apartado anterior para la preparación del aluminosilicato SSZ-13 nanocristalino, se plantea el empleo de la zeolita FAU como única fuente de Si y Al, para favorecer las etapas de nucleación y cristalización de la zeolita SSZ-39, ya que ambas zeolitas poseen DA6 como unidades de construcción secundarias comunes.

Así pues, en este apartado se describe la preparación de la zeolita SSZ-39 siguiendo la metodología de transformación de la zeolita FAU en presencia de los cationes tetraetilfosfonio (TEP) y *N,N*-dimetil-3,5-dimetilpiperidonio (DMP) como ADEOs, con el doble objetivo de conseguir sintetizar dicho material con buenos rendimientos de síntesis, y si es posible, con tamaño de cristal pequeño, preferiblemente en la escala nanométrica. Los materiales SSZ-39 obtenidos serán caracterizados y evaluados como catalizadores para el proceso MTO.

4.3.1. Síntesis de la zeolita SSZ-39 utilizando FAU como única fuente de Si y Al

Como se ha comentado anteriormente, con el fin de preparar el aluminosilicato SSZ-39 de forma eficiente, se utiliza la zeolita FAU con elevado contenido de sílice como única fuente de silicio y aluminio, en presencia de dos ADEOs diferentes, el *N,N*-dimetil-3,5-dimetilpiperidonio (DMP) y el tetraetilfosfonio (TEP). La conversión hidrotermal de la zeolita FAU se estudia en diferentes condiciones de síntesis, variando el pH y la dilución del gel, factores que podrían afectar a las propiedades físico-químicas del sólido final.⁶⁷⁻⁶⁸ En la **Tabla 4.3.1**

se resumen las condiciones seleccionadas para estudiar la síntesis del material zeolítico SSZ-39 (el proceso de síntesis empleado se describe en los **apartados 3.2.3.4 y 3.2.3.5**)

Tabla 4.3.1. *Diseño de experimentos para la síntesis del material SSZ-39*

Variables	Valores
ADEOs	TEPOH/DMPOH
ADEO/Si	0.2
NaOH / Si	0.05 - 0.1 - 0.2
H ₂ O / Si	5 - 15
Fuente de Si y Al	FAU (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =21)
Temperatura	135-150 °C
Tiempo	9 días

Los resultados obtenidos para cada uno de los ADEOs estudiados se muestran en el diagrama de fases representado en la **Figura 4.3.2**. La cristalización de los materiales SSZ-39 requiere condiciones ligeramente diferentes en función del ADEO (ver N-SSZ-39 y P-SSZ-39 en la **Figura 4.3.2**). A la vista de los resultados, se puede concluir que con el ADEO nitrogenado se requieren relaciones de NaOH/Si mayores para lograr la obtención del material SSZ-39 (NaOH/Si = 0.2, ver N-SSZ-39 en **Figura 4.3.2**), que con el ADEO fosforado (NaOH/Si = 0.1, ver P-SSZ-39 en **Figura 4.3.2**). En este punto cabe destacar que la síntesis descrita en la bibliografía para la zeolita SSZ-39 utilizando TEP como ADEO, también requiere una relación de NaOH/Si=0.1.⁶⁵⁻⁶⁶

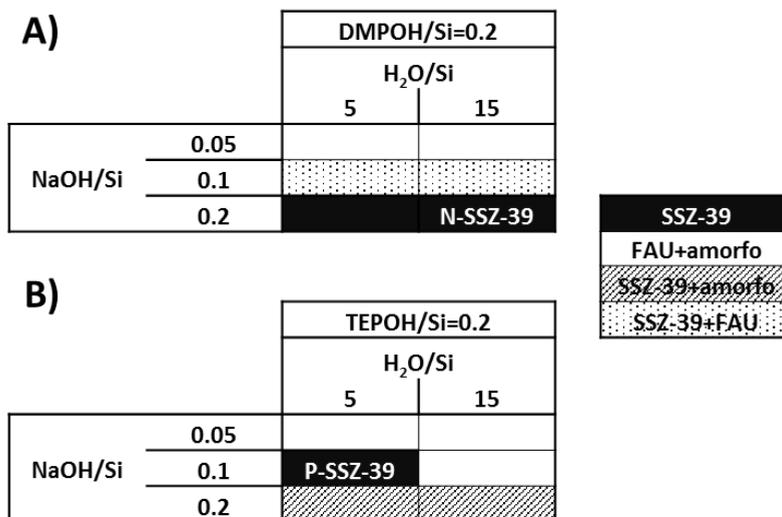


Figura 4.3.2. Diagrama de fases obtenido usando DMPOH (A) y TEPOH (B) como ADEOs y FAU como única fuente de Si y Al.

De los dos materiales SSZ-39 obtenidos usando el catión DMP como ADEO, se selecciona el obtenido en condiciones más diluidas (relación H₂O/Si = 15) por mostrar un rendimiento de sólido mayor (superior al 85%), probablemente debido a que el pH alcanzado en el gel de síntesis es ligeramente menor al ser un gel más diluido y, por tanto, la presencia de especies silicato en disolución se encontraría menos favorecida. Este resultado es muy interesante, ya que por primera vez, la obtención de la zeolita SSZ-39 se ha conseguido con excelentes rendimientos de síntesis, utilizando un catión amonio como ADEO.⁶⁹

Ambos materiales, N-SSZ-39 y P-SSZ-39, se caracterizarán por distintas técnicas y se evaluará su comportamiento catalítico para la reacción MTO.

4.3.2. Propiedades físico-químicas de los materiales SSZ-39

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras N-SSZ-39 y P-SSZ-39 revelan la cristalización de la estructura AEI, sin la presencia de impurezas de otras fases cristalinas (ver **Figura 4.3.3**).

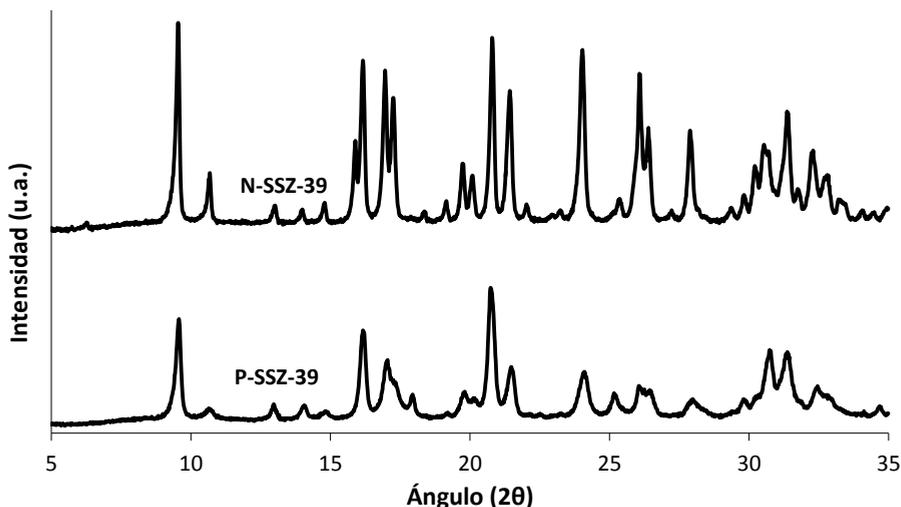


Figura 4.3.3. Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras P-SSZ-39 y N-SSZ-39.

Si se comparan los patrones de difracción de ambas muestras (ver **Figura 4.3.3**), se pueden observar diferencias en la anchura y solapamiento de los picos, debidas probablemente al menor tamaño de cristal de la muestra preparada empleando el catión fosfonio (P-SSZ-39).

La diferencia de tamaño de cristal se confirma mediante las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (FE-SEM) de ambas muestras (ver **Figura 4.3.4**). La muestra preparada empleando el catión amonio cíclico, N-SSZ-39, presenta cristales de tamaño homogéneo comprendido entre ~200-400 nm, mientras que el

material P-SSZ-39, presenta cristales mucho más pequeños, con un tamaño promedio de ~40-50 nm (ver **Figura 4.3.4**).

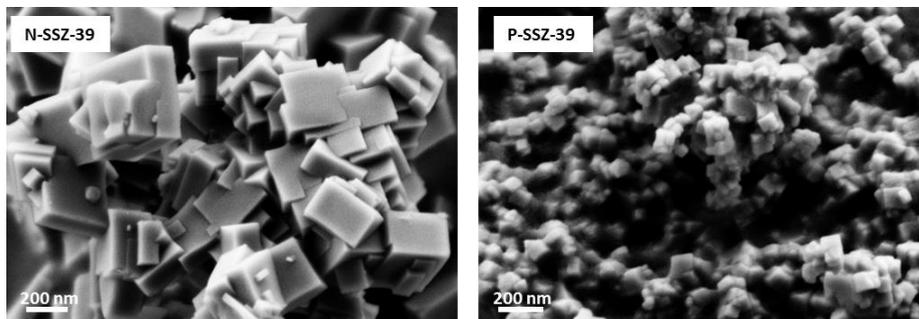


Figura 4.3.4. Imágenes FE-SEM de las muestras N-SSZ-39 y P-SSZ-39.

A pesar que en este momento, no se tiene una explicación clara de por qué los distintos ADEOs dirigen la formación de la zeolita SSZ-39 con tamaños de cristal tan diferente, una posible hipótesis sería la mayor interacción del catión fosfonio con el resto de componentes inorgánicos presentes en el gel de síntesis.⁷⁰ Este hecho favorecería el aumento de la velocidad de nucleación, favoreciendo la formación de cristales más pequeños.⁶⁸

Las muestras N-SSZ-39 y P-SSZ-39 se calcinan a 550 °C durante 4 h en aire con el fin de eliminar las moléculas orgánicas ocluidas en el interior de sus cavidades. No obstante, el material P-SSZ-39 requiere de un proceso de calcinación especial para eliminar las especies fosforadas del interior de los cristales, tratándose primero a 800°C en una atmósfera de H₂ durante 4 h. Posteriormente, ambas muestras calcinadas se intercambian con una disolución acuosa de cloruro amónico (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.7**) para generar la forma ácida de los catalizadores. La completa eliminación de los cationes sodio se confirma mediante EDX.

Tras dichos tratamientos los análisis químicos de las muestras AEI revelan unas relaciones de Si/Al similares, tal y como se muestra en la **Tabla 4.3.2**. Estos análisis confirman la ausencia total de iones alcalinos.

Tabla 4.3.2. Análisis químico de los materiales N-SSZ-39 y P-SSZ-39.

Muestra	Si/Al	% de Na en peso
N-SSZ-39	8.3	0.00
P-SSZ-39	8.5	0.00

La presencia de las especies de fósforo en la muestra P-SSZ-39 se confirma mediante RMN de sólidos de ^{31}P . En la **Figura 4.3.5** se representan los espectros de RMN de sólidos de ^{31}P de la muestra P-SSZ-39 antes y después de calcinar. La muestra P-SSZ-39 (antes de calcinar) únicamente presenta una señal centrada ~ 40 ppm, característica de las especies fosfonio, indicando que las moléculas de TEP empleadas como ADEO se encuentran intactas dentro de las cavidades de la estructura AEI. Cabe destacar que los análisis químicos del material P-SSZ-39 (antes de calcinar) presentan una relación molar $\text{P}/\text{TO}_2 \sim 0.085$, que se corresponde con ~ 1 molécula de TEP por cavidad. Por otro lado, se consigue eliminar aproximadamente un 80-85% de las especies de fósforo ocluidas inicialmente tras el proceso de calcinación, permaneciendo el fósforo residual en la muestra P-SSZ-39_calc como especies fosfato extra-red, tal y como indica la presencia de señales entre -20 y -40 ppm en el espectro de RMN de sólidos de ^{31}P (ver P-SSZ-39_calc en **Figura 4.3.5**).

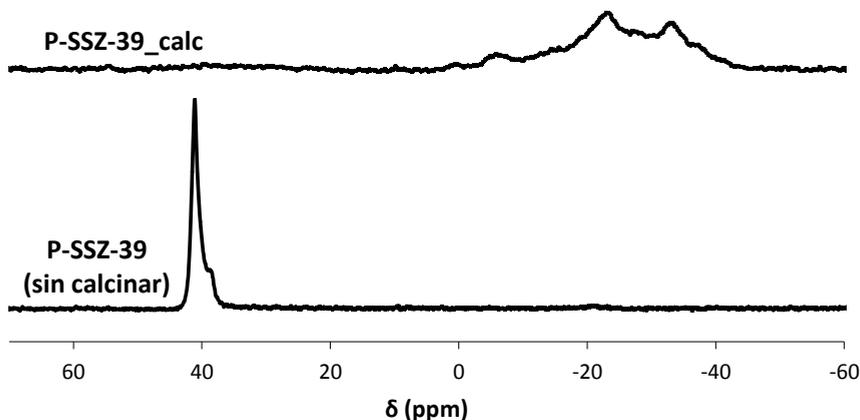


Figura 4.3.5. Espectros de RMN de sólidos de ^{31}P de la muestra P-SSZ-39 antes y después de calcinar.

Mediante RMN de sólidos de ^{27}Al se estudia la coordinación de los átomos de aluminio en los materiales. Previamente al proceso de calcinación, tanto la muestra N-SSZ-39 como la P-SSZ-39 presentan todas las especies de aluminio en red, tal y como indica la presencia de una única señal centrada ~ 55 ppm (ver **Figura 4.3.6**). Tras la calcinación e intercambio iónico con NH_4Cl de los iones alcalinos, y posterior calcinación, las zeolitas ácidas N-SSZ-39_calc y P-SSZ-39_calc, presentan espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al similares. Ambos muestran una banda principal centrada ~ 55 ppm, un hombro entre 45-20 ppm y una pequeña señal a ~ -5 ppm. Dichas bandas se pueden asignar a átomos de aluminio tetraédricamente coordinado en posiciones reticulares, especies de aluminio en coordinación tetraédrica distorsionada también en posiciones reticulares y aluminio extra-red en coordinación octaédrica, respectivamente (ver **Figura 4.3.6**).

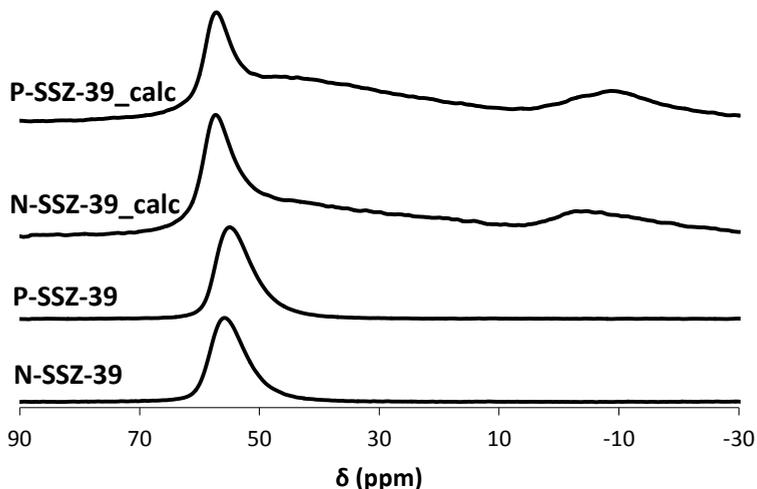


Figura 4.3.6. Espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al de las muestras P-SSZ-39 y N-SSZ-39, en su forma previa a la calcinación, y en su forma ácida tras los tratamientos de calcinación e intercambio.

Las isothermas de adsorción de N_2 de las muestras calcinadas, revelan la naturaleza microporosa de los dos materiales, que siguen una isoterma de adsorción tipo I, tal y como se muestra en la **Figura 4.3.7**.

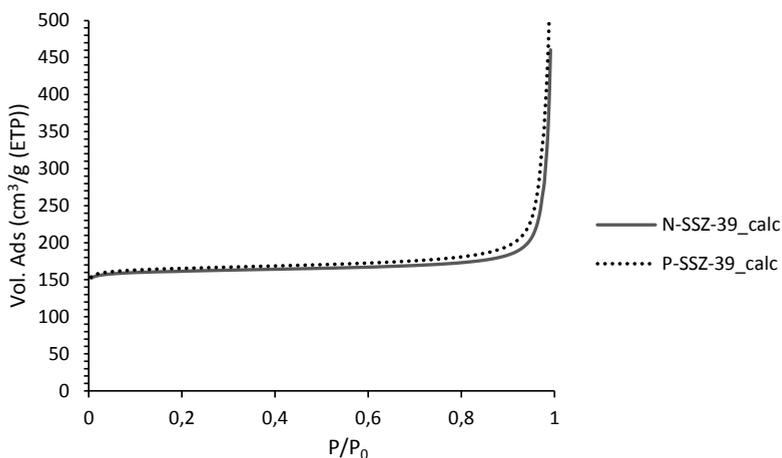


Figura 4.3.7. Isothermas de adsorción de N_2 de las muestras N-SSZ-39_calc y P-SSZ-39_calc.

En la **Tabla 5.3.3** se resumen las propiedades texturales de ambos materiales. Por un lado, presentan un área BET similar (~ 520 m^2/g) independientemente del ADEO empleado en la síntesis del material. No obstante, debido al menor tamaño de cristal de la muestra P-SSZ-39, ésta presenta una mayor área superficial externa y un menor volumen de microporo (ver **Tabla 5.3.3**).

Tabla 4.3.3. Propiedades texturales de las zeolitas N-SSZ-39_calc y P-SSZ-39_calc.

Muestra	Área BET (m^2/g)	Área de microporo (m^2/g)	Área superficial externa (m^2/g)	Volumen de microporo (cm^3/g)
N-SSZ-39_calc	516	501	15	0.25
P-SSZ-39_calc	526	481	42	0.23

Mediante desorción a temperatura programa de amoníaco (TPD- NH_3), se caracteriza la acidez Brønsted de los materiales SSZ-39.

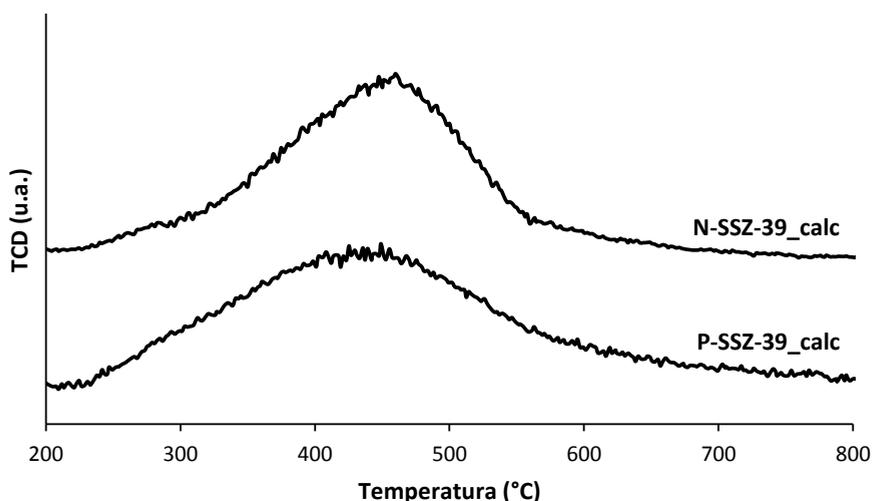


Figura 4.3.8. Perfiles de TPD- NH_3 de las muestras N-SSZ-39_calc y P-SSZ-39_calc.

Ambos materiales ácidos presentan curvas de desorción de NH_3 similares, con un máximo centrado entre 420-450 °C (ver N-SSZ-39 y P-

SSZ-39 en la **Figura 4.3.8**). Si se cuantifican las moléculas de NH_3 adsorbidas por cada muestra, ambos materiales poseen una acidez de Brønsted también similar ($\sim 0.5 \text{ mmol NH}_3/\text{g}$), tal y como se observa en la **Tabla 4.3.4**.

Tabla 4.3.4. Cuantificación de los centros ácidos de los materiales *N*-SSZ-39_{calc} y *P*-SSZ-39_{calc} calculada a partir de los perfiles de TPD- NH_3 .

Muestra	NH_3 (mmol/g)
<i>N</i> -SSZ-39 _{calc}	0.54
<i>P</i> -SSZ-39 _{calc}	0.49

4.3.3. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales SSZ-39 en el proceso MTO

A lo largo del presente capítulo, se ha descrito la síntesis de manera eficiente del material SSZ-39, cuya estructura es similar a la zeolita CHA, que como ya se vio anteriormente es un catalizador excelente para el proceso MTO. Sin embargo, dependiendo del ADEO empleado durante la síntesis de la zeolita SSZ-39, el tamaño de cristal de los materiales finales varía considerablemente, hecho que podría influenciar el tiempo de vida de dichos catalizadores. A continuación, se evalúa la actividad catalítica en la reacción MTO de los dos materiales SSZ-39 obtenidos en este apartado, para estudiar el efecto del tamaño de cristal en dicho proceso (ver condiciones de reacción en el **apartado 3.4.2**). Los resultados obtenidos para los dos materiales SSZ-39, se compararán con los obtenidos con el catalizador SSZ-13 obtenido en condiciones estándar.²⁵

Todos los catalizadores, presentan una conversión inicial completa de metanol (100%), pero tiempos de vida diferentes (ver **Figura 4.3.9**). Así, los tiempos requeridos para obtener conversiones de metanol menores del 50% son 310, 540 y 940, para las zeolitas SSZ-13_std, N-SSZ-39_calc y P-SSZ-39_calc, respectivamente. En la bibliografía se ha descrito que una acidez de Brønsted elevada junto con limitaciones en la difusión de reactivos y productos, pueden dar lugar a una desactivación rápida debida a la formación de coque.^{8,15} Por tanto, dado que la acidez de Brønsted del catalizador SSZ-13_std es menor que la que presentan los materiales SSZ-39 (ver cuantificación de TPD-NH₃ en las **Tablas 4.2.5** y **4.3.4**), el menor tiempo de vida observado para catalizador SSZ-13_std debe atribuirse al mayor tamaño de cristal de dicho material (1x0.2 μm) comparado con el de los catalizadores SSZ-39 (ver **Figura 4.3.4**). De manera similar, el menor tiempo de vida observado para el catalizador N-SSZ-39 debe atribuirse al mayor tamaño de cristal de éste (200-400 nm) comparado con el del catalizador P-SSZ-39 (50 nm), ya que la acidez de Brønsted de ambos materiales SSZ-39 es similar (ver **Tabla 4.3.4**).

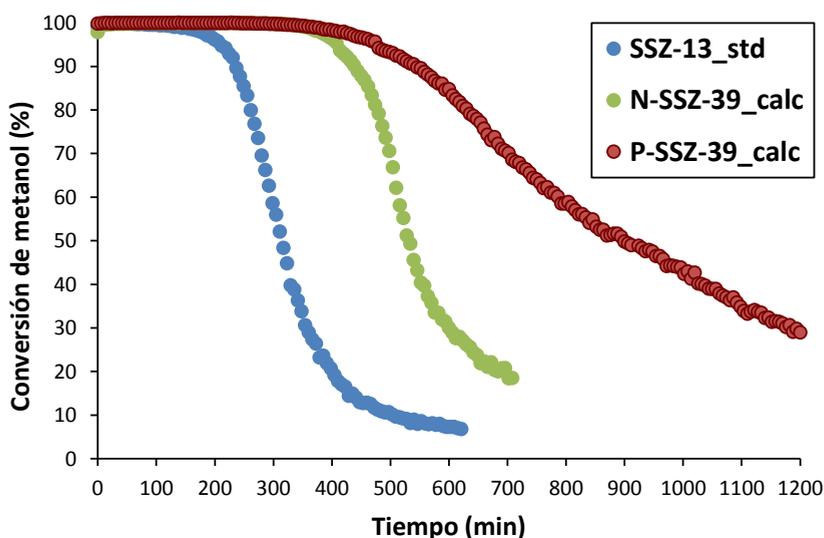


Figura 4.3.9. Conversión de metanol a 350 °C y $WHSV = 0.8 \text{ h}^{-1}$ para los catalizadores SSZ-13_std, N-SSZ-39_calc y P-SSZ-39_calc (condiciones de reacción: $T = 350 \text{ °C}$, $WHSV = 0.8 \text{ h}^{-1}$, masa de catalizador = 50 mg).

En la **Figura 4.3.10** se representa la selectividad a productos a diferentes niveles de conversión de metanol para los tres catalizadores estudiados. La comparación de selectividades a valores de conversión constante, permite discernir la influencia del equilibrio termodinámico de las olefinas a conversión completa de metanol, de la verdadera selectividad por la formación de hidrocarburos (“hydrocarbon-pool”) a menores conversiones. Los dos materiales SSZ-39 presentan una selectividad mayor a propileno (~50%) que a etileno (~20-25%) al contrario que en el caso de la estructura CHA, que presenta una selectividad similar para ambas olefinas (~40%, ver **Figura 4.3.10**). Esta tendencia también se observa para las estructuras AEI y CHA en su forma silicoaluminofosfato (SAPO).⁷¹⁻⁷³

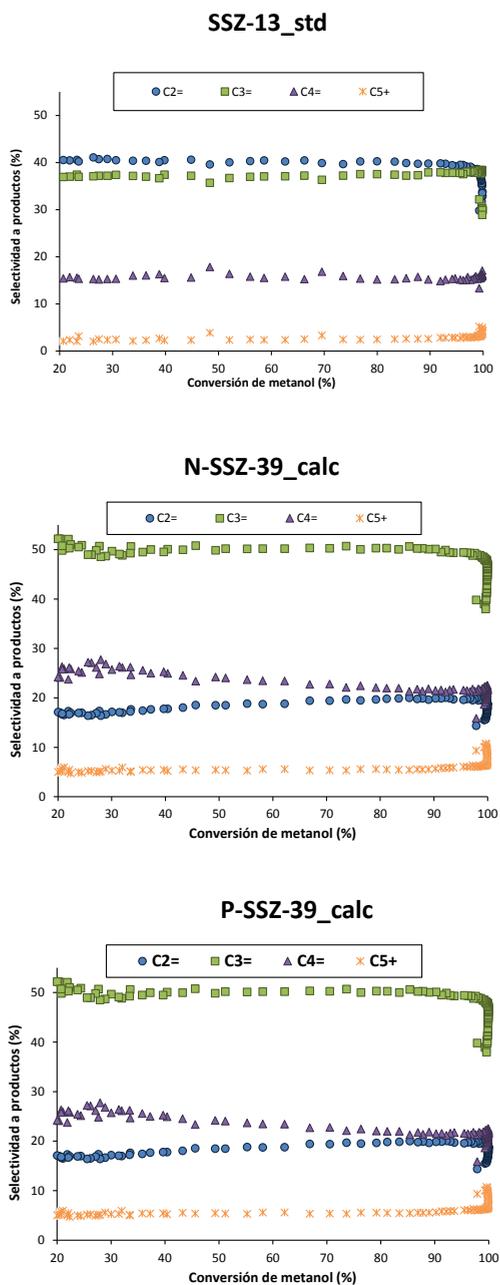


Figura 4.3.10. Selectividades a productos a diferentes conversiones de metanol para las muestras SSZ-13_std, N-SSZ-39_calc y P-SSZ-39_calc.

La distinta selectividad a productos para estas estructuras podría deberse a la diferente forma de las cavidades de cada una de ellas (**Figura 4.3.11**), ya que las cavidades presentes en la zeolita AEI tienen la parte inferior más ancha que la superior, mientras que las cavidades de la CHA son más simétricas.^{62,71} Es de suponer que las distintas cavidades podrían estabilizar distintos intermedios aromáticos favoreciendo en el caso de la zeolita AEI aquellos intermedios precursores de propileno.⁷⁴⁻⁷⁵

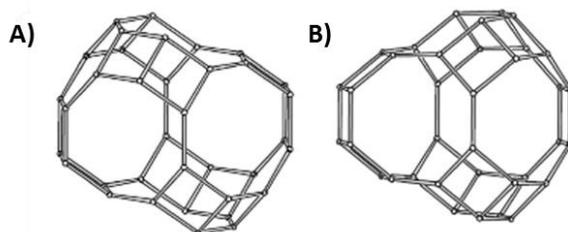


Figura 4.3.11. Cavidades de las estructuras CHA (A) y AEI (B).

En la **Figura 4.3.12** se resumen los valores de los índices de transferencia de hidrógeno (HTI, $C3/C3^=$) para los tres catalizadores. Si comparamos los HTI a conversión constante de metanol (ver **Figura 4.3.12b**), se pueden diferenciar dos zonas. Inicialmente, para una conversión de metanol completa, los valores iniciales de transferencia de hidrógeno son más altos debido a la formación de los intermedios aromáticos. De hecho, la formación de cationes hexametilbenceno u otros intermedios aromáticos implica la ciclación y transferencia de hidrógeno de un precursor olefínico que se desorbe como parafina (propano). Una vez que el conjunto de hidrocarburos intermedios está formado en el interior de las cavidades, la ciclación da lugar a las especies monoaromáticas, produciendo el crecimiento de estas especies, la desactivación progresiva del catalizador. Esta reacciones

de transferencia de hidrógeno secundarias, son menores y aparecen en una segunda fase, en la cual la conversión de metanol es inferior al 100%. En este sentido, la mayor HTI observada inicialmente para los materiales SSZ-39 podría explicarse por su mayor acidez comparada con la SSZ-13_std (ver **Figura 4.3.12a**), mientras que la menor HTI secundaria en el caso de la P-SSZ-39 puede explicarse por su menor tamaño de cristal (ver **Figura 4.3.12b**).

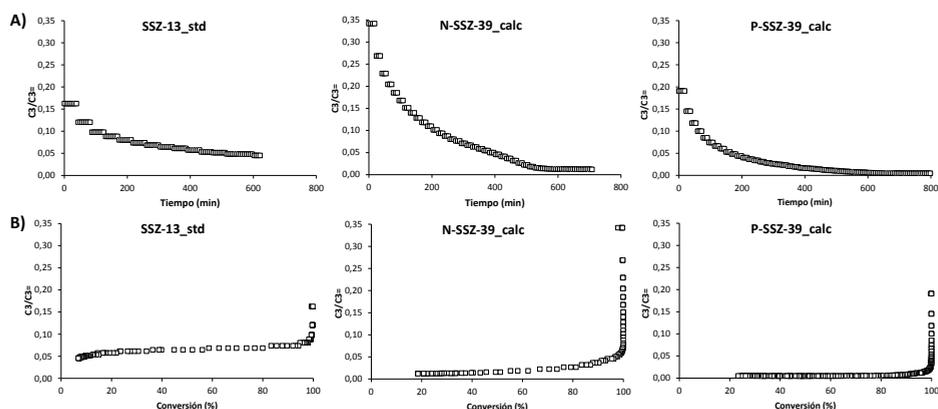


Figura 4.3.12. Índice de transferencia de hidrógeno de los catalizadores SSZ-13_std, N-SSZ-39_calc y P-SSZ-39_calc en función del tiempo de reacción (A) y en función de la conversión de metanol (B).

4.4. Conclusiones

En la primera parte de este capítulo se ha logrado la síntesis del aluminosilicato SSZ-13 (CHA) nanocrystalino empleando como ADEO el catión TEA, en combinación con una zeolita FAU como única fuente de silicio y aluminio. Este procedimiento de síntesis permite obtener de una manera eficiente y utilizando un ADEO más económico, el material con estructura CHA en su forma aluminosilicato.

La actividad catalítica de la muestra SSZ-13_TEA se ha evaluado en el proceso MTO, y su comportamiento se ha comparado con otras muestras con la misma estructura cristalina, pero sintetizadas con el catión TMA⁺, obteniéndose materiales tipo CHA con distintas propiedades físico-químicas.

El catalizador SSZ-13_TEA nanocristalino presenta un tiempo de vida superior al de los otros catalizadores tipo CHA sintetizados empleando TMA⁺ como ADEO. La combinación del tamaño de cristal y posiblemente, la distinta distribución de centros ácidos podría explicar su mejor comportamiento catalítico.

Por otra parte, se ha sintetizado la zeolita SSZ-39 (AEI) con buenos rendimientos de síntesis empleando la zeolita FAU con alto contenido en sílice como única fuente de silicio y aluminio, en combinación con dos agentes directores diferentes: tetraetilfosfonio (TEP) y *N,N*-dimetil-3,5-dimetilpiperidonio (DMP).

La metodología de transformación de la zeolita FAU en presencia del catión TEP permite obtener la zeolita SSZ-39 no sólo con buenos rendimientos, sino también con un tamaño de cristal en la escala nanométrica (40-50 nm).

Las pruebas catalíticas de los materiales tipo SSZ-39 en el proceso MTO revelan que el material nanocristalino mejora considerablemente el tiempo de vida del catalizador.

Por último, los materiales con estructura AEI muestran mayor selectividad a propileno que etileno que los materiales con estructura CHA. Este hecho podría ser atribuible al distinto tamaño y forma de sus

cavidades, que permitirían estabilizar distintos intermedios aromáticos, favoreciendo la formación de distintas olefinas ligeras.

4.5. Bibliografía

1. W. Xieqing, X. Chaogang, L. Zaiting, Z. Genquan. Catalytic Processes for Light Olefin Production. In *Practical Advances in Petroleum Processing*, Hsu, Robinson, Eds. Springer New York, **2006**, 149.
2. A. Corma, E. Corresa, Y. Mathieu, L. Sauvanaud, S. Al-Bogami, M. S. Al-Ghrami, A. Bourane. *Catalysis Science and Technology*, **2017**, 7, 12.
3. A. Corma, J. Mengual, P. J. Miguel. *Applied Catalysis A: General*, **2012**, 417, 220.
4. Y. Yoshimura, N. Kijima, T. Hayakawa, K. Murata, K. Suzuki, F. Mizukami, K. Matano, T. Konishi, T. Oikawa, M. Saito, T. Shiojima, K. Shiozawa, K. Wakui, G. Sawada, K. Sato, S. Matsuo, N. Yamaoka. *Catalysis Surveys from Japan*, **2001**, 4, 157.
5. J. Biswas, I. E. Maxwell. *Applied Catalysis*, **1990**, 63, 197.
6. P. O'Connor. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2007**, 166, 227.
7. P. O'Connor, A. Hakuli, P. Imhof. Innovations in producing light olefins by fluid catalytic cracking. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Ocelli, Ed. Elsevier **2004**, 305.
8. P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu. *ACS Catalysis*, **2015**, 5, 1922.
9. G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma. *Chemical Reviews*, **2006**, 106, 4044.
10. M. Stöcker. Methanol to Olefins (MTO) and Methanol to Gasoline (MTG). In *Zeolites and Catalysis*, Wiley **2010**, 687.
11. J. Li, Y. Wei, G. Liu, Y. Qi, P. Tian, B. Li, Y. He, Z. Liu. *Catalysis Today*, **2011**, 171, 221.
12. I. Yarulina, S. Bailleul, A. Pustovarenko, J. R. Martinez, K. D. Wispelaere, J. Hajek, B. M. Weckhuysen, K. Houben, M. Baldus, V. Van Speybroeck, F. Kapteijn, J. Gascon. *ChemCatChem*, **2016**, 8, 3057.
13. J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle. *Catalysis Today*, **2005**, 106, 103.
14. U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud. *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, 51, 5810.
15. M. Moliner, C. Martínez, A. Corma. *Chemistry of Materials*, **2014**, 26, 246.

16. M. Stöcker. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 29, 3.
17. S. Wilson, P. Barger. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 29, 117.
18. Z. Li, J. Martínez-Triguero, P. Concepcion, J. Yu, A. Corma. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2013**, 15, 14670.
19. Q. Sun, N. Wang, G. Guo, J. Yu. *Chemical Communications*, **2015**, 51, 16397.
20. G. Yang, Y. Wei, S. Xu, J. Chen, J. Li, Z. Liu, J. Yu, R. Xu. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, 117, 8214.
21. Q. Sun, N. Wang, D. Xi, M. Yang, J. Yu. *Chemical Communications*, **2014**, 50, 6502.
22. F. Schmidt, S. Paasch, E. Brunner, S. Kaskel. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, 164, 214.
23. Z. Li, J. Martínez-Triguero, J. Yu, A. Corma. *Journal of Catalysis*, **2015**, 329, 379.
24. J. Smith. *Acta Crystallographica*, **1962**, 15, 835.
25. S. I. Zones. Zeolite SSZ-13 and its method of preparation. US4544538, **1985**.
26. B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen. Crystalline silicoaluminophosphates. US4440871, **1984**.
27. B. V. Vora, T. L. Marker, P. T. Barger, H. R. Nilsen, S. Kvisle, T. Fuglerud. Economic route for natural gas conversion to ethylene and propylene. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, M. de Pontes, Scurrrell, Eds. Elsevier **1997**, 87.
28. N. Katada, K. Nouno, J. K. Lee, J. Shin, S. B. Hong, M. Niwa. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115, 22505.
29. M.-J. Diaz-Cabanas, P. A. Barrett. *Chemical Communications*, **1998**, 1881.
30. M. Miyamoto, T. Nakatani, Y. Fujioka, K. Yogo. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2015**, 206, 67.
31. S. I. Zones, L. T. Yuen, S. J. Miller. Small crystallite zeolite CHA. US6709644, **2004**.
32. T. Takata, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, 225, 524.
33. L. Wu, V. Degirmenci, P. C. M. M. Magusin, B. M. Szyja, E. J. M. Hensen. *Chemical Communications*, **2012**, 48, 9492.

34. L. Wu, V. Degirmenci, P. C. M. M. Magusin, N. J. H. G. M. Lousberg, E. J. M. Hensen. *Journal of Catalysis*, **2013**, 298, 27.
35. Z. Li, M. T. Navarro, J. Martinez-Triguero, J. Yu, A. Corma. *Catalysis Science & Technology*, **2016**, 6, 5856.
36. X. Zhu, N. Kosinov, J. P. Hofmann, B. Mezari, Q. Qian, R. Rohling, B. M. Weckhuysen, J. Ruiz-Martinez, E. J. M. Hensen. *Chemical Communications*, **2016**, 52, 3227.
37. S. I. Zones. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, 144, 1.
38. S. I. Zones. Preparation of Molecular Sieves Using a Structure Directing Agent and An N, N, N-Triakyl Benzyl Quaternary Ammonium Cation. WO2008039742, **2008**.
39. I. Bull, U. Müller. Process for the preparation of zeolites having cha structure. WO2011064186, **2011**.
40. S. I. Zones. Method for preparing cha-type molecular sieves using novel structure directing agents. CA2757476 **2010**.
41. G. Cao, G. J. Kennedy, M. J. Shah. Treatment of small pore molecular sieves and their use in the conversion of oxygenates to olefins. US8071071, **2009**.
42. M. Feyen, U. Müller, R. Ruetz, T. Bein, K. MÖLLER. CHA type zeolitic materials and methods for their preparation using cycloalkylammonium compounds. CA2875700, **2013**.
43. B. Yilmaz, U. Berens, V. N. Swaminathan, U. Müller, G. Iffland, L. Szarvas. Synthesis of zeolitic materials using n,n-dimethyl organotemplates. US9670415, **2014**.
44. B. Chen, R. Xu, R. Zhang, N. Liu. *Environmental Science & Technology*, **2014**, 48, 13909.
45. H. van Heyden, S. Mintova, T. Bein. *Chemistry of Materials*, **2008**, 20, 2956.
46. M. A. Cambor, M. Costantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martinez, S. Valencia. *Chemical Communications*, **1996**, 1339.
47. M. A. Cambor, A. Corma, S. Valencia. *Chemical Communications*, **1996**, 2365.
48. M. M. J. Treacy, J. M. Newsam. *Nature*, **1988**, 332, 249.
49. S. I. Zones. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1991**, 87, 3709.

50. T. M. Davis. Method for preparing high-silica lev-type zeolites. WO2014007874, **2014**.
51. H. Jon, K. Nakahata, B. Lu, Y. Oumi, T. Sano. Microporous and Mesoporous Materials, **2006**, 96, 72.
52. T. Inoue, M. Itakura, H. Jon, Y. Oumi, A. Takahashi, T. Fujitani, T. Sano. Microporous and Mesoporous Materials, **2009**, 122, 149.
53. H. Jon, N. Ikawa, Y. Oumi, T. Sano. Chemistry of Materials, **2008**, 20, 4135.
54. L. Van Tendeloo, E. Gobechiya, E. Breynaert, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock. Chemical Communications, **2013**, 49, 11737.
55. R. Nedyalkova, C. Montreuil, C. Lambert, L. Olsson. Topics in Catalysis, **2013**, 56, 550.
56. N. Martin, M. Moliner, A. Corma. Chemical Communications, **2015**, 51, 9965.
57. M. Sierka, U. Eichler, J. Datka, J. Sauer. The Journal of Physical Chemistry B, **1998**, 102, 6397.
58. J. R. Di Iorio, R. Gounder. Chemistry of Materials, **2016**, 28, 2236.
59. J. Goetze, F. Meirer, I. Yarulina, J. Gascon, F. Kapteijn, J. Ruiz-Martínez, B. M. Weckhuysen. ACS Catalysis, **2017**, 7, 4033.
60. S. I. Zones, Y. Nakagawa, S. T. Evans, G. S. Lee. Zeolite SSZ-39. US5958370, **1999**.
61. P. Wagner, Y. Nakagawa, G. S. Lee, M. E. Davis, S. Elomari, R. C. Medrud, S. I. Zones. Journal of the American Chemical Society, **2000**, 122, 263.
62. M. Dusselier, M. A. Deimund, J. E. Schmidt, M. E. Davis. ACS Catalysis, **2015**, 5, 6078.
63. M. Dusselier, J. E. Schmidt, R. Moulton, B. Haymore, M. Hellums, M. E. Davis. Chemistry of Materials, **2015**, 27, 2695.
64. M. Moliner, C. Franch, E. Palomares, M. Grill, A. Corma. Chemical Communications, **2012**, 48, 8264.
65. M. Toshihiro, Y. Naoki, T. Nao, S. Masahiro, S. Tsuneji. Chemistry Letters, **2014**, 43, 302.
66. T. Sonoda, T. Maruo, Y. Yamasaki, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano. Journal of Materials Chemistry A, **2015**, 3, 857.
67. L. Tosheva, V. P. Valtchev. Chemistry of Materials, **2005**, 17, 2494.

68. M. Moliner, F. Rey, A. Corma. *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, *52*, 13880.
69. N. Martin, C. R. Boruntea, M. Moliner, A. Corma. *Chemical Communications*, **2015**, *51*, 11030.
70. P. J. Carvalho, S. P. M. Ventura, M. L. S. Batista, B. Schröder, F. Gonçalves, J. Esperança, F. Mutelet, J. A. P. Coutinho. *The Journal of Chemical Physics*, **2014**, *140*, 064505.
71. R. L. Smith, S. Svelle, P. del Campo, T. Fuglerud, B. Arstad, A. Lind, S. Chavan, M. P. Atfield, D. Akporiaye, M. W. Anderson. *Applied Catalysis A: General*, **2015**, *505*, 1.
72. J. Chen, J. Li, Y. Wei, C. Yuan, B. Li, S. Xu, Y. Zhou, J. Wang, M. Zhang, Z. Liu. *Catalysis Communications*, **2014**, *46*, 36.
73. R. Martinez-Franco, Z. Li, J. Martinez-Triguero, M. Moliner, A. Corma. *Catalysis Science & Technology*, **2016**, *6*, 2796.
74. Y. Bhawe, M. Moliner-Marin, J. D. Lunn, Y. Liu, A. Malek, M. Davis. *ACS Catalysis*, **2012**, *2*, 2490.
75. V. Van Speybroeck, K. De Wispelaere, J. Van der Mynsbrugge, M. Vandichel, K. Hemelsoet, M. Waroquier. *Chemical Society Reviews*, **2014**, *43*, 7326.

Capítulo 5

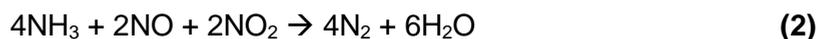
*ZEOLITAS DE PORO PEQUEÑO CON
Cu y Fe PARA LA REDUCCIÓN
CATALÍTICA SELECTIVA (RCS) DE NO_x*

5.1. Reducción Catalítica Selectiva (RCS) de NOx

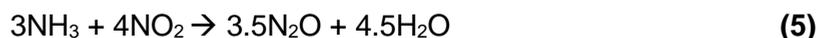
La contaminación atmosférica resulta altamente perjudicial tanto para el medio ambiente como para la salud humana. Dado que la emisión de contaminantes atmosféricos tiene un origen principalmente antropogénico (resultado de la acción humana), es en los núcleos de mayor densidad de población donde en muchos casos se superan los límites legislativos que regulan la calidad del aire. Las emisiones de muchos de los contaminantes atmosféricos han disminuido notablemente en las últimas décadas, mejorando así la calidad del aire.¹ Sin embargo, las concentraciones de algunas especies químicas en el aire siguen siendo demasiado altas, persistiendo los problemas de calidad del aire. Por ello, es necesario desarrollar nuevas tecnologías que permitan disminuir la concentración de contaminantes en la atmósfera, evitando los efectos negativos asociados a su presencia.

Los óxidos de nitrógeno (NO_x, x = 1, 2) se generan por la combustión de combustibles fósiles tanto en motores de vehículos diésel como en muchas industrias químicas, y son reconocidos por ser uno de los principales contaminantes atmosféricos. Así, estos óxidos son una de las causas de problemas ambientales tales como el smog fotoquímico, lluvia ácida, el agujero de la capa de ozono o el calentamiento global.² La presión social y política que estos problemas generan, ha hecho necesario el desarrollo de métodos que permitan combatir eficazmente la contaminación producida por estos NO_x. Entre las tecnologías de control de las emisiones de NO_x, destaca la reducción catalítica selectiva (RCS) de estos gases. Esta estrategia, empleada tanto en fuentes estacionarias como en fuentes móviles,

utiliza principalmente amoníaco como agente reductor selectivo de los NOx en presencia de oxígeno, generando como productos N₂ y H₂O.³ Las reacciones que tienen lugar durante el proceso RCS son básicamente tres:



La reacción **(1)** se considera la reacción “RCS estándar”, ya que los NOx liberados durante la combustión en motores diésel contienen mayor proporción (>90%) de NO. Sin embargo, simultáneamente puede tener lugar la reacción **(2)**, ya que los NOx generalmente están constituidos por una mezcla de NO y NO₂. Esta reacción se conoce como “RCS rápida”. Por último, en el caso que la proporción de NO₂ sea mayor que la proporción de NO, puede tener lugar la reacción **(3)**, aunque en ese caso se podrían dar también las reacciones **(4)** y **(5)**, disminuyendo así la selectividad del proceso debido a la generación de N₂O.



Además, también puede tener lugar la reducción de NO en ausencia de O₂, como se muestra en la reacción **(6)**. Pero, en las condiciones de liberación de NOx durante la combustión en vehículos diésel, normalmente en presencia de un exceso de O₂, es tan lenta que se podría despreciar.



El catalizador empleado industrialmente para el proceso RCS-NOx consiste principalmente en óxido de vanadio soportado sobre óxido de titanio ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$). Este sistema catalítico muestra una alta eficacia en la reducción de NOx a temperaturas comprendidas entre 300-450 °C. Sin embargo, su uso a temperaturas más elevadas está limitado, debido a la sinterización de las especies de vanadio que resultan en la desactivación permanente del catalizador.⁴⁻⁵

Debido a los inconvenientes que presentan los catalizadores de vanadio, se han desarrollado otros sistemas catalíticos alternativos para el proceso RCS-NOx. Entre los más estudiados destacan las zeolitas que contienen metales de transición como centros activos. Actualmente, estos materiales se encuentran entre los principales candidatos para el tratamiento de emisiones de NOx dada su excelente eficacia catalítica en el proceso RCS-NOx y su elevada estabilidad térmica.⁶⁻¹⁰ En general, la introducción en las zeolitas de metales no tóxicos y de bajo coste, tales como Fe o Cu, permite llevar a cabo la reducción de NOx a diferentes temperaturas. Así, las zeolitas que contienen cobre presentan mejor actividad catalítica a temperaturas intermedias o bajas (por debajo de los 450 °C),^{3,11} mientras que las zeolitas con hierro presentan un mejor comportamiento catalítico a altas temperaturas (por encima de los 450 °C).^{10,12} Las zeolitas con cobre o hierro más estudiadas en la bibliografía para su aplicación en el proceso RCS-NOx han sido aquellas de poro medio o grande, tales como ZSM-5 o Beta.^{7-8,11,13} No obstante, estas zeolitas presentan limitada estabilidad hidrotermal, lo que impide su aplicación comercial.¹³⁻¹⁴

En este capítulo se describe la síntesis de diferentes estructuras zeolíticas de poro pequeño con cobre y hierro, así como su aplicación como catalizadores para el proceso de RCS de NOx empleando amoníaco como agente reductor.

5.2. Zeolitas de poro pequeño con cobre

En 1986, Iwamoto y colaboradores describieron por primera vez la aplicación de una zeolita con cobre (Cu-ZSM-5) para la descomposición de NO.¹¹ Desde entonces, muchas zeolitas con cobre se han investigado con el mismo propósito (Cu-MOR, Cu-BEA o Cu-FAU entre otras).¹⁵⁻¹⁶ Inicialmente, los mejores resultados en cuanto a actividad catalítica para el proceso RCS-NOx, se obtuvieron con la zeolita Cu-ZSM-5, mostrando un mejor comportamiento catalítico que otras zeolitas intercambiadas con cobre.¹⁷⁻¹⁹ Sin embargo, cuando este material se trata en presencia de vapor de agua a temperaturas superiores a los 700 °C, se produce la desactivación permanente del catalizador, debido principalmente a la desaluminización de la estructura en dichas condiciones. Esta limitada estabilidad hidrotérmica, impide el uso del material Cu-ZSM-5 (y de otras muchas zeolitas de poro grande o medio, intercambiadas con cobre) en los sistemas de eliminación de NOx empleados en vehículos diésel, donde se dan condiciones de humedad y elevadas temperaturas durante su funcionamiento.

En los últimos años, diversos grupos han planteado la posibilidad de usar zeolitas de poro pequeño intercambiadas con cobre (u otros metales de transición) como catalizadores para el proceso RCS-NOx.²⁰⁻²¹ Estos materiales presentan mayor actividad catalítica a

temperaturas intermedias (250-450°C), y una considerable mayor estabilidad hidrotérmica que las zeolitas de mayor tamaño de poro.²¹⁻²² Este hecho se ha atribuido principalmente a la mejor estabilización de los iones de cobre en las zeolitas de poro pequeño.²³

A continuación, se estudia la síntesis de una serie de zeolitas de poro pequeño con cobre, así como su actividad catalítica y estabilidad hidrotérmica en el proceso RCS de NOx.

5.2.1. Cu-SSZ-13

Como ya se ha comentado en el capítulo anterior, de la larga lista de zeolitas de poro pequeño descritas en la bibliografía, la chabacita (designada mediante el código CHA por la Asociación Internacional de Zeolitas), es probablemente el material más atractivo.²⁴ La estructura CHA presenta un sistema tridimensional de poros pequeños (3.8 x 3.8 Å) interconectados por grandes cavidades elipsoidales (8.35 Å) (ver **Figura 5.2.1.**).

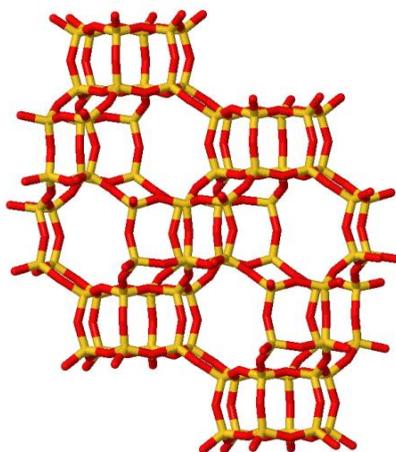


Figura 5.2.1. Estructura cristalina de la zeolita CHA.

Mientras que el silicoaluminofosfato con estructura CHA (SAPO-34) ha sido empleado industrialmente para el proceso MTO, la zeolita SSZ-13 se ha empezado a comercializar recientemente como catalizador para la RCS de NOx.²⁰⁻²¹ En particular, los catalizadores Cu-CHA son comúnmente empleados para la RCS de NOx con NH₃, dado su excelente comportamiento catalítico y elevada estabilidad hidrotérmica. Lobo y colaboradores atribuyen la estabilidad de este material al excelente confinamiento de los átomos de cobre, los cuales se encuentran preferentemente localizados en las cavidades de la estructura, coordinados a tres átomos de oxígeno de los dobles anillos de seis (DA6), como se muestra en la **Figura 5.2.2**.

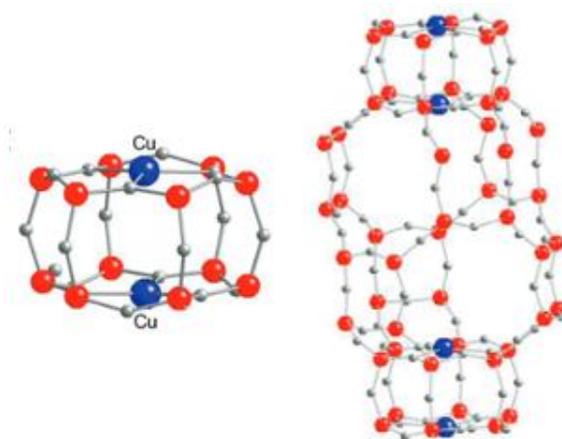


Figura 5.2.2. Estabilización de los átomos de Cu en la estructura CHA.

El método de síntesis del catalizador Cu-SSZ-13 más empleado consiste en el intercambio catiónico con cobre de una zeolita SSZ-13 previamente sintetizada usando *N,N,N*-trimetil-1-adamantamonio (TMAda) como agente director de estructura orgánico (ADEO).²⁵ Por una parte, el catión TMAda es una molécula cara, cuyo uso incrementa los costes de la preparación de la zeolita SSZ-13. Por otra parte, el

hecho de introducir el cobre mediante un intercambio iónico post-sintético, requiere de distintas etapas de síntesis: (i) síntesis hidrotermal de la zeolita, (ii) calcinación, (iii) intercambio iónico con una sal del metal de interés y (iv) calcinación final o activación; lo que también aumenta el coste del proceso, y no garantizan la distribución óptima del metal en la zeolita, especialmente en zeolitas de poro pequeño.^{23,26-27} En este sentido, sería deseable desarrollar metodologías de síntesis donde se usen ADEOs más económicos, y donde la introducción del metal se lleve a cabo en una sola etapa durante el proceso de síntesis hidrotermal de la zeolita, pudiendo favorecer una mejor distribución del metal en el catalizador. Así, en 2011, Xiao y colaboradores, desarrollaron la síntesis de la zeolita Cu-SSZ-13 evitando el uso de TMAda y usando como único ADEO un complejo de cobre de bajo coste (Cu²⁺-tetraetilenpentamina, Cu-TEPA).²⁸⁻²⁹ No obstante, los rendimientos de síntesis obtenidos utilizando esta metodología de síntesis son bajos (30-50%), observándose relaciones de Si/Al muy inferiores (Si/Al = 4-7) a las introducidas inicialmente en el gel de síntesis (Si/Al = 5-17.5). Además, los contenidos de cobre en el sólido final son muy elevados (superiores al 10% en peso), mostrando que esta metodología de síntesis no permite controlar la carga metálica en el catalizador final. Está descrito ampliamente en la bibliografía que ambos efectos (bajas relaciones de Si/Al y elevados contenidos de Cu) disminuyen notablemente la estabilidad hidrotermal de los catalizadores zeolíticos basados en Cu.³⁰

Martínez y colaboradores han desarrollado recientemente un método de síntesis que permite controlar la relación Si/Al y contenido de metal en el material Cu-SSZ-13, mediante el efecto cooperativo del

complejo Cu-TEPA y el catión TMAda.³¹ Esta combinación de ADEOs, permite controlar la relación Si/Al y la cantidad de Cu²⁺ introducido directamente en posiciones extra-red sin necesidad de un intercambio iónico, resultando en materiales no sólo altamente activos, sino también con una elevada estabilidad hidrotérmica para el proceso NH₃-RCS de NOx. Sin embargo, la síntesis del catalizador Cu-SSZ-13 todavía podría optimizarse en términos de coste, si se pudiese sustituir el uso del TMAda por otra molécula orgánica más económica.

Como se ha descrito en el capítulo anterior, durante la presente tesis doctoral se ha desarrollado un nuevo método de síntesis de la zeolita SSZ-13, utilizando una molécula orgánica comercial de bajo coste, como es el catión tetraetilamonio (TEA). En este apartado, se evaluarán las propiedades catalíticas de dicho material intercambiado con Cu para la reducción catalítica selectiva de NOx, y por otra parte, se describirá la síntesis directa del material Cu-SSZ-13, empleando el efecto sinérgico de dos agentes directores, el TEA y el complejo Cu-TEPA. Las metodologías de síntesis descritas utilizando TEA para la síntesis de los catalizadores Cu-SSZ-13 en este capítulo, abren una alternativa muy atractiva y competitiva para la posible aplicación industrial de estos catalizadores para la RCS de NOx.

5.2.1.1. Síntesis del material Cu-SSZ-13 usando TEA como ADEO

Los materiales Cu-SSZ-13 descritos en el presente apartado se preparan mediante el método de intercambio iónico y por síntesis directa.

En el **apartado 3.2.3.1** se recogen las condiciones de síntesis de la zeolita SSZ-13, mediante la combinación de la zeolita FAU como

fuelle de Si y Al y el uso del catión tetraetilamonio (TEA) como ADEO. Las condiciones de síntesis óptimas del material expuestas en el **apartado 4.2.1** recordamos que son las siguientes:



Mediante el método tradicional de intercambio iónico post-sintético (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.8**) es posible introducir especies Cu^{2+} en posiciones extra-red, generando el material **Cu-CHA-1**.

Por otro lado, para llevar a cabo la síntesis directa del material Cu-SSZ-13 empleando el efecto cooperativo de la zeolita FAU como única fuente precursora de Si y Al, y TEA y el complejo Cu-TEPA, como co-ADEOs, se llevan a cabo una serie de experimentos (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.9**) donde se estudian diferentes variables de síntesis (ver la **Tabla 5.2.1**).

Tabla 5.2.1. Diseño de experimentos para la síntesis directa del material Cu-SSZ-13.

Variables	Valores
Cu-TEPA / Si	0.025-0.05
NaOH / Si	0.1-0.2
TEAOH / Si	0.2-0.4
H ₂ O / Si	5-15
Fuente de Si y Al	FAU ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 21$)
Temperatura	160°C
Tiempo	7 días

. En la **Figura 5.2.3** se muestra el diagrama de fases obtenido para cada uno de los 16 experimentos llevados a cabo.

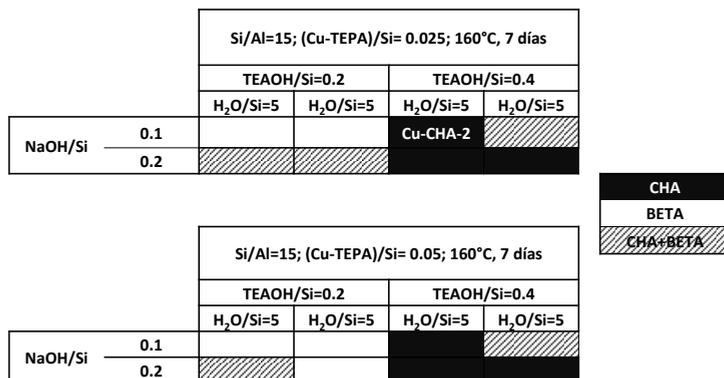


Figura 5.2.3. Diagrama de fases para la obtención del catalizador Cu-SSZ-13 por síntesis directa empleando TEA y Cu-TEPA.

Como se muestra en la **Figura 5.2.3**, la cantidad de agente movilizante es clave en la síntesis del material Cu-SSZ-13, pudiéndose obtener dicho material únicamente con relaciones OH/Si elevadas (≥ 0.5). Sin embargo, hay que tener en cuenta que a mayores relaciones OH/Si, el pH aumenta y, por consiguiente, parte del Si y/o Al pueden permanecer en disolución como especies silicato o aluminato, no incorporándose al sólido final y disminuyendo así los rendimientos de síntesis. De esta manera, se selecciona para su caracterización y evaluación catalítica el material **Cu-CHA-2**, que se ha obtenido con excelentes rendimientos ($\sim 95\%$) y con un contenido de Cu óptimo.

5.2.1.2. Propiedades físico-químicas de los materiales Cu-SSZ-13 sintetizados usando TEA como ADEO

En la **Figura 5.2.4** se muestran los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos mediante intercambio iónico post-sintético y por síntesis directa, antes y después de calcinar. Todos ellos presentan como única fase cristalina la estructura CHA, indicando la ausencia de otras impurezas.

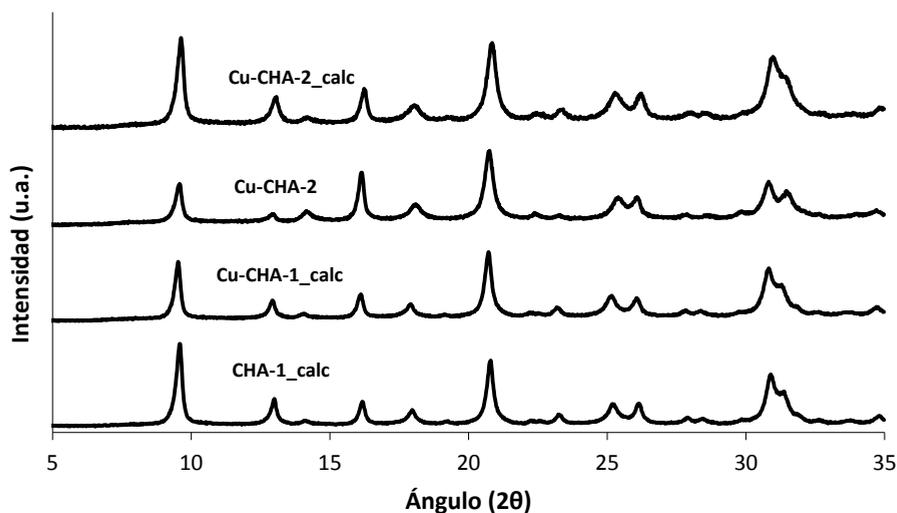


Figura 5.2.4. Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras Cu-CHA-1 obtenida por intercambio iónico y Cu-CHA-2 obtenida por síntesis directa.

Los análisis químicos de las muestras Cu-CHA-1 y Cu-CHA-2 revelan unas relaciones Si/Al y contenidos de Cu similares, como se observa en la **Tabla 5.2.2**. Las relaciones Si/Al de ambos materiales es muy próxima a la relación Si/Al de la FAU de partida (~10.5), evidenciando los buenos rendimientos de ambos procedimientos de síntesis. Por otro lado, mientras que la muestra Cu-CHA-1 sintetizada por intercambio no contiene iones sodio, la muestra obtenida por síntesis directa tiene cierto contenido de ión alcalino que podría influir en su estabilidad hidrotérmal, como se verá a continuación.

Tabla 5.2.2. Análisis químico de los materiales Cu-CHA y la zeolita FAU de partida.

Muestra	Si/Al	Na/(Si+Al)	Cu/Al	% peso Cu
CBV-720	10.5	0	-	-
CHA-1	8.5	0.03	-	-
Cu-CHA-1	8.5	0	0.2	2.2
Cu-CHA-2	10.3	0.03	0.3	2.6
Cu-CHA-2_pH2	9.9	0.01	0.2	1.9

Mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos de ^{27}Al , se observa que los átomos de aluminio se encuentran mayoritariamente ocupando posiciones de red, con coordinación tetraédrica (ver señal centrada a ~ 55 ppm en los espectros representados en la **Figura 5.2.5**).

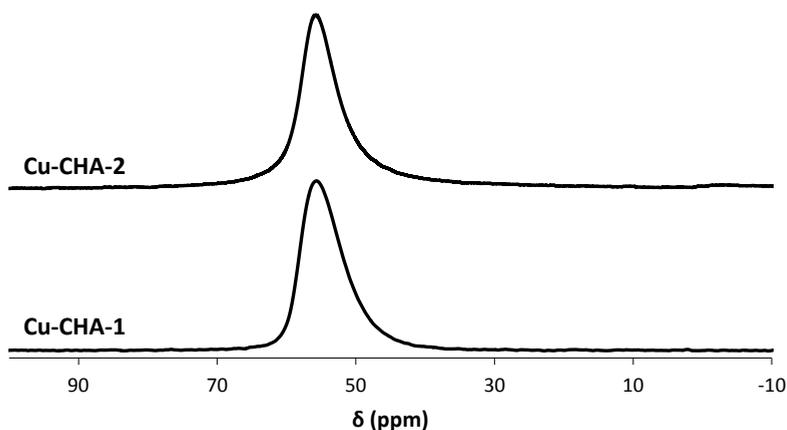


Figura 5.2.5. RMN de sólidos de ^{27}Al de las muestras Cu-CHA-1 y Cu-CHA-2 sin calcinar.

Para determinar si el Cu-complejo (Cu-TEPA) permanece intacto en el interior de los cristales de la muestra preparada por el método de síntesis directa, el material Cu-CHA-2 sin calcinar, se estudia mediante

espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis). Tal y como se representa en la **Figura 5.2.6**, el material presenta 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. La incorporación del complejo Cu-TEPA, permitiría la generación de especies catiónicas Cu²⁺ en el interior de las cavidades de la zeolita SSZ-13 tras el proceso de calcinación.

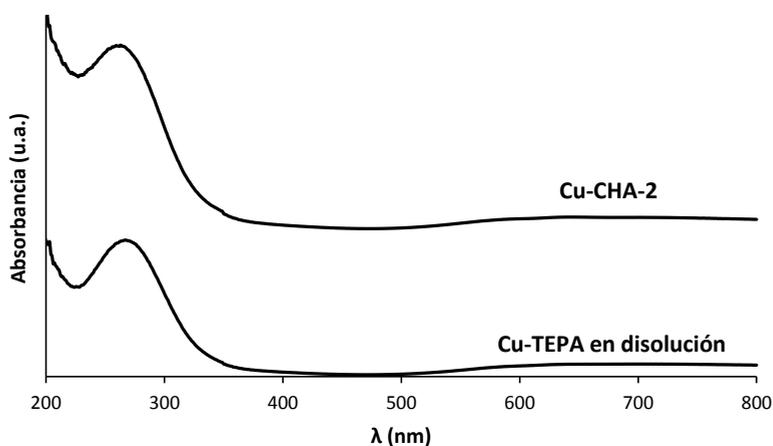


Figura 5.2.6. Espectro UV-Vis del complejo Cu-TEPA en disolución y la muestra Cu-CHA-2 previa al proceso de calcinación.

La morfología y tamaño de los cristales de los materiales Cu-SSZ-13 se determina mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), mostrando la presencia de cristales cúbicos homogéneos de ~50 nm, tanto para la muestra Cu-CHA-1 como para la muestra Cu-CHA-2 (ver **Figura 5.2.7**).

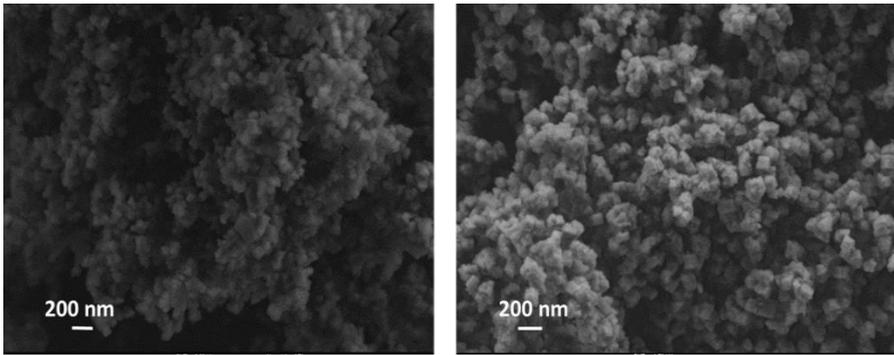


Figura 5.2.7. Imágenes FE-SEM de las muestras Cu-CHA-1 (izquierda) y Cu-CHA-2 (derecha).

Las isothermas de adsorción de N₂ de las muestras Cu-CHA-1 y Cu-CHA-2 calcinadas a 550 °C, muestran la naturaleza microporosa de ambos materiales, que presentan una isoterma de adsorción tipo I (ver **Figura 5.2.8**).

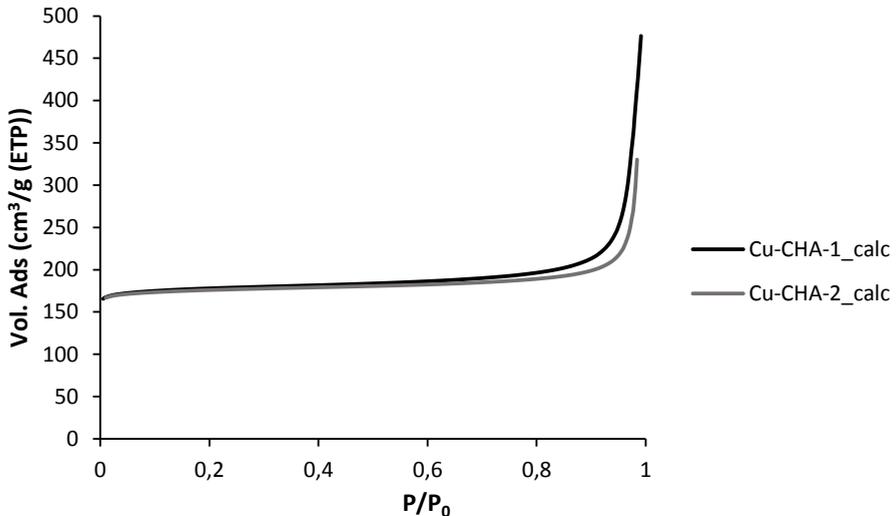


Figura 5.2.8. Isothermas de adsorción de las muestras Cu-CHA-1 y Cu-CHA-2 calcinadas a 550 °C en aire

En la **Tabla 5.2.3** se resumen las propiedades texturales para los materiales Cu-CHA-1 y Cu-CHA-2 tras los procesos de calcinación.

Tabla 5.2.3. Propiedades texturales de las muestras Cu-CHA calcinadas.

Muestra	Área BET (m ² /g)	Área de microporo (m ² /g)	Área superficial externa (m ² /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)
Cu-CHA-1	566	524	42	0.25
Cu-CHA-2	559	529	30	0.26

5.2.1.3. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales Cu-SSZ-13 sintetizados con TEA como ADEO para el proceso NH₃-RCS de NO_x

La actividad catalítica de los materiales Cu-SSZ-13 obtenidos por intercambio iónico post-sintético y por síntesis directa, se evalúa para la RCS de NO_x empleando NH₃ como agente reductor. Para ello, la reacción se lleva a cabo en un amplio rango de temperaturas (170-550°C), con una elevada velocidad espacial (450000 mL·h⁻¹·g_{cat}⁻¹), de acuerdo con las condiciones expuestas en el **apartado 3.4.2**. El catalizador sintetizado por intercambio, Cu-CHA-1, presenta una elevada actividad catalítica, alcanzando valores de conversión de NO por encima del 95% entre 200 y 500°C (ver **Figura 5.2.9a**). A su vez, el catalizador sintetizado por síntesis directa, Cu-CHA-2, presenta también una elevada actividad catalítica para la RCS de NO_x, con conversiones de NO cercanas al 90% en un amplio rango de temperaturas de reacción (200-500°C, ver **Figura 5.2.9b**).

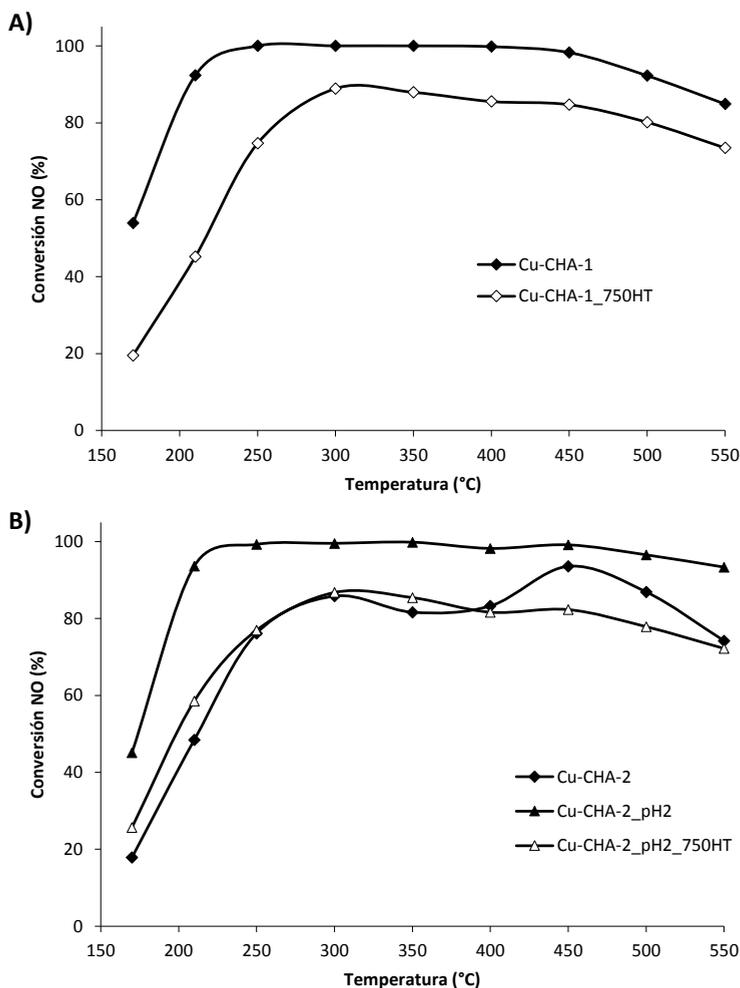


Figura 5.2.9. Actividad catalítica de los diferentes materiales Cu-CHA preparados con TEA como ADEO para la RCS-NH₃ de NOx, tanto frescos como tratados en condiciones severas.

Después de tratar hidrotermalmente la muestra Cu-CHA-1 a 750°C durante 13 horas en presencia de vapor, la cristalinidad de dicho material se mantiene intacta (ver el patrón de difracción de rayos X mostrado en la **Figura 5.2.10** de la muestra Cu-CHA-1_750HT). Además, dicha muestra envejecida en condiciones muy severas

mantiene en gran medida la actividad catalítica inicial antes del envejecimiento (ver Cu-CHA-1_750HT en la **Figura 5.2.9**). Es importante resaltar que otros catalizadores tipo Cu-CHA presentan valores de actividad similares tras ser envejecidos en condiciones análogas.³¹ Por el contrario, la muestra Cu-CHA-2 obtenida por síntesis directa, pierde su estructura cristalina tras ser envejecida con el mismo tratamiento hidrotermal (ver Cu-CHA-2_750HT en la **Figura 5.2.10**).

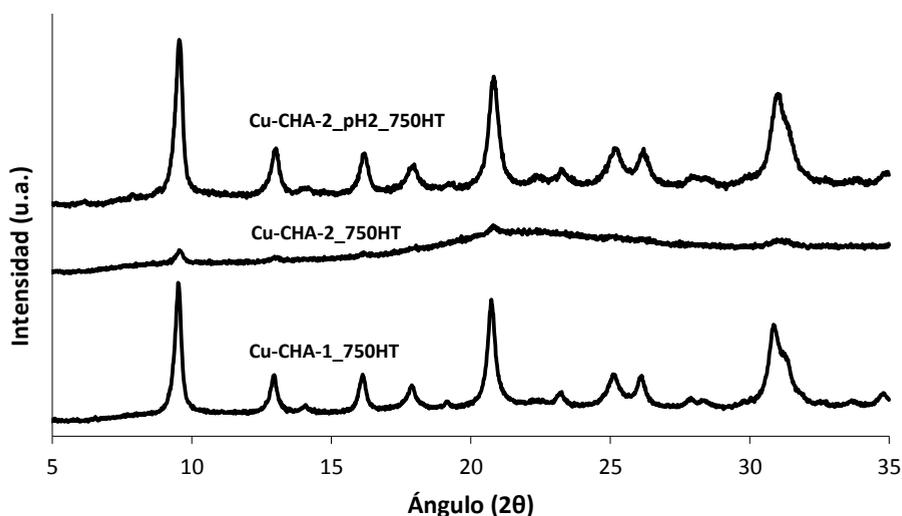


Figura 5.2.10. Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras Cu-CHA-1 y Cu-CHA-2 tras ser tratadas hidrotermalmente a 750°C durante 13 h en presencia de vapor de agua.

De acuerdo con las observaciones experimentales de varios grupos, un factor que puede influir en la actividad catalítica y estabilidad hidrotermal de las zeolitas con cobre, es la presencia de iones alcalinos Na^+ .³²⁻³⁴ Así, por ejemplo, Torre-Abreu y colaboradores, han descrito que las especies de cobre presentes en el material Cu-MOR pueden reducirse más fácilmente en la forma sódica de dicho material, que en su correspondiente forma ácida.³² De hecho, recientemente se ha

llevado a cabo un estudio sobre la influencia de diferentes cantidades de cationes Na⁺ en el material Cu-SSZ-13 en la actividad catalítica y estabilidad hidrotérmica del mismo.³⁵ Dicho trabajo describe la posibilidad de eliminar parte de los iones alcalinos de la zeolita chabacita con cobre, mediante tratamientos ácidos post-síntesis con el fin de mejorar sus propiedades catalíticas.³⁵ De acuerdo al procedimiento descrito, el material Cu-CHA-2 se lava con una disolución de ácido nítrico (pH = 2) con la finalidad de eliminar preferentemente el sodio del catalizador, y así mejorar su actividad catalítica y su estabilidad hidrotérmica en la RCS de NO_x (ver procedimiento experimental en el **apartado 3.2.3.10**). El nuevo material Cu-CHA-2_pH2 se analiza mediante EDX para verificar la eliminación preferente de iones alcalinos. Junto a la eliminación mayoritaria del sodio, también se observa una leve disminución en el contenido de cobre (ver **Tabla 5.2.2**).

La muestra Cu-CHA-2_pH2 se evalúa como catalizador en la reacción de RCS de NO_x, obteniéndose conversiones de NO cercanas al 100% en un amplio rango de temperaturas (ver **Figura 5.2.9b**), presentando una mejora considerable respecto a la actividad catalítica de la muestra original (Cu-CHA-2, ver **Figura 5.2.9b**). Además, después del tratamiento hidrotérmico, la muestra no sólo mantiene su cristalinidad intacta (ver Cu-CHA-2_pH2_750HT en la **Figura 5.2.9b**), sino también una elevada actividad catalítica, logrando conversiones de NO superiores al 80% en un amplio rango de temperaturas (ver **Figura 5.2.9b**). Las diferencias en el comportamiento catalítico podrían explicarse por el diferente contenido de iones Na⁺, ya que se ha descrito que la presencia de estos iones alcalinos podría disminuir la estabilidad de las especies activas de cobre.³⁵ Estos resultados demuestran la

importancia de controlar el contenido de cationes alcalinos en los catalizadores para la RCS de NO_x, con el fin de mejorar su actividad catalítica y su estabilidad hidrotermal.

5.2.2. Cu-SSZ-39

En la sección anterior, se ha mostrado como el aluminosilicato Cu-SSZ-13 con estructura CHA presenta una excelente actividad catalítica para la RCS de NO_x, además de una elevada estabilidad hidrotermal, la cual podría ser atribuida a la mejor estabilización de los átomos de cobre en los DA6 de la estructura CHA (ver **Figura 5.2.1**). Es lógico pensar que otras zeolitas de poro pequeño, con grandes cavidades y con dobles anillos de seis miembros en su estructura, también podrían presentar una estabilidad y un comportamiento catalítico similar a la zeolita CHA. Sin embargo, al inicio de la presente tesis doctoral, eran muy pocas las zeolitas de poro pequeño intercambiadas con cobre que se habían estudiado como catalizadores para la RCS de NO_x.^{22,24}

En este sentido, el aluminosilicato SSZ-39 (estructura AEI) posee un sistema tridireccional de poros pequeños con grandes cavidades y dobles anillos de seis, similar a la zeolita CHA, tal y como se describió en el capítulo anterior (ver **Figura 4.3.1**). Además, ambas estructuras presentan la misma densidad de red (15.1 átomos T / 1000 Å³). Dichas similitudes entre ambas estructuras, sugieren la posibilidad de emplear el aluminosilicato SSZ-39 como catalizador para la RCS de NO_x. Así, recientemente, se ha descrito esta zeolita intercambiada con cobre (Cu-SSZ-39) como un catalizador activo y con elevada estabilidad

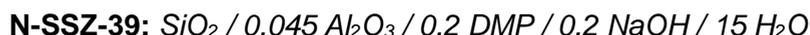
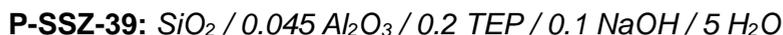
hidrotermal para la RCS de NO_x con amoníaco, presentando incluso mejor comportamiento catalítico que la Cu-CHA.³⁶ Sin embargo, a pesar de este excelente comportamiento catalítico, la preparación del catalizador Cu-SSZ-39 tiene que ser mejorada para su posible aplicación comercial. Como se comentó en el capítulo anterior, la obtención de la zeolita SSZ-39 está restringida a unas condiciones de síntesis muy limitadas, presentando la metodología original bajos rendimientos de síntesis (inferiores al 50%), tal y como demuestra la menor relación Si/Al obtenida en el sólido final comparada con la relación Si/Al introducida inicialmente.³⁶⁻³⁸ Esta limitación ha sido superada recientemente usando la zeolita FAU como única fuente de Si y Al, en combinación con cationes fosfonio o amonio cíclicos.³⁹⁻⁴⁰ De este modo, la metodología de síntesis basada en la transformación interzeolítica, ha permitido conseguir rendimientos de síntesis de la zeolita AEI superiores al 80%.³⁹⁻⁴⁰

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, en este apartado se describe la síntesis del material Cu-SSZ-39 mediante intercambio iónico post-sintético con Cu²⁺, y también se presenta por primera vez la síntesis directa del aluminosilicato Cu-SSZ-39. Para ello, se emplea el efecto cooperativo de la zeolita FAU como fuente de Si y Al, con el uso del catión *N,N*-dimetil-3,5-dimetilpiperidonio (DMP) y el complejo Cu-TEPA como agentes directores de estructura orgánicos.

5.2.2.1. Síntesis de los materiales Cu-SSZ-39

Los materiales Cu-SSZ-39 descritos en el presente apartado se preparan tanto por el método de intercambio iónico post-sintético como por síntesis directa.

En los **apartados 3.2.3.4 y 3.2.3.5**, se ha descrito la síntesis de la zeolita SSZ-39 con elevados rendimientos, mediante la combinación de la zeolita FAU como fuente de Si y Al y el uso de los cationes TEP (P-SSZ-39) o DMP (N-SSZ-39) como ADEOs. Las condiciones de síntesis óptimas de estos materiales, tal y como se vio en el capítulo anterior, son:



Mediante el método tradicional de intercambio iónico post-sintético (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.8**) es posible introducir especies Cu²⁺ en posiciones extra-red, generando los materiales que designaremos como **Cu-P-SSZ-39** y **Cu-N-SSZ-39**, para los materiales preparados usando los ADEOs fosfonio y amonio, respectivamente.

Para llevar a cabo la síntesis directa del material Cu-SSZ-39 empleando el efecto cooperativo de la zeolita FAU como único precursor de Si y Al, y el catión DMP y el complejo Cu-TEPA como ADEOs, se llevan a cabo una serie de experimentos estudiando las diferentes variables de síntesis resumidas en la **Tabla 5.2.4** (ver procedimiento experimental descrito en el **apartado 3.2.3.9**).

Tabla 5.2.4. *Diseño de experimentos para la síntesis directa del material Cu-SSZ-39.*

Variables	Valores
Cu-TEPA / Si	0.025-0.05
NaOH / Si	0.1-0.2
DMP / Si	0.2-0.4
H ₂ O / Si	5-15
Fuente de Si y Al	FAU (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =21)
Temperatura	135 °C
Tiempo	7 días

En la **Figura 5.2.11** se muestra el diagrama de fases obtenido para cada uno de los 16 experimentos llevados a cabo. Nuevamente, al igual que en el caso del material Cu-CHA, la cantidad de agente movilizante es clave en la síntesis del material Cu-SSZ-39, obteniéndose dicho material únicamente para relaciones OH/Si elevadas (≥ 0.5). De los distintos materiales cristalinos obtenidos con estructura SSZ-39, se selecciona el material **Cu-SZZ-39_s.d**, ya que presenta mayores rendimientos de síntesis (~90%) y además, un contenido de Cu comparable al obtenido mediante el método de intercambio post-sintético.

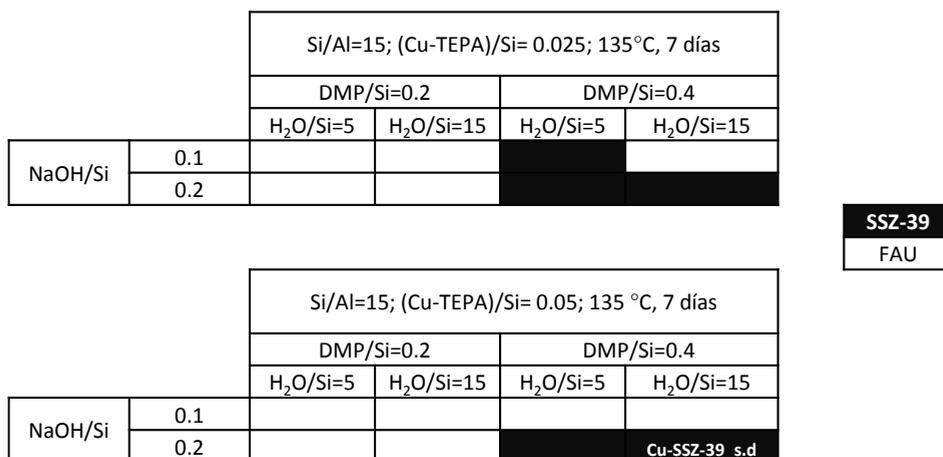


Figura 5.2.11. Diagrama de fases para la obtención del catalizador Cu-SSZ-39 por síntesis directa empleando DMP y Cu-TEPA como co-ADEOs.

5.2.2.2. Propiedades físico-químicas de los materiales Cu-SSZ-39 sintetizados

En la **Figura 5.2.12** se muestran los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos mediante intercambio iónico post-sintético y síntesis directa. Todos ellos presentan como única fase cristalina la estructura AEI, indicando la ausencia de otras fases cristalinas.

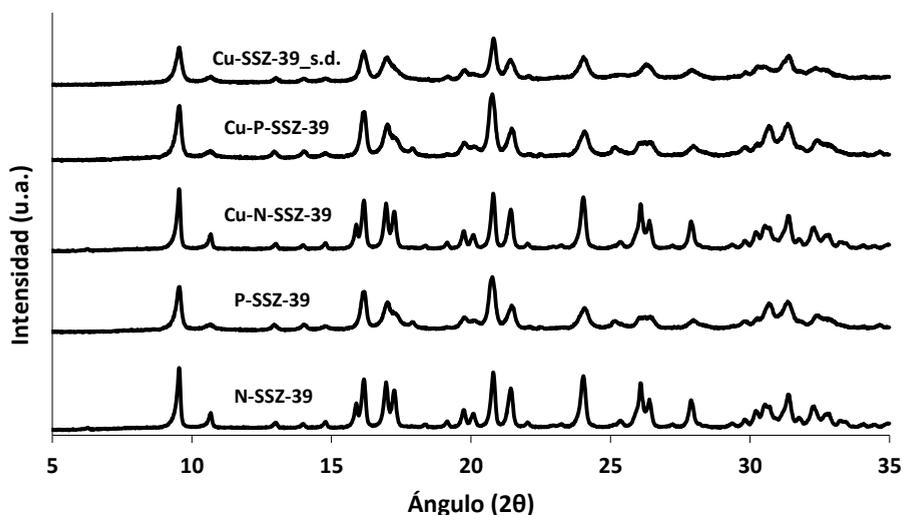


Figura 5.2.12. Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras Cu-SSZ-39 obtenidas por intercambio iónico y síntesis directa.

Los análisis químicos de las muestras Cu-SSZ-39 revelan relaciones de Si/Al y contenidos de Cu similares en todas ellas (ver **Tabla 5.2.5**). Las muestras Cu-N-SSZ-39 y Cu-P-SSZ-39, sintetizadas ambas por intercambio iónico, no contienen cationes sodio, mientras que la muestra obtenida por síntesis directa presenta ~1.1% peso de sodio [$\text{Na}/(\text{Si}+\text{Al}) = 0.03$, ver Cu-SSZ-39_s.d. en **Tabla 5.2.5**].

Tabla 5.2.5. Análisis químico de los materiales Cu-CHA y la zeolita FAU de partida.

Muestra	Si/Al	Na/(Si+Al)	Cu/Al	% peso Cu
CBV-720	10.5	0.00	-	-
N-SSZ-39	8.2	0.04	-	-
P-SSZ-39	8.4	0.02	0.2	-
Cu-N-SSZ-39	8.1	0.00	0.3	4.7
Cu-P-SSZ-39	8.5	0.00	0.4	4.6
Cu-SSZ-39_s.d.	9.9	0.03	0.3	3.3

Mediante RMN de sólidos de ^{27}Al , se observa la presencia preferente de una banda centrada a ~ 55 ppm para todas las muestras de Cu-SSZ-39 (ver **Figura 5.2.13**), lo que indica que los átomos de aluminio se encuentran mayoritariamente ocupando posiciones de red en coordinación tetraédrica. No obstante, se puede observar que la muestra Cu-P-SSZ-39 también presenta otras bandas asociadas a la presencia de aluminio distorsionado en red (~ 45 - 20 ppm) y aluminio extra-red en coordinación octaédrica (~ -5 ppm).

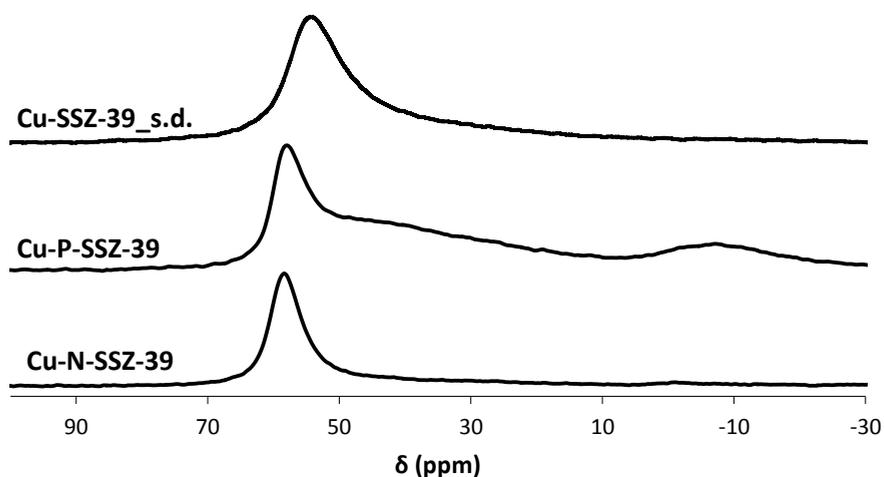


Figura 5.2.13. RMN de sólidos de ^{27}Al de las muestras Cu-SSZ-39.

Para determinar si el Cu-complejo (Cu-TEPA) permanece intacto en el interior de los cristales de la muestra preparada por el método de síntesis directa, el material Cu-SSZ-39_s.d. sin calcinar se estudia mediante espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis). Como se representa en la **Figura 5.2.14**, el material presenta 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. Esto

hace posible la generación de especies catiónicas Cu²⁺ en el interior de las cavidades de la zeolita SSZ-39 tras el proceso de calcinación.

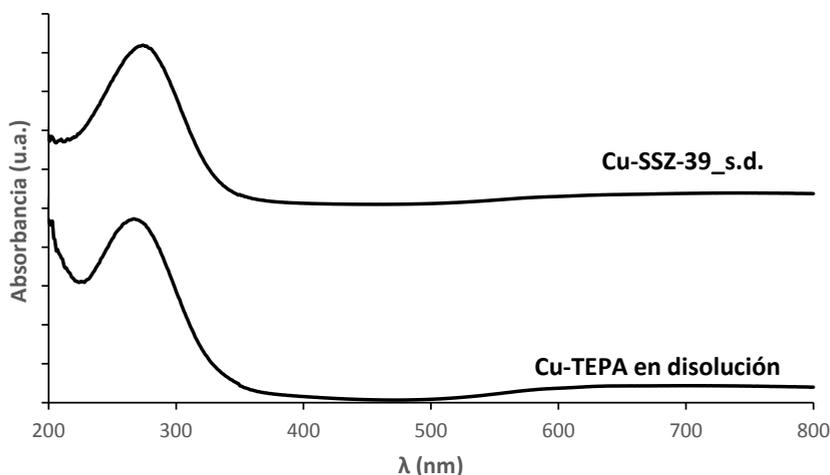


Figura 5.2.14. Espectros UV-Vis del complejo Cu-TEPA en disolución y de la muestra Cu-SSZ-39_s.d. previa al proceso de calcinación.

La morfología y tamaño de los cristales de los materiales SSZ-39 con cobre se determina mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), mostrando la presencia de cristales homogéneos en las tres muestras, pero con diferentes tamaños. Así, la muestra Cu-N-SSZ-39 muestra el mayor tamaño de cristal (0.1-0.2 μm), mientras que las muestras Cu-P-SSZ-39 y Cu-SSZ-39_s.d. se componen de cristales nanométricos (~ 50 nm), como se observa en la **Figura 5.2.15.**

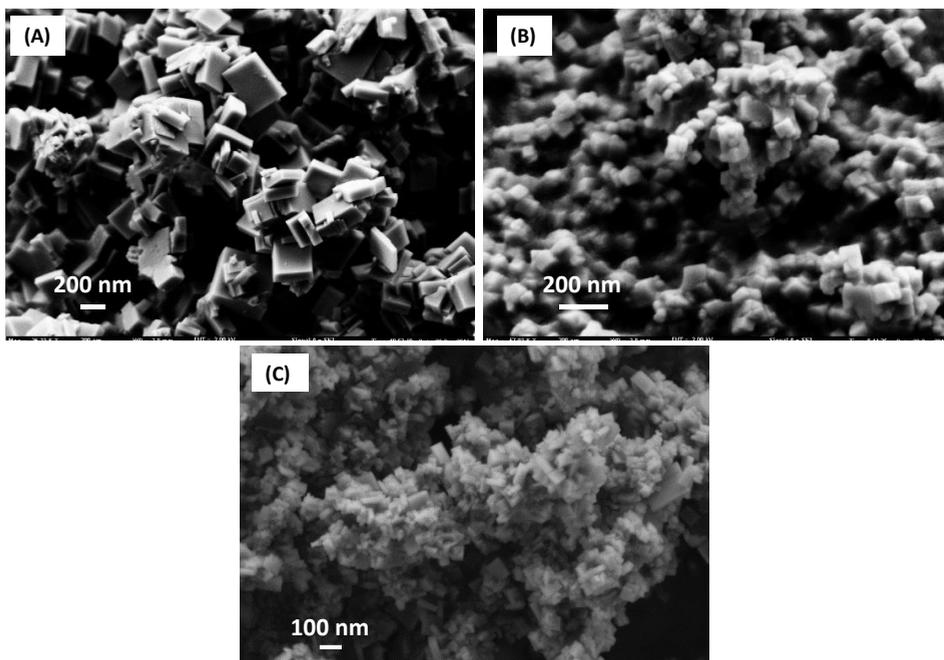


Figura 5.2.15. Imágenes FE-SEM de las muestras: Cu-N-SSZ-39 (A), Cu-P-SSZ-39 (B) y Cu-SSZ-39_s.d.(C).

Las isothermas de adsorción de N₂ de los materiales Cu-N-SSZ-39, Cu-P-SSZ-39 y Cu-SSZ-39_s.d. calcinadas a 550 °C, muestran la naturaleza microporosa de estos materiales, que presentando unas isothermas de adsorción tipo I, tal y como se observa en la **Figura 5.2.16**.

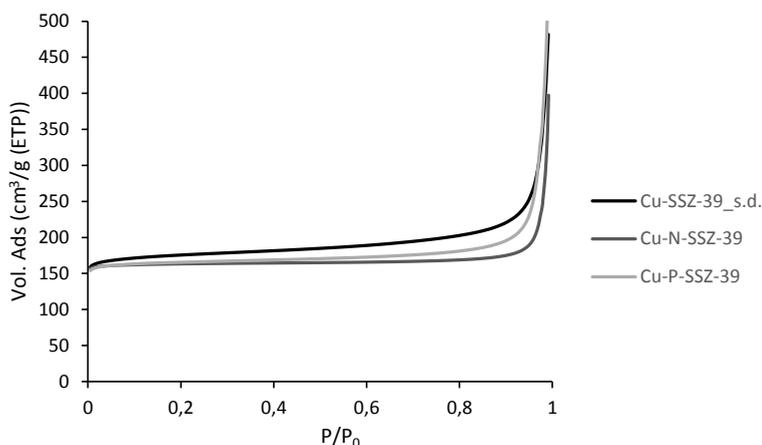


Figura 5.2.16. Isotermas de adsorción de las muestras Cu-SSZ-39_s.d., Cu-N-SSZ-39 y Cu-P-SSZ-39 calcinadas a 550°C en aire.

El área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller) y el área de microporo calculadas para los materiales Cu-N-SSZ-39, Cu-P-SSZ-39 y Cu-SSZ-39_s.d. se recogen en la **Tabla 5.2.6**. Las tres muestras poseen un área BET y un volumen de microporo similares, pero el material Cu-N-SSZ-39 presenta un área superficial menor, dado su mayor tamaño de cristal (ver **Figura 5.2.16**).

Tabla 5.2.6. Propiedades texturales de las muestras Cu-SSZ-39 tras ser calcinadas.

Muestra	Área BET (m ² /g)	Área de microporo (m ² /g)	Área superficial externa (m ² /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)
Cu-N-SSZ-39	516	505	11	0.24
Cu-P-SSZ-39	526	490	35	0.24
Cu-SSZ-39_s.d.	562	495	67	0.24

Las muestras se caracterizan también mediante reducción con H₂ a temperatura programada (TPR-H₂). Esta técnica permite estudiar las posibles especies de cobre presentes en los materiales sintetizados.

De acuerdo con la bibliografía, las señales observadas para los picos de consumo de H₂ a temperaturas comprendidas entre 200 y 500°C se asocian a diferentes especies de cobre en los catalizadores. De hecho, se ha descrito que las señales asociadas a la reducción del Cu²⁺, CuO y Cu⁺, tienen lugar entre 250-300°C, 350-370°C y 400-450°C, respectivamente.^{34,41-43} Como se observa en la **Figura 5.2.17**, los catalizadores Cu-N-SSZ-39 y Cu-SSZ-39_s.d. presentan dos bandas por debajo de 320°C, que podrían asignarse a la presencia de especies de Cu²⁺ en entornos cristalográficos diferentes en el interior de las cavidades AEI. Por el contrario, el material Cu-P-SSZ-39 presenta, además de bandas similares a temperaturas inferiores a 320°C, una banda ancha entre 320 y 500°C, que indica la presencia de otras especies de cobre, probablemente formadas por una combinación de CuO y Cu⁺ (ver **Figura 5.2.17**).

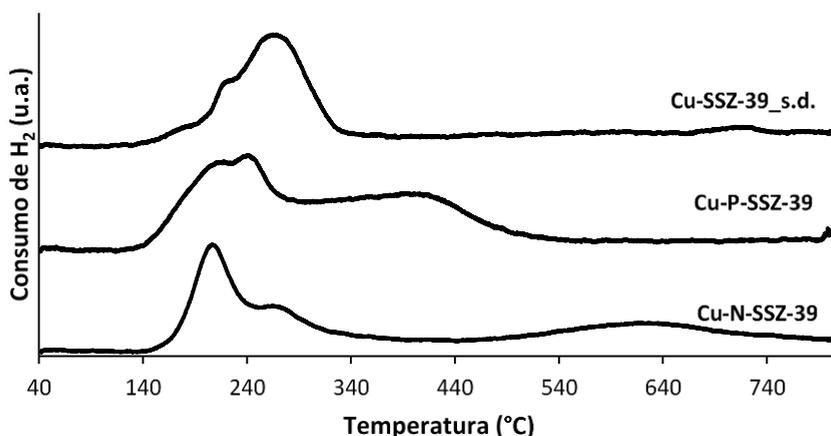


Figura 5.2.17. Perfil de TPR-H₂ para los catalizadores Cu-SSZ-39_s.d., Cu-N-SSZ-39 y Cu-P-SSZ-39 calcinados.

La diferente distribución de especies de Cu en el catalizador Cu-P-SSZ-39, se podría explicar por la diferente coordinación del aluminio en dicho material. De hecho, si se observa el espectro de RMN de sólidos de ^{27}Al (ver **Figura 5.2.13**), el material Cu-P-SSZ-39 presenta un menor contenido de especies de aluminio en coordinación tetraédrica que el resto de catalizadores, por lo que cabría esperar una menor estabilización de las especies de Cu^{2+} en posiciones extra-red en el mismo.

5.2.2.3. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales Cu-SSZ-39 sintetizados en el proceso NH_3 -RCS de NOx

La actividad catalítica de los materiales SSZ-39 con cobre obtenidos, tanto por intercambio iónico post-sintético como por síntesis directa, se ha evaluado para la RCS de NOx empleando NH_3 como agente reductor (ver condiciones de reacción en el **apartado 3.4.1**). Como se observa en la **Figura 5.2.18**, tanto el catalizador Cu-N-SSZ-39 como el Cu-SSZ-39_s.d, presentan mayores conversiones de NO (superiores al 90% a temperaturas comprendidas entre los 250-500°C) que el catalizador Cu-P-SSZ-39, que sólo alcanza valores de conversión de NO cercanos al 90% a temperaturas de reacción comprendidas entre los 350-400°C. La mayor heterogeneidad en la distribución del metal en el catalizador Cu-P-SSZ-39, observada por TPR- H_2 (ver **Figura 5.2.17**), explicaría su peor comportamiento catalítico para la RCS de NOx en comparación con los catalizadores Cu-N-SSZ-39 y Cu-SSZ-39_s.d.

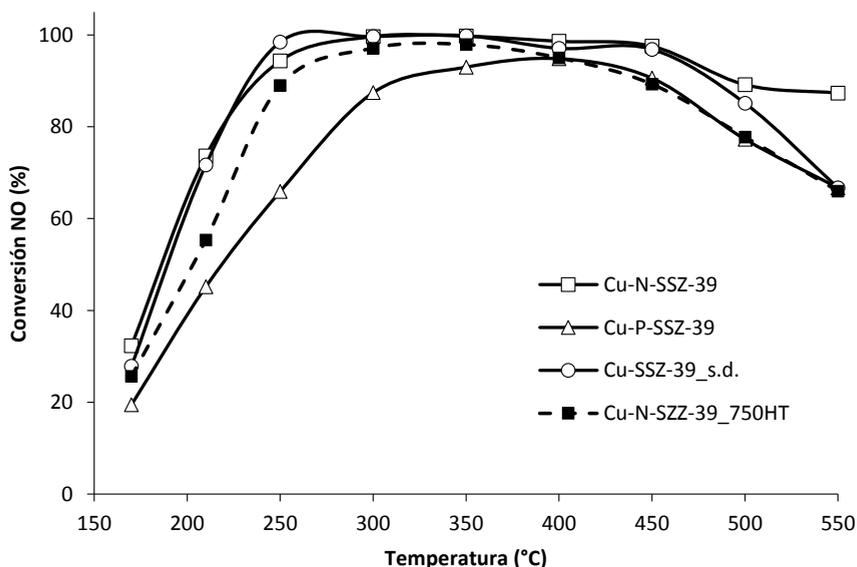


Figura 5.2.18. Actividad catalítica de los diferentes catalizadores Cu-SSZ-39 en la RCS de NOx con NH₃.

Con el fin de evaluar la estabilidad hidrotérmal de dichos catalizadores, los tres materiales se someten a tratamiento hidrotérmal en presencia de vapor de agua a 750°C durante 13 h. Como se observa en los patrones de difracción de rayos X de las muestras tratadas, la estructura cristalina de los materiales Cu-P-SSZ-39 y Cu-SSZ-39_s.d., colapsa tras dicho tratamiento, mientras que el catalizador Cu-N-SSZ-39 mantiene su cristalinidad inicial (ver **Figura 5.2.19**). En el caso del material Cu-SSZ-39_s.d., la falta de estabilidad podría ser atribuida a su alto contenido en sodio (ver **Tabla 5.2.5**). Para mejorar su estabilidad hidrotérmal, se podrían realizar lavados ácidos, con el fin de eliminar selectivamente los cationes alcalinos, como ya se ha descrito en el apartado anterior para la chabacita con cobre preparada por síntesis directa. Por su parte, la falta de estabilidad del material Cu-P-SSZ-39, podría deberse a la distinta coordinación de las especies de aluminio

(ver RMN de ^{27}Al en la **Figura 5.2.13**), que junto a su naturaleza nanocrystalina puede favorecer el colapso de la estructura cristalina en condiciones severas.

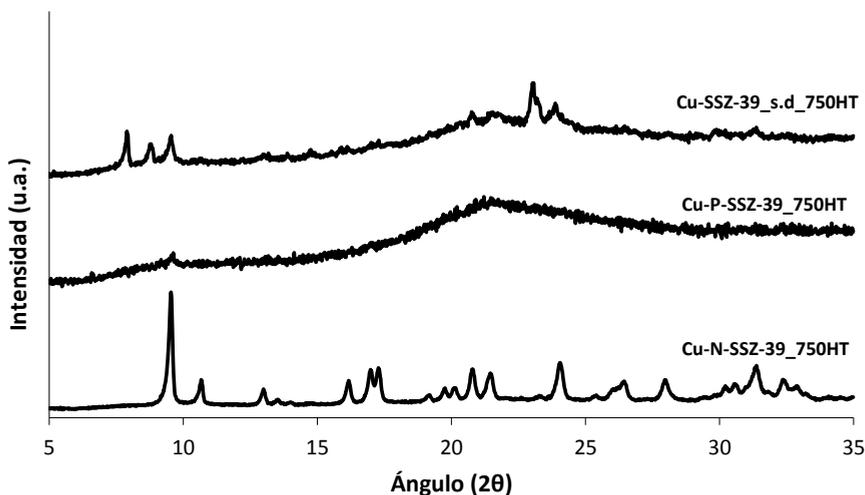


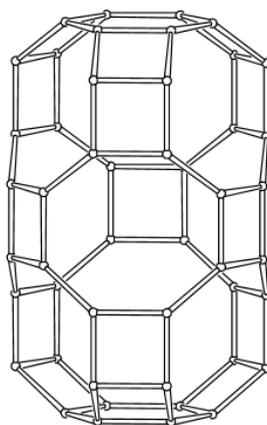
Figura 5.2.19. Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras Cu-N-SSZ-39, Cu-P-SSZ-39 y Cu-SSZ-39_s.d. tras ser tratadas hidrotérmicamente a 750°C durante 13 h en presencia de vapor.

De manera muy interesante, cuando se evalúa la actividad catalítica del material Cu-N-SSZ-39_750HT, el único que mantiene intacta su estructura después del tratamiento hidrotérmal severo, se obtienen conversiones de NO superiores al 90% para temperaturas comprendidas entre los 250 y 450 °C (ver **Figura 5.2.18**). Estos resultados confirman el excelente comportamiento del catalizador Cu-N-SSZ-39 para la RCS de NOx, mostrando no sólo mayor actividad y estabilidad que otros catalizadores basados en la estructura AEI sintetizada por otras metodologías, sino también comparado con otros catalizadores basados en la estructura cristalina CHA (ver **Figura 5.2.9**).

5.2.3. Otras zeolitas de poro pequeño con Cu para la RCS de NOx

El uso de zeolitas de poro pequeño con grandes cavidades ha despertado notable interés en el ámbito de la catálisis en los últimos años.²⁴ La combinación del sistema de poros pequeños (3-3.5 Å) con la presencia de grandes cavidades proporciona estructuras únicas que favorecen la difusión de pequeñas moléculas, junto a la estabilización de sitios activos metálicos.⁴⁴⁻⁴⁵ De entre todas las estructuras zeolíticas de poro pequeño y grandes cavidades descritas hasta ahora, destacan las zeolitas CHA^{26,43,46} y AEI.^{36,40} De hecho, a lo largo de la presente tesis doctoral, se han descrito distintas metodologías de síntesis para estas dos estructuras cristalinas con cavidades de unos 8.4 Å, y su posterior uso tanto en el proceso MTO como en la RCS de NOx.

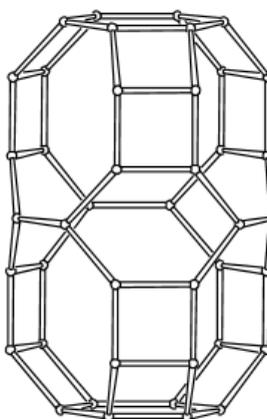
Además de dichas estructuras, existen otras zeolitas de poro pequeño con grandes cavidades que podrían ser también catalizadores eficientes para la RCS de NOx. Así, la zeolita SSZ-16 intercambiada con cobre, que presenta la estructura AFX y cavidades más grandes (8.3x13.0 Å, ver **Figura 5.2.20**) que las estructuras CHA y AEI, también se ha propuesto en la bibliografía como catalizador para la RCS de NOx.²² Sin embargo, a pesar de los prometedores resultados preliminares obtenidos con la zeolita Cu-SSZ-16 para la RCS de NOx, no se han descrito más trabajos en la bibliografía utilizando dicho material.⁴⁷ Una explicación de ello podría ser que la zeolita SSZ-16 sólo se puede sintetizar con relaciones Si/Al muy limitadas, entre 5 y 6, y con tamaños de cristal relativamente grandes (~ 2-3 µm).²³



AFX
(8.3x13.0 Å)

Figura 5.2.20. Cavidad AFX presente en la estructura de la zeolita SSZ-16.

Además de la estructura AFX, otra zeolita que presenta una topología reticular similar es la erionita (ERI), con un sistema de poros pequeños conectados por cavidades muy grandes ($\sim 6.3 \times 13.0$ Å, ver **Figura 5.2.21**).⁴⁸



ERI
(6.3x13.0 Å)

Figura 5.2.21. Cavidad ERI presente en la estructura de la zeolita erionita.

Sin embargo, la síntesis de esta estructura con un elevado contenido de silicio resulta complicada, ya que tiende a cristalizar como un intercrecimiento de erionita y ofretita (OFF), que es una zeolita de poro grande.⁴⁹ Por ejemplo, el intercrecimiento de ERI y OFF con una relación Si/Al ~ 6 , material conocido como zeolita ZSM-34, se ha intercambiado recientemente con cobre para su uso como catalizador en la RCS de NOx.⁵⁰

También recientemente, se ha optimizado la síntesis de las zeolitas AFX y ERI mediante métodos post-sintéticos y directos, respectivamente.⁵¹⁻⁵² Por un lado, para el material AFX se consigue reducir su tamaño de cristal desde 3 μm hasta ~ 100 nm, mediante un método post-sintético de molienda y posterior recristalización.⁵² Mientras que por otro lado, la erionita se ha conseguido sintetizar como fase pura usando diversos dicaciones alquilamonio como ADEOs, logrando relaciones Si/Al ~ 5 y tamaños de cristal variables desde los 400 nm a 2 μm .⁵¹ A pesar de los avances realizados en la síntesis de ambas estructuras (AFX y ERI) en los últimos años, todavía se pueden mejorar las propiedades físico-químicas de estos materiales. Además, cabe destacar que estos materiales no se han estudiado profundamente como catalizadores para la reacción RCS de NOx.

Así pues, con el fin de mejorar y controlar las propiedades físico-químicas de estos materiales, sería importante seleccionar moléculas orgánicas más adecuadas como ADEOs,⁵³⁻⁵⁴ ya que dependiendo de sus propiedades, tales como su forma, tamaño y número de cargas, se determinarán las características de las zeolitas cristalizadas.⁵³⁻⁵⁴ Por ejemplo, se puede decir que la selectividad de un ADEO hacia una zeolita específica aumenta cuanto más grande y rígida es la molécula

orgánica.⁵³ Mientras que el uso de ADEOs flexibles suele favorecer la cristalización de diversas zeolitas dependiendo de las condiciones de síntesis empleadas, ya que suelen presentar una baja selectividad hacia una sola zeolita en particular.⁵⁵ Si se analizan los ADEOs descritos en la bibliografía para la síntesis de las estructuras AFX y ERI, se puede observar que en ambos casos se han utilizado grandes moléculas dicatiónicas con cadenas alquílicas flexibles conectando los dos cationes alquilamonio (ver **Figura 5.2.22**).⁵¹⁻⁵²

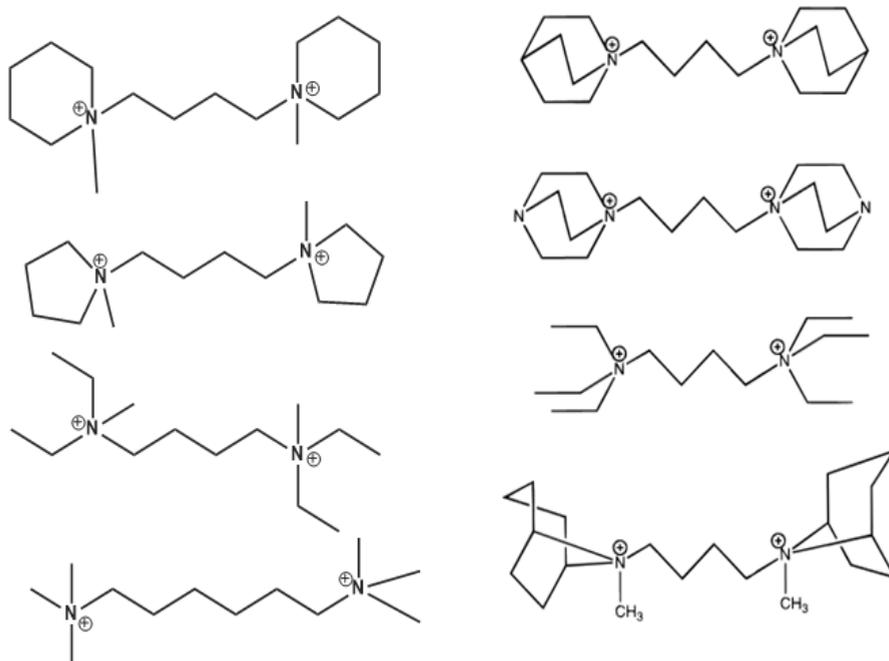


Figura 5.2.22. ADEOs dicatiónicos empleados en la bibliografía para la síntesis de las estructuras ERI (izquierda) y AFX (derecha).

Por tanto, parece lógico pensar que si se diseñaran moléculas orgánicas más rígidas y específicas hacia las cavidades grandes presentes en las estructuras AFX y ERI, se podrían mejorar las propiedades físico-químicas de dichas estructuras, tales como

incrementar el rango de relaciones Si/Al en las que pueden ser sintetizadas o reducir su tamaño de cristal.

De entre todas las moléculas orgánicas rígidas y voluminosas descritas en la bibliografía como ADEOs eficientes en la síntesis de zeolitas, las moléculas policíclicas preparadas mediante reacciones de cicloadición, como por ejemplo la reacción de Diels-Alder, han permitido la síntesis de muchas estructuras zeolíticas nuevas.⁵⁶ En general, la mayoría de estos ADEOs se han diseñado para la síntesis de zeolitas de poro grande.⁵⁷⁻⁵⁹ De hecho, el uso de algunas de estas moléculas ha sido sistemáticamente estudiado para lograr la síntesis de zeolitas de poro grande con relaciones Si/Al mayores de 15.⁵⁷ Sin embargo, en el caso de los catalizadores más activos y estables para la RCS de NOx, se puede observar que se trata de zeolitas de poro pequeño y grandes cavidades con relaciones Si/Al relativamente bajas (entre 6 y 10).²⁴ Así, el uso de algunos de estos ADEOs voluminosos y rígidos, como los que se muestran en la **Figura 5.2.23**, podrían dirigir la formación de zeolitas de poro pequeño con grandes cavidades en condiciones de síntesis más adecuadas para obtener dichos materiales, como por ejemplo utilizando relaciones Si/Al menores (entre 6 y 10).

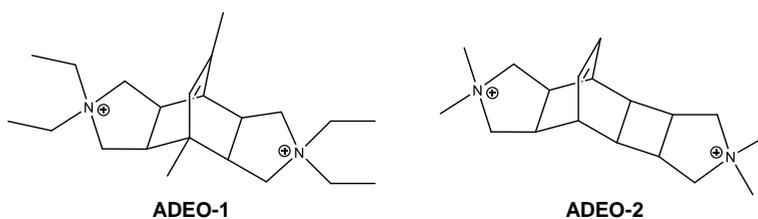


Figura 5.2.23. ADEOs escogidos para la síntesis de nuevas zeolitas de poro pequeño y grandes cavidades.

Debido a la experiencia adquirida durante el desarrollo de esta tesis doctoral, hemos visto que las fuentes de Si y Al empleadas en la síntesis de las zeolitas puede influir los procesos de nucleación y cristalización que tienen lugar durante la formación del sólido.⁶⁰ Así, en los últimos años, la zeolita FAU se ha empleado como fuente de Si y Al para la síntesis de distintas zeolitas.^{39-40,61-63} Los diferentes mecanismos de disolución-precipitación de las fuentes precristalizadas, pueden afectar al proceso de cristalización, como se ha mostrado en capítulos anteriores para la síntesis de los materiales CHA y AEI. Además, el uso de zeolitas como precursores de Si y Al, puede incrementar la velocidad de nucleación, favoreciendo la obtención de algunas zeolitas en su forma nanocristalina.⁶⁴⁻⁶⁷

Por tanto, en este apartado se propone el uso de moléculas orgánicas de diferente tamaño y forma como ADEOs, tales como las mostradas en la **Figura 5.2.23**, con el fin de lograr la síntesis de nuevas estructuras de poro pequeño con grandes cavidades, y que podrían ser catalíticamente activas y estables para la RCS de NOx. En este sentido, se estudia un amplio rango de condiciones, que incluyen el uso de diferentes fuentes de Si y Al y cationes alcalinos. Los materiales obtenidos se evaluarán como catalizadores para la RCS de NOx. Por otra parte, también se estudiará el efecto cooperativo de dichos ADEOs voluminosos con el complejo Cu-TEPA para la síntesis directa de estructuras de poro pequeño con especies de cobre en posición extra-red, cuya actividad catalítica para la RCS de NOx también será evaluada.

5.2.3.1. Síntesis de las estructuras zeolíticas AFX y ERI

Se estudia el efecto de los ADEOs representados en la **Figura 5.2.23** en la preparación de nuevas zeolitas de poro pequeño y grandes cavidades, utilizando las condiciones de síntesis que se resumen en la **Tabla 5.2.7** (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.6**).

Tabla 5.2.7. Variables de síntesis estudiadas para cada ADEO.

Variables		Valores
Si / Al		6, 10, 15
ADEO / Si		0.2-0.4
MOH / Si (M = Na, K)		0-0.2
H ₂ O / Si		5-15
Temperatura		135-175°C
Fuentes de Si	Ludox, Aerosil, CBV-712, CBV-720, CBV-760	
Fuentes de Al	Al(OH) ₃	

Con un total de 72 experimentos, el estudio se lleva a cabo en un amplio rango de condiciones de síntesis (ver **Tabla 5.2.7**), incluyendo el uso de diferentes fuentes de Si y Al, diferentes cationes alcalinos (Na⁺ y K⁺), diferentes temperaturas de cristalización y distintas relaciones de Si/Al, ADEO/Si, M/Si (donde, M = Na⁺ o K⁺) y H₂O/Si.

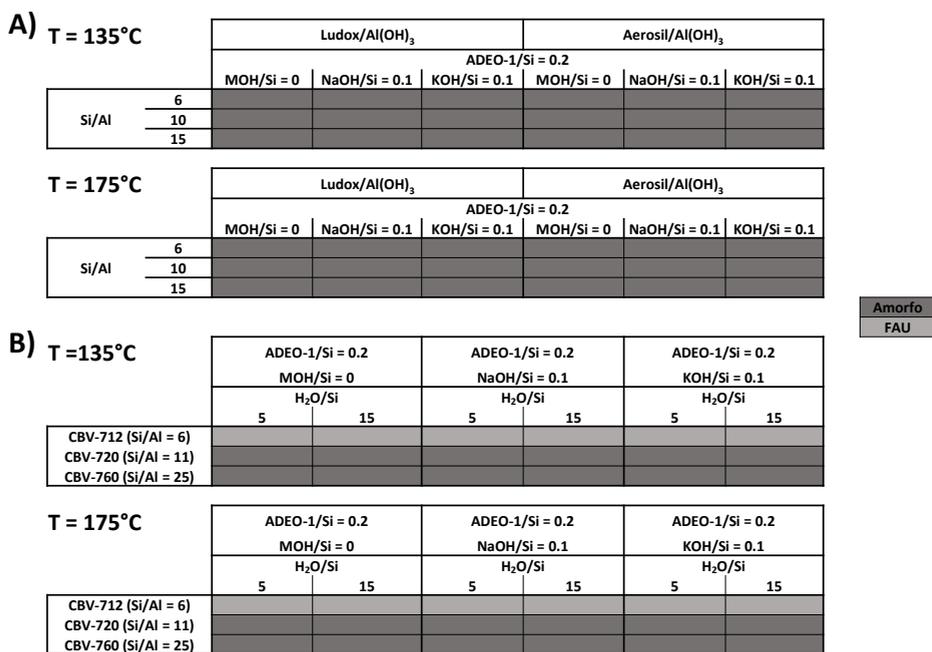


Figura 5.2.24. Diagramas de fases obtenidos usando la molécula ADEO-1: A) empleando Ludox/Aerosil y Al(OH)₃ como fuentes de Si y Al, respectivamente; B) empleando zeolitas comerciales tipo FAU como fuentes de Si y Al.

En la **Figura 5.2.24** se muestran los resultados obtenidos en los experimentos llevados a cabo utilizando la molécula ADEO-1. Como se observa en la figura, esta molécula no permite obtener ninguna estructura cristalina, ni siquiera cuando se usan las zeolitas tipo FAU como precursores de Si y Al (ver **Figura 5.2.24b**). A pesar que no hay una explicación definitiva, se podría intuir que la incapacidad de esta molécula para actuar como plantilla en las condiciones estudiadas, podría deberse a la presencia de los grupos metilo en posiciones axiales, que evitarían la estabilización de las cavidades deseadas en las zeolitas de poro pequeño.

Por otro lado, la molécula ADEO-2 se estudia en las mismas condiciones que el ADEO-1 (ver **Tabla 5.2.7**). Cabe destacar que la molécula ADEO-2 posee una longitud similar a la molécula ADEO-1, pero no presenta los grupos alquilo en posiciones axiales (ver ADEO-2 en **Figura 5.2.23**). En la **Figura 5.2.25** se recoge el diagrama de fases obtenido usando la molécula ADEO-2.

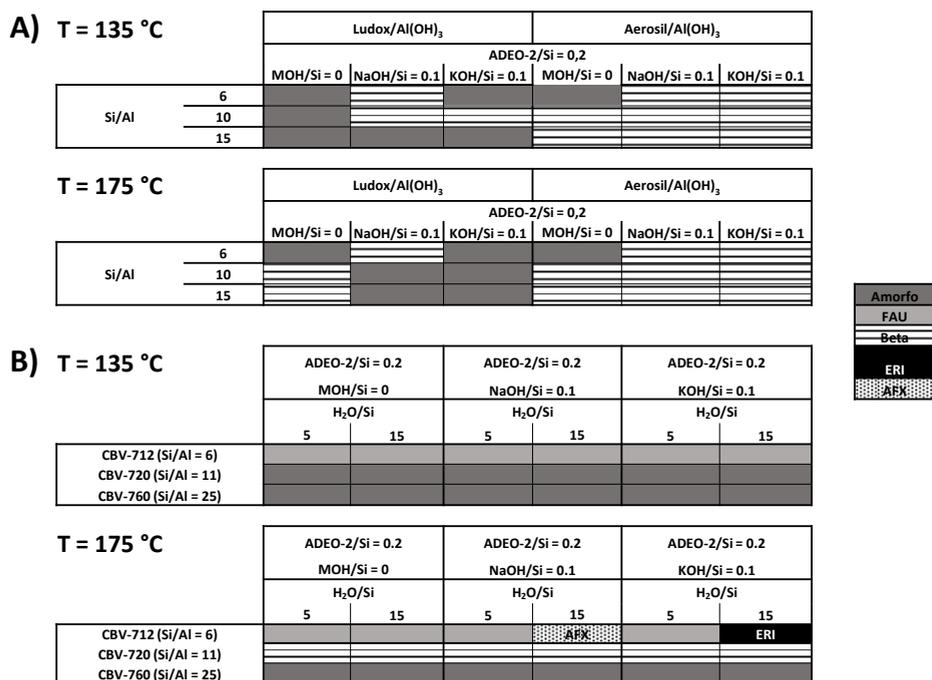


Figura 5.2.25. Diagramas de fases obtenidos usando la molécula ADEO-2: A) empleando Ludox/Aerosil y Al(OH)₃ como fuentes de Si y Al, respectivamente; B) empleando zeolitas comerciales tipo FAU como fuentes de Si y Al.

En este caso, el uso de Ludox o Aerosil como fuentes de Si en diferentes condiciones de síntesis, permite principalmente la cristalización de la zeolita Beta, la cual presenta un sistema tridireccional de poros grandes. Este hecho no es de extrañar, ya que

esta molécula es capaz de dirigir de manera muy selectiva la formación de zeolitas de poro grande, como el poliformo C de la zeolita Beta (BEC), cuando se utilizan fuentes de Si y Al amorfas y altas relaciones Si/Al.⁶⁸ Sin embargo, la combinación de la zeolita comercial CBV-712 (estructura FAU con una relación Si/Al ~6) junto al ADEO-2, permite la cristalización de dos zeolitas diferentes de poro pequeño con grandes cavidades, erionita (ERI) y SSZ-16 (AFX), dependiendo de la presencia de cationes potasio o sodio en el medio de síntesis, respectivamente (ver **Figura 5.2.25**). Es importante señalar que tanto la estructura ERI como la AFX presentan dobles anillos de seis (DA6) como unidades secundarias de construcción, unidades que también se encuentran en la FAU de partida.

La posibilidad de preparar estas dos zeolitas de poro pequeño con grandes cavidades, permitiría la introducción de especies de cobre extra-red en ambas estructuras con el objetivo de evaluar su actividad catalítica en el proceso de RCS de NO_x.

5.2.3.2. Propiedades físico-químicas de los materiales ERI y AFX

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales ERI y AFX muestran la cristalización de ambas estructuras en ausencia de otras fases cristalinas (ver **Figura 5.2.26**).

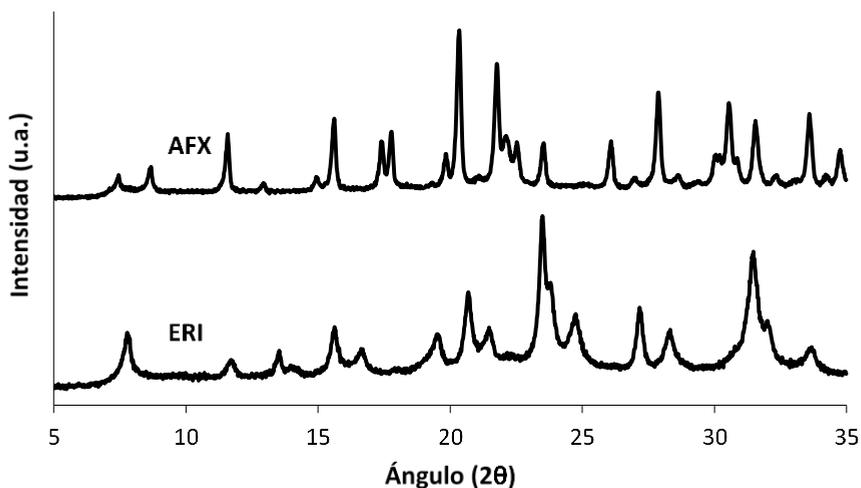


Figura 5.2.26. Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras ERI y AFX.

Como ya se ha comentado anteriormente, ambas estructuras poseen cavidades muy grandes ($\sim 13.0 \text{ \AA}$, ver Figuras 5.2.20 y 5.2.21). Esto sugiere que la molécula rígida y voluminosa ADEO-2, con un tamaño de $11.9 \times 4.9 \text{ \AA}$, se ajustaría perfectamente en las cavidades de estas estructuras. El análisis elemental de las muestras ERI y AFX antes de ser calcinadas, permite cuantificar la cantidad de moléculas de ADEO-2 ocluidas en estos materiales.

Tabla 5.2.8. Análisis elemental de los materiales ERI y AFX.

Muestra	% peso N	% peso C	C/N	ADEO-2/Super-cavidad
ERI	2.02	15.32	8.8	1.0
AFX	1.84	14.51	9.2	1.1

Como puede observarse en la Tabla 5.2.8, ambos materiales muestran un contenido similar de moléculas orgánicas. Además, la relación molar C/N es próxima a 9, coincidiendo con la relación C/N teórica de la molécula ADEO-2, indicando que dichas moléculas

ocuidas en el interior de las estructuras zeolíticas se mantienen estables tras el proceso de síntesis. Por otra parte, con los datos que proporciona el análisis elemental, y teniendo en cuenta la información cristalográfica de estos materiales, se puede determinar la relación ADEO-2/cavidad en cada muestra. De esta forma, sabiendo que cada celda unidad de la estructura ERI posee dos súper-cavidades, y está compuesta por 36 átomos T, se puede concluir que hay una molécula de ADEO-2 en cada una de las súper-cavidades presentes en la zeolita ERI. Del mismo modo, la celda unidad de la estructura AFX posee dos súper-cavidades (y dos cavidades de menor tamaño) y 48 átomos T, según lo cual también se puede concluir que ~1 molécula de ADEO-2 está presente en cada súper-cavidad. Estos resultados permiten confirmar que la molécula ADEO-2 estabiliza cada una de las supercavidades presentes en estas zeolitas, demostrando su excelente efecto director hacia las estructuras ERI y AFX.

En la **Tabla 5.2.9** se muestra la composición química de los materiales ERI y AFX, que presentan una relación Si/Al de 5.2 y 5.3, respectivamente. Estas relaciones son muy similares a la relación Si/Al de la zeolita FAU de partida (~ 6), demostrando la incorporación de prácticamente todos los átomos de Si y Al presentes en el medio de síntesis y, por tanto, justificando los buenos rendimientos obtenidos para ambos materiales (~90%).

En este punto, los materiales se calcinan en aire a 580°C durante 4 h, y posteriormente, se introducen especies de cobre en posición extra-red en ambos materiales por intercambio catiónico (ver condiciones en el **apartado 3.2.3.8**), generando los catalizadores Cu-

ERI-1 y Cu-AFX-1. La cantidad de cobre introducida en los sólidos finales tras el intercambio es ~2-3% en peso (ver Cu-ERI-1 y Cu AFX-1 en **Tabla 5.2.9**), valores considerados como óptimos en los catalizadores más eficientes para la RCS de NO_x.^{22,36,43,46} Además, tras el intercambio iónico con Cu²⁺, se observa una disminución del contenido de cationes K⁺ y Na⁺ en los materiales ERI y AFX, respectivamente.

Tabla 5.2.9. Análisis químico de los materiales ERI y AFX.

Muestra	Si/Al	Na/Al	K/Al	% peso Cu
ERI	5.2	-	0.55	-
AFX	5.3	0.35	-	-
Cu-ERI-1	5.1	-	0.41	2.2
Cu-AFX-1	5.3	0.19	-	3.1

Los materiales ERI y AFX también se caracterizan mediante RMN de sólidos de ²⁷Al para evaluar la coordinación de los átomos de Al. El espectro de ambos materiales sin calcinar presenta una única señal centrada aproximadamente a 55 ppm (ver **Figura 5.2.27**), la cual se asigna a átomos de Al en coordinación tetraédrica, indicando la incorporación de la mayor parte de aluminio en la red cristalina de las estructuras ERI y AFX.

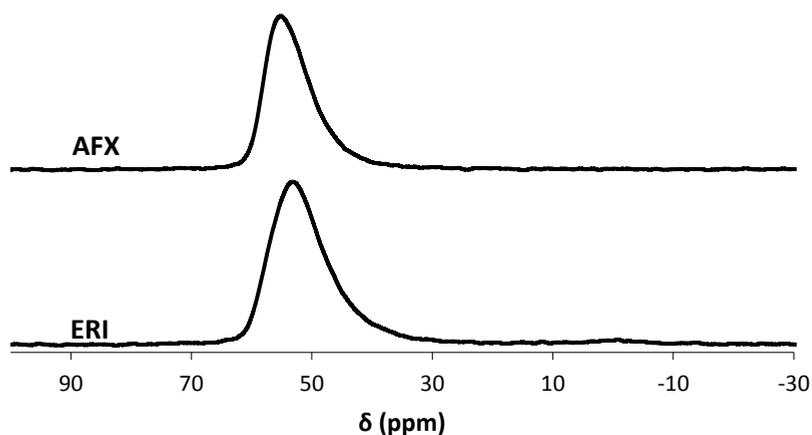


Figura 5.2.27. RMN de sólidos de ^{27}Al de las muestras ERI y AFX.

Mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) se analiza el tamaño de los cristales de ERI y AFX obtenidos. Ambos materiales presentan una distribución homogénea de cristales de unos 30 y 200 nm, respectivamente, como se observa en la **Figura 5.2.28**.

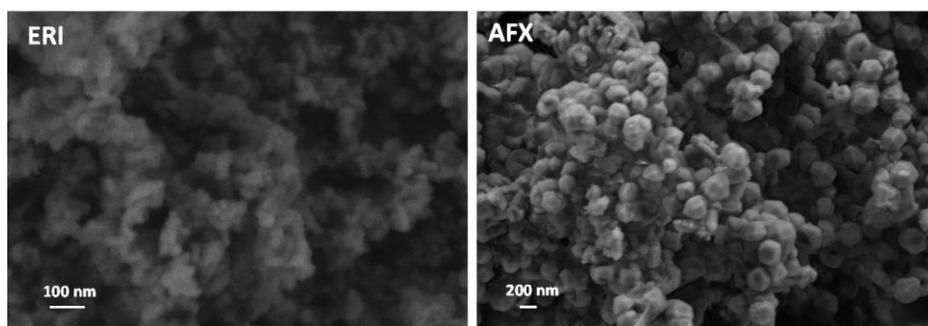


Figura 5.2.28. Imágenes FE-SEM de las muestras ERI y AFX.

Las propiedades texturales de ambos materiales calcinados se evalúan mediante adsorción de N_2 . En la **Figura 5.2.29** se muestran las

isotermas de adsorción obtenidas, las cuales presentan una forma tipo I, característica de materiales de naturaleza microporosa.

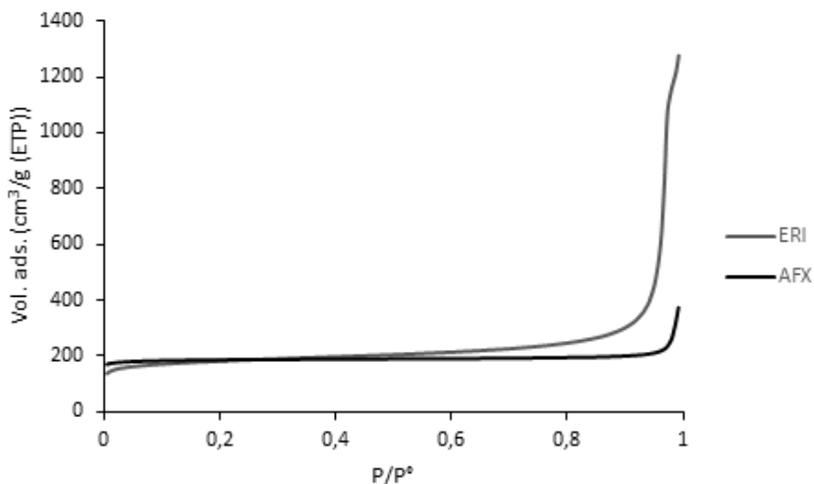


Figura 5.2.29. Isotermas de adsorción de las muestras ERI y AFX calcinadas a 580°C en aire.

En la **Tabla 5.2.10** se observa que los materiales ERI y AFX poseen elevadas áreas de microporo (448 y 570 m²/g, respectivamente) y volúmenes de microporo (0.22 y 0.28 cm³/g, respectivamente). Sin embargo, la zeolita ERI presenta una mayor superficie externa que la observada para la AFX, probablemente debido al menor tamaño de cristal de la primera.

Tabla 5.2.10. Propiedades texturales de las muestras ERI y AFX.

Muestra	Área BET (m ² /g)	Área de microporo (m ² /g)	Área superficial externa (m ² /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)
ERI	598	448	150	0.22
AFX	590	570	20	0.28

5.2.3.3. Evaluación de la actividad catalítica en el proceso NH₃-RCS de NOx de los materiales Cu-ERI y Cu-AFX

Tras la incorporación de las especies de cobre en las muestras Cu-ERI-1 y Cu-AFX-1, se evalúa su actividad catalítica para la RCS de NOx (ver condiciones de reacción en el apartado 3.4.1). En la Figura 5.2.30 se puede observar como ambos catalizadores logran conversiones de NO entre ~80-90% para la mayoría de las temperaturas de reacción evaluadas. Cabe destacar que con el catalizador Cu-CHA obtenido por intercambio iónico, presenta valores similares de actividad catalítica (ver Figura 5.2.9a).

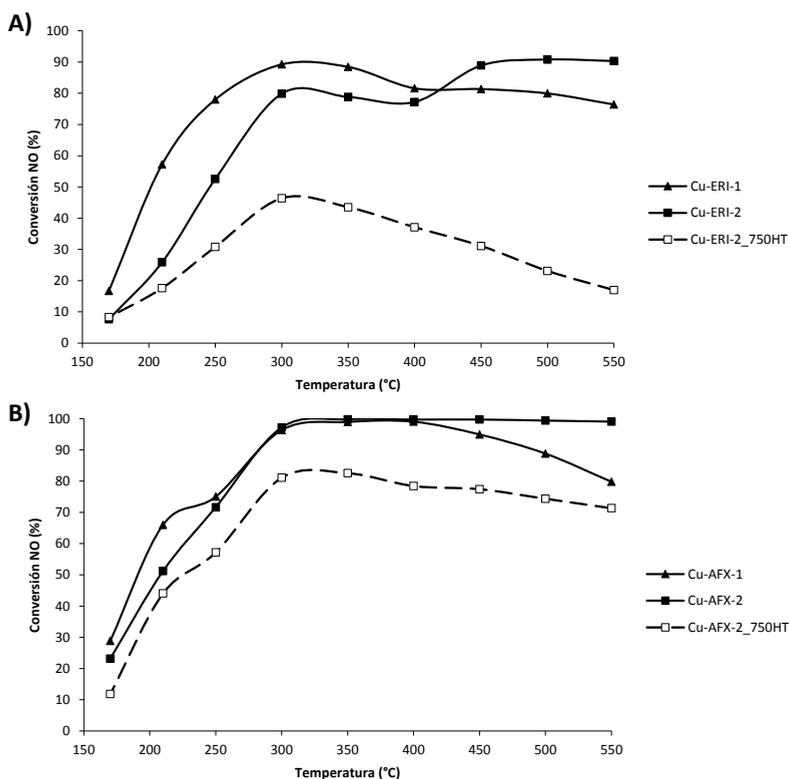


Figura 5.2.30. Actividad catalítica de los diferentes materiales: Cu-ERI (A) y Cu-AFX (B) para la NH₃-RCS de NOx.

Sin embargo, cuando se estudia la estabilidad hidrotérmica de los materiales Cu-ERI-1 y Cu-AFX-1, sometiendo los mismos a 750°C durante 13 h en presencia de vapor de agua, se produce el colapso de sus estructuras cristalinas (ver Cu-ERI-1_750HT y Cu-AFX-1_750HT en **Figura 5.2.31**).

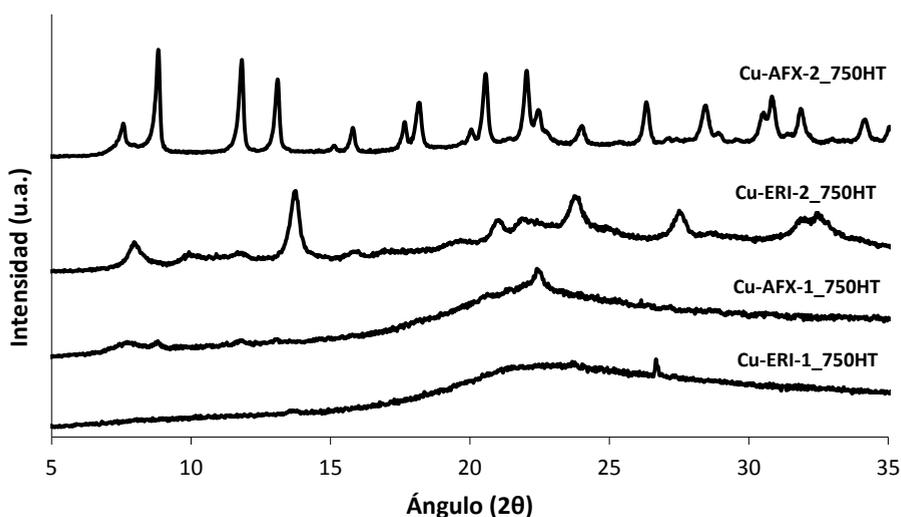


Figura 5.2.31. Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras Cu-ERI y Cu-AFX tras ser tratadas hidrotérmicamente a 750°C durante 13 h.

Como ya se ha descrito a lo largo de la presente tesis, en ocasiones, la actividad catalítica y estabilidad hidrotérmica de las zeolitas intercambiadas con cobre se ve afectada por la presencia de iones alcalinos.^{35,46} Teniendo esto en cuenta, se propone reducir el contenido de K^+ y Na^+ en los materiales ERI y AFX, respectivamente, con el fin de estudiar su influencia en la estabilidad de los catalizadores finales. Para ello, las muestras de ERI y AFX iniciales se intercambian primero con una disolución de cloruro amónico para eliminar la mayor parte de los iones alcalinos (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.7**). Tras dicho intercambio, las muestras de ERI y AFX se someten a un

nuevo intercambio iónico para introducir el contenido deseado de cobre, obteniendo así las muestras Cu-ERI-2 y Cu-AFX-2 (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.8**).

Tabla 5.2.11. Análisis químico de los materiales Cu-ERI-2 y Cu-AFX-2, intercambiadas previamente con NH₄Cl para controlar el contenido de cationes alcalinos en los catalizadores finales.

Muestra	Si/Al	Na/Al	K/Al	% peso Cu
Cu-ERI-2	5.2	-	0.15	2.8
Cu-AFX-2	5.2	0.00	-	3.0

En la **Tabla 5.2.11** se observa que tras los intercambios post-sintéticos, el material Cu-ERI-2 contiene un 2.8% de Cu y un contenido intermedio de cationes K⁺ (K⁺/Al = 0.15). Sin embargo, cabe destacar que este contenido de potasio es significativamente menor que el que presentaba la muestra Cu-ERI-1 (K⁺/Al = 0.41, ver **Tabla 5.2.9**). Por otro lado, la muestra Cu-AFX-2 presenta un 3.0% de Cu y, de manera interesante, se encuentra libre de iones alcalinos tras el doble intercambio post-sintético (Na⁺/Al = 0.00, ver **Tabla 5.2.11**).

Estos materiales generados mediante el doble intercambio iónico, presentan un mejor comportamiento catalítico, sobre todo a temperaturas altas (superiores a 350°C, ver **Figura 5.2.30**), que los catalizadores Cu-ERI-1 y Cu-AFX-1, con mayor contenido de iones alcalinos. Sin embargo, cabe destacar que el material Cu-AFX-2 presenta una mejor actividad catalítica que el Cu-ERI-2 (ver **Figura 5.2.30**), material que aún contiene iones potasio remanentes después del doble intercambio iónico (ver **Tabla 5.2.11**). Este hecho está de acuerdo con los recientes resultados de la bibliografía que describen la influencia negativa de los iones alcalinos y alcalinotérreos en la

actividad catalítica para la RCS de NOx de zeolitas de poro pequeño con cobre.³⁵

Además, como puede observarse en la **Figura 5.2.31**, las muestras Cu-ERI-2 y Cu-AFX-2, mantienen su estructura cristalina después del tratamiento hidrotérmal (750°C durante 13 h en presencia de vapor de agua). La evaluación catalítica para la RCS de NOx de estos materiales envejecidos muestra que por una parte, el material Cu-ERI-2_750HT presenta conversiones de NO más bajas en todo el rango de temperaturas evaluadas (menores del 40%, ver Cu-ERI-2_750HT en la **Figura 5.2.30**). Mientras que por otro lado, el material Cu-AFX-2_750HT proporciona conversiones de NO cercanas al ~80% para temperaturas de reacción comprendidas entre 300-550°C (ver Cu-AFX-2_750HT en la **Figura 5.2.30**). Estos resultados son muy interesantes, porque la actividad catalítica del material Cu-AFX cuando se encuentra libre de cationes alcalinos, es comparable al catalizador comercial Cu-CHA tratado hidrotérmicamente con contenidos similares de cobre.^{31,43} Por tanto, el catalizador Cu-AFX podría considerarse como un nuevo catalizador que podría ser competitivo para su posible aplicación comercial en el proceso de RCS de NOx.

Hemos visto a lo largo de este capítulo que la presencia de distintos cationes alcalinos o alcalinotérreos en los catalizadores zeolíticos presenta efectos adversos en su actividad catalítica para la RCS de NOx. Aunque en este punto no existe una clara explicación, una posible razón podría ser la competencia entre los cationes alcalinos y las especies de cobre para ser estabilizadas en posiciones extra-red por la estructura zeolítica. Los resultados obtenidos para las zeolitas

ERI y AFX con cobre confirman la importancia de controlar la presencia de iones alcalinos en las zeolitas con cobre, no sólo para mejorar su estabilidad hidrotérmica sino también su actividad catalítica para la RCS de NO_x.

5.2.4. Conclusiones

En este apartado se han preparado diferentes zeolitas de poro pequeño con cobre, demostrando que este tipo de estructuras zeolíticas posee un gran potencial catalítico para el proceso RCS de NO_x.

Se han desarrollado nuevas rutas de síntesis para la mejora de la preparación del catalizador comercial Cu-SSZ-13 que permiten obtener dicho material utilizando el catión tetraetilamonio (TEA) como ADEO, una molécula mucho más económica que el catión utilizado hasta el momento (*N,N,N*-trimetil-1-adamantamonio, TMA_{da}). Además, los catalizadores Cu-SSZ-13 obtenidos tanto por intercambio iónico como por síntesis directa, permiten llevar a cabo la RCS de NO_x con conversiones superiores al 90%, y mantienen su actividad tras severos tratamientos hidrotérmicos con vapor a altas temperaturas. De esta manera, se ha logrado mejorar el catalizador Cu-SSZ-13, haciéndolo más atractivo y competitivo a para su preparación a gran escala, debido al uso de un ADEO más sencillo y menos costoso.

Por otra parte, se ha conseguido sintetizar por primera vez el catalizador Cu-SSZ-39 con excelentes rendimientos de síntesis, permitiendo hacer más eficiente y económica su preparación. Para ello, se ha utilizado la combinación de la zeolita FAU como fuente de Si y Al y el catión *N,N*-dimetil-3,5-dimetilpiperidonio (DMP) como ADEO. La obtención de este material, tanto por intercambio iónico como por

síntesis directa empleando el complejo Cu-TEPA, ha dado lugar a excelentes catalizadores para la RCS de NOx.

Por último, se ha mejorado la síntesis de otras dos zeolitas de poro pequeño y grandes cavidades (ERI y AFX) con cobre. Nuevamente, la combinación de la zeolita comercial FAU como única fuente de Si y Al con grandes moléculas orgánicas como ADEOs, en presencia de distintos iones alcalinos, permite obtener estas zeolitas con buenos rendimientos y un tamaño de cristal adecuado. La introducción de cobre en ambas estructuras da lugar a catalizadores activos para la RCS de NOx. Sin embargo, para mejorar la estabilidad hidrotérmica de estos materiales es necesario eliminar los iones alcalinos presentes en sus estructuras. Cabe destacar los resultados obtenidos para el catalizador Cu-AFX, los cuales son competitivos con los catalizadores comerciales de tipo Cu-CHA.

5.3. Zeolitas de poro grande y poro pequeño con hierro

Como ya se ha mencionado en la introducción de este capítulo las zeolitas con cobre y/o hierro presentan actividad catalítica en el proceso RCS de NOx.^{5,11} Dependiendo del metal de transición incorporado en la zeolita, es posible el tratamiento de gases de combustión a diferentes temperaturas.⁶⁹ Así, se ha visto que las zeolitas con cobre proporcionan buena actividad catalítica a temperaturas intermedias (inferiores a 400°C),^{22,24,26} mientras que las zeolitas con hierro proporcionan una mejor actividad catalítica a temperaturas más altas (superiores a los 400°C).⁷⁰ Estas elevadas temperaturas pueden alcanzarse en motores diésel, cuando el porcentaje de diésel en la

alimentación es elevado, y también en los gases generados durante la combustión en la mayoría de fuentes estacionarias, como por ejemplo centrales térmicas o turbinas de gas.⁷¹⁻⁷² Por tanto, para la aplicación de la RCS de NO_x a elevadas temperaturas, resultaría interesante el desarrollo de zeolitas con hierro como catalizadores eficientes y estables.

La mayoría de las zeolitas con hierro que se han estudiado como catalizadores en la RCS de NO_x en los últimos veinte años son zeolitas de poro medio y poro grande, como ZSM-5 y Beta, respectivamente.^{11-12,73-76} Estas zeolitas presentan buena actividad catalítica, pero limitada estabilidad hidrotermal en presencia de vapor de agua a temperaturas elevadas, al igual que ocurría en las mismas estructuras con cobre.¹² Estas condiciones favorecen el proceso de desaluminización, dando lugar a la aglomeración de las especies extra-red de hierro, y resultando finalmente en la desactivación permanente de los catalizadores.⁷⁷⁻⁷⁸ Hay que destacar que las zeolitas con hierro generalmente se preparan mediante procedimientos de intercambio iónico post-sintético sobre zeolitas comerciales.⁷⁹⁻⁸² Estas zeolitas comerciales de partida, normalmente, presentan algunas restricciones como son el limitado rango de relaciones Si/Al disponibles (~10-15), tamaños de cristal relativamente pequeños, o elevada densidad de defectos estructurales.⁷⁹⁻⁸⁵ Sin embargo, la posibilidad de controlar las propiedades físico-químicas de las zeolitas mediante variaciones en el proceso de síntesis de las mismas, puede dar lugar a zeolitas con un amplio rango de relaciones Si/Al, tamaños de cristal o número de defectos estructurales, factores clave para lograr una buena estabilidad hidrotermal de dichos materiales.⁸⁶⁻⁸⁹

Recientemente, se ha descrito en la bibliografía el uso de la estructura CHA de poro pequeño intercambiada con hierro para la RCS de NOx. Este material presenta no sólo elevadas conversiones de NOx, sino que además también muestra una estabilidad hidrotérmal superior a la de los materiales Beta y ZSM-5 con hierro.^{70,90} Esta mayor estabilidad hidrotérmal de la zeolita CHA se debería a la propia estructura de dicho material, donde las grandes cavidades presentes podrían favorecer la estabilización de las especies de hierro extra-red, mientras que la presencia de pequeños poros evitaría la aglomeración de las mismas en condiciones hidrotérmicas. La incorporación de hierro en la estructura CHA se ha realizado mediante intercambio iónico post-sintético. Sin embargo, esta metodología requiere intercambios consecutivos para poder introducir la cantidad requerida de metal, y además, se deben realizar en atmósfera inerte para evitar la oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺, ya que el diámetro iónico del catión Fe³⁺ hidratado (~9 Å) es mayor que el tamaño de poro de los tamices moleculares de poro pequeño (3.5-4 Å),⁹¹ y además el Fe³⁺ tiende a oligomerizar más fácilmente.

Por consiguiente, la síntesis directa de zeolitas con hierro simplificaría considerablemente el método de obtención de estos materiales y, especialmente, en el caso de zeolitas de poro pequeño con hierro, eliminaría la necesidad de los intercambios iónicos en condiciones inertes, además de posibilitar una distribución del metal más homogénea en los cristales de la zeolita. Esto último es muy importante en zeolitas con elevadas relaciones Si/Al y tamaños de cristal grandes, en las cuales pueden existir más problemas de difusión de las especies metálicas durante el proceso de intercambio.

En esta parte de la tesis, se estudiará el efecto de distintas variables de síntesis en la obtención directa de diferentes estructuras zeolíticas con hierro, con el objetivo de controlar sus propiedades físico-químicas y por consiguiente, su actividad catalítica y su estabilidad hidrotermal en el proceso RCS de NOx.

5.3.1. Fe-BEA

La zeolita Beta es una de las más empleadas industrialmente en el ámbito de la catálisis, lo cual es principalmente debido a su estructura cristalina, formada por un sistema tridireccional de poros grandes.

La estructura Beta se ha estudiado ampliamente durante mucho tiempo como catalizador para el proceso de RCS de NOx. De hecho, se ha descrito la síntesis de la estructura Beta con cobre o hierro para su aplicación en la RCS de NOx a distintas temperaturas.^{7,12,14,75,82} Cabe destacar que, en general, la obtención de los materiales Cu-Beta o Fe-Beta se ha realizado hasta el momento empleando métodos de intercambio iónico post-sintético.^{7,75} Sin embargo, dichos materiales han demostrado una falta de estabilidad hidrotermal al ser sometidos a condiciones severas, particularmente a elevadas temperaturas en presencia de vapor de agua. Curiosamente, las propiedades físico-químicas de las zeolitas con metales, incluida su estabilidad hidrotermal, dependen directamente de la metodología de síntesis empleada durante su obtención. En este sentido, recientemente, se ha descrito la síntesis directa de zeolitas con cobre logrando mejorar, no sólo su actividad catalítica sino también su estabilidad hidrotermal.^{43,92} Estas mejoras pueden ser debidas a la distribución más homogénea de los cationes metálicos en el interior de la zeolita. En el caso particular de la zeolita

Fe-Beta, la mayor parte de las descripciones encontradas en la bibliografía para la obtención de dicho material, continúan estando basadas en procedimientos de intercambio iónico de zeolitas Beta comerciales.^{75,80} Como resultado se obtienen materiales Fe-Beta con propiedades físico-químicas no controladas, que derivan en una limitada estabilidad hidrotérmica de los mismos. Por ello, en este apartado de la tesis, la cuestión principal a estudiar, es la mejora de la estabilidad hidrotérmica de los materiales Fe-Beta a través del control de alguna de sus propiedades físico-químicas, tales como densidad de defectos estructurales y/o relación Si/Al. Además, se emplearán procedimientos de síntesis directa con el fin de proporcionar una dispersión más homogénea del metal dentro de la estructura zeolítica.

La síntesis de la zeolita Beta se puede llevar a cabo en un amplio rango de relaciones Si/Al, diferentes tamaños de cristal y presencia controlada de defectos estructurales.⁹³⁻⁹⁵ Por tanto, con el fin de controlar alguna de las propiedades físico-químicas de la zeolita Fe-Beta durante su preparación, se estudiarán diferentes composiciones químicas y rutas de síntesis (en medio OH y en medio F).

5.3.1.1. Estudio de la síntesis directa de materiales Fe-Beta en medio alcalino, caracterización de los materiales y evaluación de su actividad catalítica

El procedimiento de síntesis estándar de la zeolita Beta en medio alcalino suele requerir el uso del catión tetraetilamonio (TEA) como ADEO, relaciones Si/Al intermedias ($\text{Si/A} \sim 15$) y la presencia de iones alcalinos, como por ejemplo Na^+ .^{93,96} En este estudio se lleva a cabo la síntesis de tres materiales Fe-Beta en medio alcalino (ver

condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.11**). Para ello, se fijan las relaciones $\text{Si/Al} = 15$ y $\text{Si/Fe} = 100$ para todas ellas, variando el contenido de iones sodio. Las composiciones de los geles de síntesis son las siguientes:

BetaOH_1: $\text{SiO}_2 / 0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0.01 \text{ Fe} / 0.2 \text{ TEAOH}$

BetaOH_2: $\text{SiO}_2 / 0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0.2 \text{ NaOH} / 0.01 \text{ Fe} / 0.2 \text{ TEAOH}$

BetaOH_3: $\text{SiO}_2 / 0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0.4 \text{ NaOH} / 0.01 \text{ Fe} / 0.2 \text{ TEAOH}$

En la **Figura 5.3.1**, se recogen los patrones de difracción de rayos X de las tres muestras BetaOH, observándose la cristalización de la estructura Beta en todos los casos, sin presencia de impurezas de otras fases cristalinas.

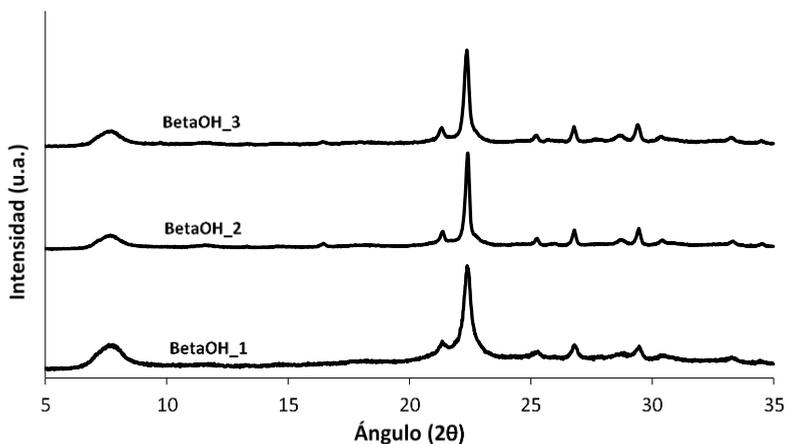


Figura 5.3.1. Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras BetaOH_1, BetaOH_2 y BetaOH_3.

En la **Tabla 5.3.1** se pueden observar los análisis químicos de las zeolitas Beta con hierro preparadas en medio alcalino. Las tres muestras presentan contenidos similares de hierro ($\text{Si/Fe} \sim 85$), valores

ligeramente inferiores al valor teórico introducido en el medio de síntesis (Si/Fe = 100). Este hecho se podría deber a que una parte del Si permanecería en disolución tras el proceso de cristalización. En este sentido, la disminución de la relación Si/Al en los materiales Fe-Beta con respecto a la relación teórica (Si/Al = 15), confirmaría dicha hipótesis. Este hecho es más notable a medida que se aumenta el contenido de NaOH, donde se favorece la disolución de las especies Si a pHs más altos.

Tabla 5.3.1. Análisis químicos de los materiales Fe-Beta sintetizados en medio alcalino.

Muestra	(Si/Al)_{teórica}	(Si/Al)_{ICP}	(Si/Fe)_{teórica}	(Si/Fe)_{ICP}	% peso Fe	% peso Na
BetaOH_1	15	13.1	100	84.7	1.02	0.02
BetaOH_2	15	11.9	100	86.2	0.99	1.21
BetaOH_3	15	9.5	100	87.1	0.97	1.06

Los tres materiales presentan cristales homogéneos, con un tamaño promedio de 0.05-0.1 μm para la muestra BetaOH_1 y de 0.2-0.4 μm para las muestras BetaOH_2 y BetaOH_3, tal y como se observa en las imágenes de microscopía electrónica de barrido recogidas en la **Figura 5.3.2**.

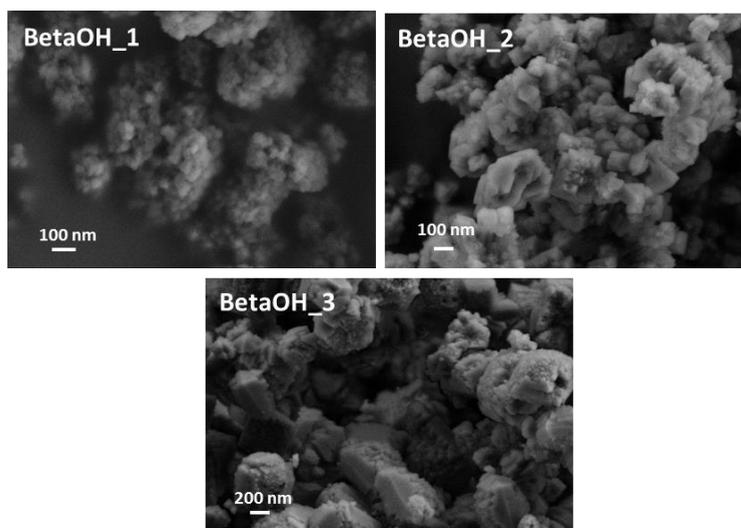


Figura 5.3.2. Imágenes de FE-SEM de las muestras BetaOH_1, BetaOH_2 y BetaOH_3.

Mediante espectroscopia UV-Visible se caracteriza la naturaleza de las especies de hierro en las muestras BetaOH sin calcinar y calcinadas. Como se observa en la **Figura 5.3.3a**, en los espectros de los tres materiales antes de calcinar aparecen dos bandas centradas en 215 y 240 nm, las cuales se han asignado en la bibliografía a especies de Fe^{3+} en coordinación tetraédrica, es decir, hierro en posiciones de la red zeolítica.^{12,97} Sin embargo, se observa un desplazamiento de la banda principal hacia mayores longitudes de onda tras el proceso de calcinación (ver **Figura 5.3.3b**), indicando la formación de nuevas especies de hierro. De acuerdo con la bibliografía, la presencia de bandas centradas en torno a 260-275 nm, se asigna a especies de Fe^{3+} aislado en posiciones extra-red.⁸⁴

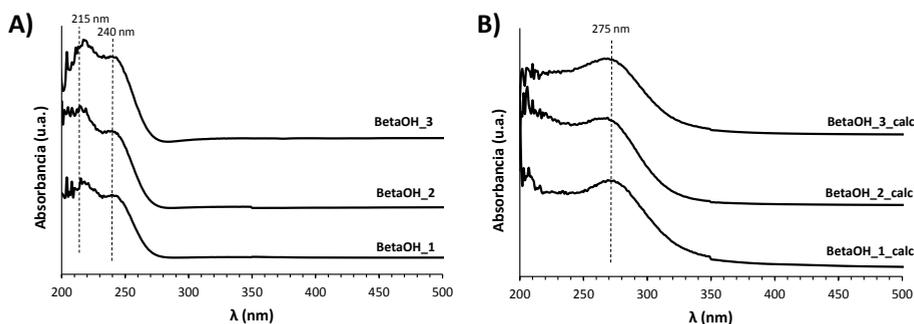


Figura 5.3.3. Espectros UV-Vis de las muestras BetaOH_1, BetaOH_2 y BetaOH_3, antes de calcinar (A) y después de calcinar (B).

Dado que los materiales finales presentan la mayor parte del hierro como especies Fe^{3+} en posiciones extra-red, las cuales se han descrito como las especies activas para la RCS de NOx, se evalúa la actividad catalítica de estos sólidos para dicho proceso (ver condiciones experimentales en el apartado 3.4.1). De acuerdo con la Figura 5.3.4, el material BetaOH_1 presenta las conversiones de NO más altas (superiores al 90%).

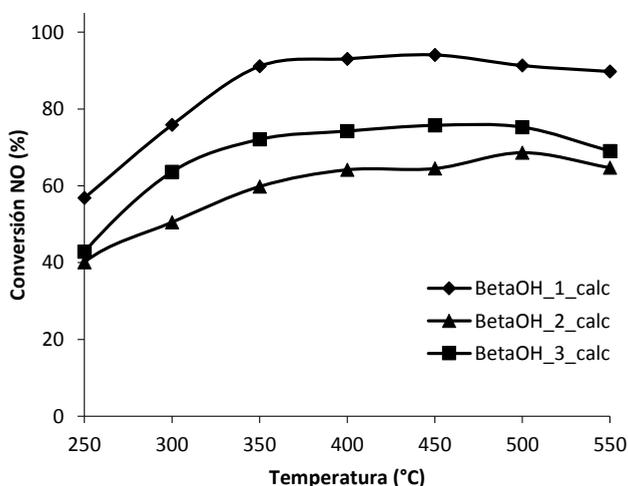


Figura 5.3.4. Actividad catalítica de los catalizadores BetaOH_1_calc, BetaOH_2_calc y BetaOH_3_calc para la NH_3 -RCS de NOx.

Se ha descrito en el apartado de zeolitas con cobre que la presencia de iones alcalinos puede afectar tanto a la actividad catalítica de los materiales como a su estabilidad hidrotérmica.³⁵ A pesar de que el mecanismo de desactivación puede ser diferente para las zeolitas de hierro y cobre, una posible causa de la mayor actividad del material BetaOH_1 como catalizador para la RCS de NOx, es que éste se ha preparado en ausencia de iones alcalinos (ver **Tabla 5.3.1**).¹³

Para evaluar la estabilidad hidrotérmica de la muestra con mejor comportamiento catalítico (BetaOH_1), ésta se trata a 600 °C en presencia de vapor de agua durante 13 h. Tras dicho tratamiento la estructura cristalina del material BetaOH_1_600HT permanece intacta (ver patrón de difracción de rayos X en la **Figura 5.3.5**).

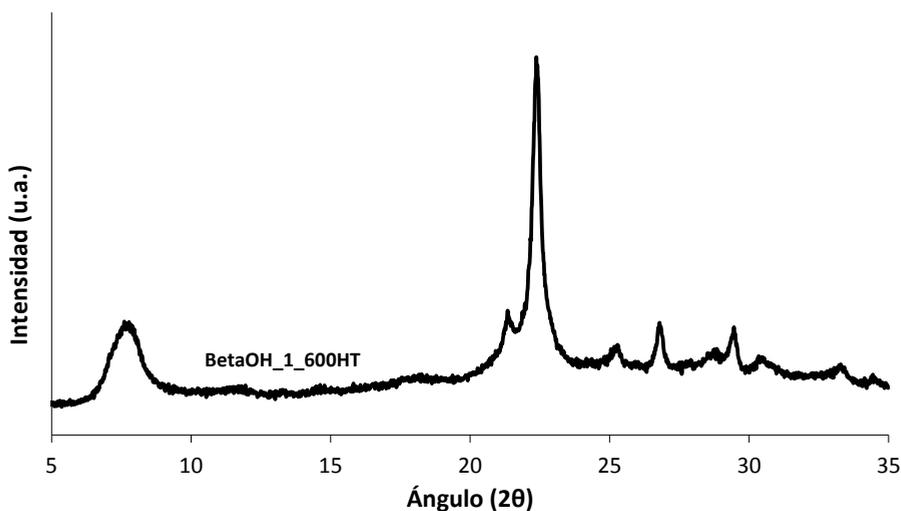


Figura 5.3.5. Patrón de difracción de rayos X en polvo de la muestra BetaOH_1 tratada hidrotérmicamente a 600°C durante 13 h en presencia de vapor.

Sin embargo, la actividad catalítica de la muestra BetaOH_1_600HT es significativamente menor que la del material fresco, con conversiones de NO menores del 50% (ver **Figura 5.3.6**).

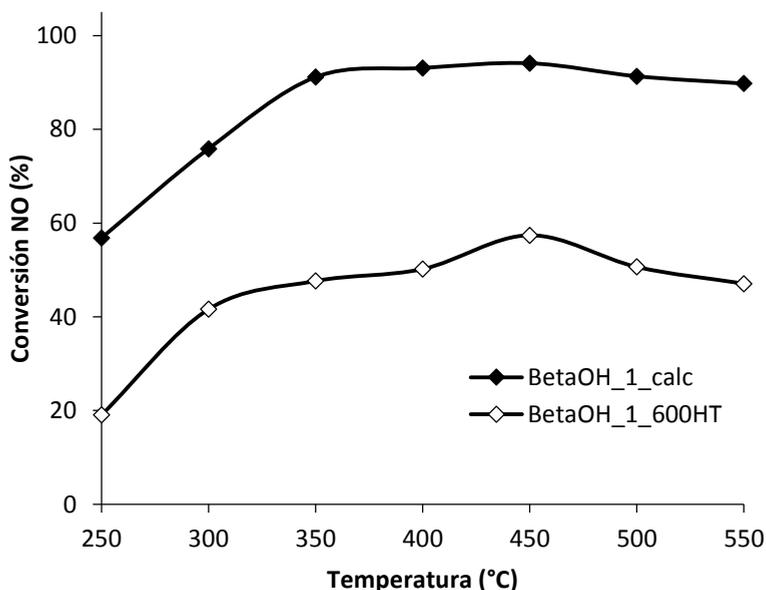


Figura 5.3.6. Actividad catalítica de los materiales: BetaOH_1_calc y BetaOH_1_600HT para la NH₃-RCS de NOx.

Al estudiar las especies de hierro presentes en la muestra BetaOH_1_600HT mediante espectroscopia UV-Vis, se puede observar la aparición de un hombro en torno a 335-350 nm, que no aparecía en el catalizador fresco BetaOH_1 (ver **Figura 5.3.7**). En la bibliografía se ha descrito la presencia de bandas similares asociadas a la existencia de agregados oligonucleares ($Fe^{3+}_xO_y$). Sin embargo, no se observan señales a longitudes de onda superiores a 400 nm, lo cual descarta la formación de partículas de Fe_2O_3 de gran tamaño tras el tratamiento hidrotérmal.^{75,97} Estos resultados obtenidos mediante espectroscopia de UV-Vis indican que la presencia de agua a elevadas temperaturas

favorece la aglomeración de las especies aisladas de Fe extra-red, dando lugar a la desactivación del catalizador.

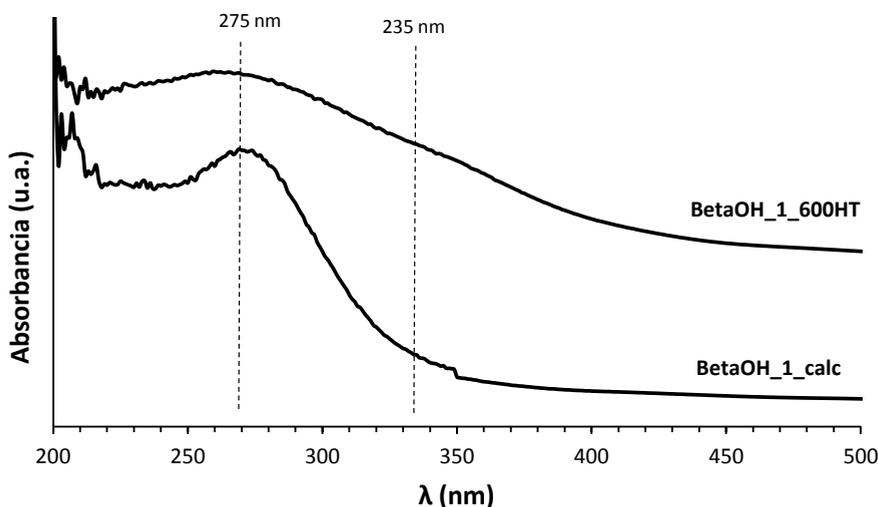


Figura 5.3.7. Espectros UV-Vis de las muestras BetaOH_1_calc y BetaOH_1_600HT.

5.3.1.2. Estudio de la síntesis directa de materiales Fe-Beta en medio fluoruro, caracterización de los materiales y evaluación de su actividad catalítica

Hemos visto que la desactivación de los materiales Fe-Beta preparados en medio alcalino está relacionada con la presencia de agua a elevadas temperaturas. Sería lógico pensar que si se consiguen cristales más hidrófobos, es decir, con menos defectos estructurales, ello podría tener algún efecto sobre la difusión de las moléculas de agua a través de los poros de la zeolita Beta, pudiendo llevar a una mejora de la estabilidad hidrotérmica de este tipo de materiales.

La síntesis de la zeolita Beta en medio fluoruro favorece la obtención de materiales mucho más hidrófobos, con un tamaño de cristal mayor y un menor número de defectos estructurales.⁹⁴⁻⁹⁵

Teniendo esto en cuenta, se preparan cuatro zeolitas Beta con hierro en medio fluoruro (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.12**), manteniendo constante el contenido de hierro ($\text{Si/Fe} = 100$), y modificando únicamente la relación Si/Al en cada una de las muestras ($\text{Si/Al} = 15, 25, 50$ e infinito, para BetaF_1, BetaF_2, BetaF_3 y BetaF_4, respectivamente). Las composiciones de los geles de síntesis son las siguientes:

BetaF_1: $\text{SiO}_2 / 0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0.01 \text{ Fe} / 0.5 \text{ TEAOH} / 0.5 \text{ HF}$

BetaF_2: $\text{SiO}_2 / 0.02 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0.01 \text{ Fe} / 0.5 \text{ TEAOH} / 0.5 \text{ HF}$

BetaF_3: $\text{SiO}_2 / 0.01 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 0.01 \text{ Fe} / 0.5 \text{ TEAOH} / 0.5 \text{ HF}$

BetaF_4: $\text{SiO}_2 / 0.01 \text{ Fe} / 0.5 \text{ TEAOH} / 0.5 \text{ HF}$

Los patrones de difracción de rayos X mostrados en la **Figura 5.3.8** indican la cristalización de la estructura Beta en las cuatro muestras sin la presencia de impurezas de otras fases.

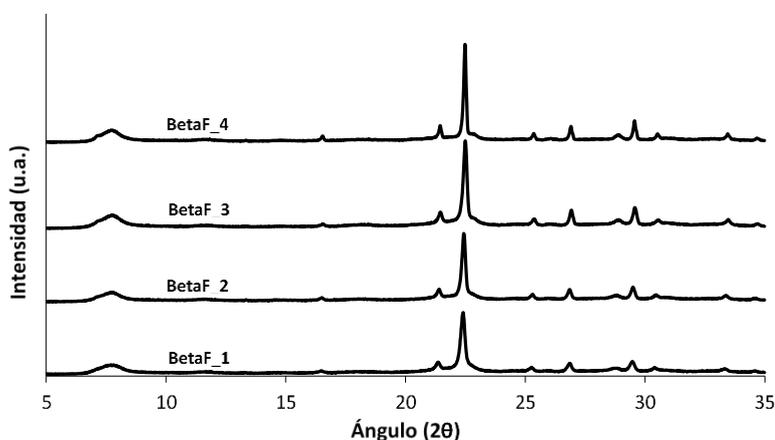


Figura 5.3.8. Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras BetaF_1, BetaF_2, BetaF_3 y BetaF_4.

El análisis químico de las muestras preparadas en medio fluoruro indica que la relación Si/Al y el contenido de Fe son muy similares a los valores teóricos introducidos en los geles de síntesis iniciales (ver **Tabla 5.3.2**).

Tabla 5.3.2. Análisis químicos de los materiales Fe-Beta sintetizados en medio fluoruro

Muestra	(Si/Al)_{teórica}	(Si/Al)_{ICP}	(Si/Fe)_{teórica}	(Si/Fe)_{ICP}	% peso Fe	% peso Na
BetaF_1	15	12.3	100	72.7	1.18	-
BetaF_2	25	22.2	100	82.8	1.07	-
BetaF_3	50	42.2	100	77.5	1.17	-
BetaF_4	INF	INF	100	91.1	0.98	-

El tamaño y morfología de los cristales se estudia mediante microscopía electrónica de barrido. En la **Figura 5.3.9** se recogen las imágenes obtenidas para cada uno de los cuatro materiales. Como puede observarse, el tamaño de cristal depende de la relación Si/Al de las muestras, siendo el tamaño de cristal promedio de 0.7, 1, 4 y 6 μm para las muestras BetaF_1 (Si/Al = 15), BetaF_2 (Si/Al = 25), BetaF_3 (Si/Al = 50) y BetaF_4 (Si/Al = INF), respectivamente.

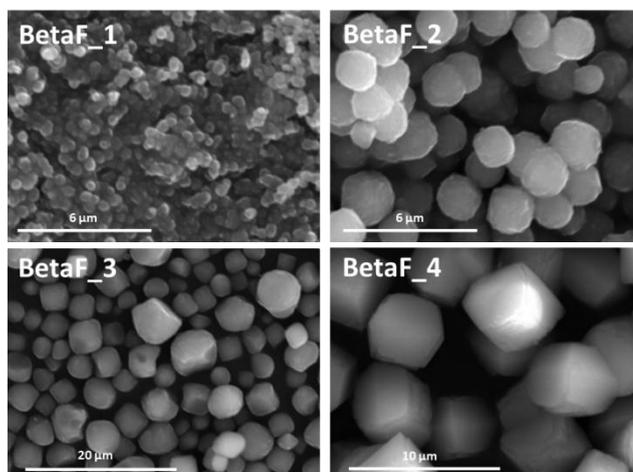


Figura 5.3.9. Imágenes FE-SEM de las muestras BetaF_1, BetaF_2, BetaF_3 y BetaF_4.

Las muestras preparadas en medio fluoruro también se caracterizan mediante espectroscopia de UV-Vis con el objetivo de estudiar la naturaleza de las especies de hierro. En el caso de las muestras sin calcinar, todas ellas presentan dos bandas centradas a 215 y 240 nm (ver **Figura 5.3.10a**), asignadas a las especies aisladas de Fe^{3+} en coordinación tetraédrica.^{12,97} Sin embargo, existen claras diferencias entre los espectros de las muestras calcinadas. Por un lado, los materiales BetaF_1_calc y BetaF_2_calc, con relación Si/Al = 15 y 25, respectivamente, muestran una banda principal centrada en torno a 270 nm, correspondiente a las especies de Fe^{3+} aisladas en posiciones extra-red (ver **Figura 5.3.10b**).⁸⁴ Por otro lado, las muestras con mayor relación Si/Al, y en particular la muestra BetaF_4_calc, mantienen la mayor parte de átomos de Fe en coordinación tetraédrica, como indica la permanencia de las bandas centradas a 215 y 240 nm (ver BetaF_4_calc en la **Figura 5.3.10b**). A la vista de los resultados, se podría decir que las especies de hierro abandonan preferentemente las

posiciones reticulares convirtiéndose en especies Fe³⁺ extra-red cuando existe una cantidad de aluminio tetraédrico suficiente para compensarlas.

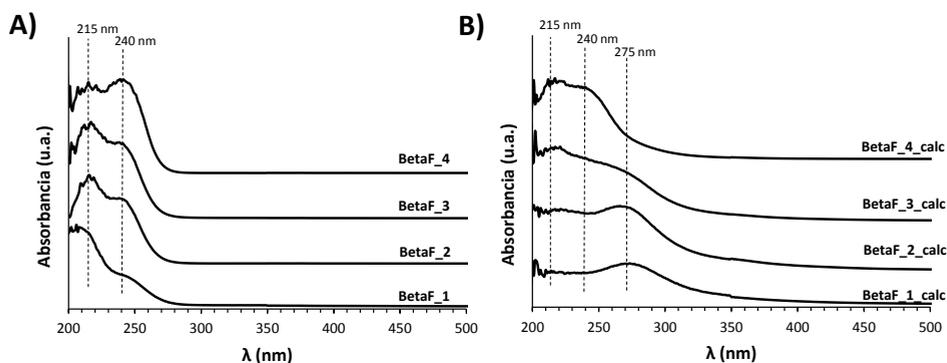


Figura 5.3.10. Espectros UV-Vis de las muestras BetaF_1, BetaF_2, BetaF_3 y BetaF_4 sin calcinar (A) y después de calcinar (B).

Finalmente, se evalúa la actividad catalítica para la RCS de NOx de todos los materiales Fe-Beta preparados en medio fluoruro. En la **Figura 5.3.11**, se observan las conversiones de NO obtenidas con cada catalizador. En general, las muestras con menor relación Si/Al presentan mayor actividad catalítica. Así, los materiales con relación Si/Al de 15 y 25, logran conversiones de NO superiores al 80-90% a temperaturas superiores a 300°C, resultados similares a los obtenidos con el material Fe-Beta sintetizado en medio alcalino en ausencia de iones sodio (ver BetaOH_1 en la **Figura 5.3.4**). Una posible razón que justificaría la mayor actividad catalítica de los materiales Fe-Beta con menor relación Si/Al sería la combinación de su menor tamaño de cristal (~1 μm ver **Figura 5.3.9**), junto con la formación preferente de especies de Fe³⁺ aisladas en posiciones extra-red tras el proceso de calcinación (ver BetaF_1_calc y BetaF_2_calc en la **Figura 5.3.10b**).

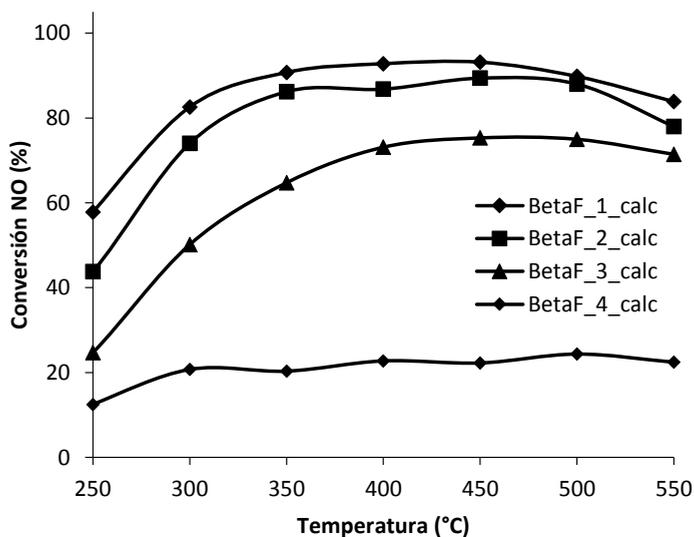


Figura 5.3.11. Actividad catalítica de los materiales: *BetaF_1_calc*, *BetaF_2_calc*, *BetaF_3_calc* y *BetaF_4_calc* para la NH_3 -RCS de NO_x .

Sin embargo, a pesar de los buenos resultados catalíticos logrados por los materiales *BetaF_1* y *BetaF_2* frescos, ambos se desactivan al someterse a la presencia de vapor de agua a 600°C durante 13 h (ver *BetaF_1_600HT* y *Beta_2_600HT* en **Figura 5.3.12**).

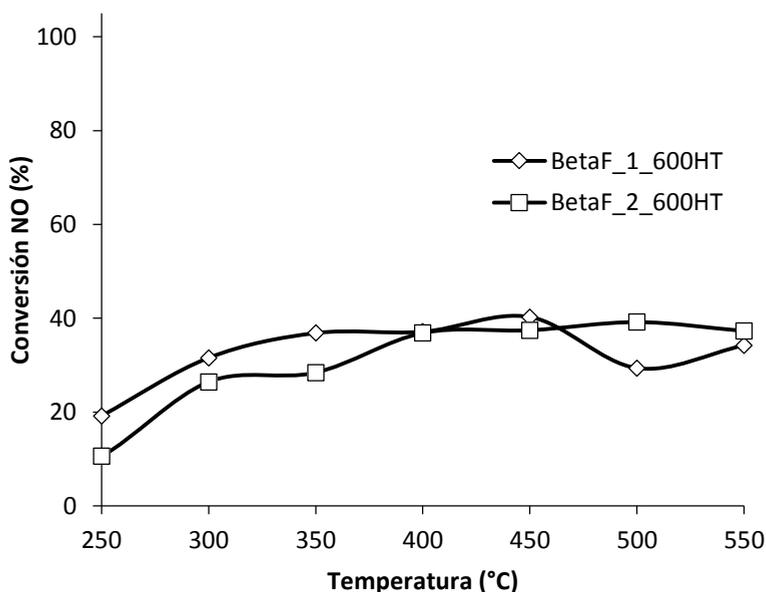


Figura 5.3.12. Actividad catalítica de los materiales: BetaF_1_600HT y BetaF_2_600HT para la NH₃-RCS de NOx.

A la vista de los resultados obtenidos para los materiales Fe-Beta sintetizados tanto en medio alcalino como en medio fluoruro, se puede afirmar que incluso controlando sus propiedades físico-químicas por metodologías de síntesis directa, no se logra el diseño de catalizadores muy estables hidrotermalmente basados en Fe-Beta para su aplicación en el proceso de RCS de NOx con NH₃.

5.3.2. Fe-CHA

El estudio anterior indica claramente que independientemente de la naturaleza hidrofílica o hidrófoba de los catalizadores basados en Fe-Beta, se observa la aglomeración de las especies de hierro cuando son envejecidos en presencia de vapor de agua a altas temperaturas, dando lugar a su desactivación para la reacción de RCS de NOx. La excesiva movilidad de las especies de hierro extra-red a través de los

poros grandes de la zeolita Beta podría explicar dicha desactivación. Por tanto, parece lógico pensar que si se disminuye el tamaño de poro de la zeolita, se podría restringir la movilidad de las especies de hierro.

Teniendo esto en cuenta, se propone la síntesis de una zeolita de poro pequeño, como la CHA, con hierro. Cabe destacar que la Fe-CHA se ha descrito como catalizador para la RCS de NOx.^{70,90} Sin embargo, estos catalizadores se han preparado mediante intercambios iónicos post-síntesis, los cuales se deben llevar a cabo en condiciones inertes para evitar la oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺, y la consiguiente formación de especies de Fe agregadas. Por ello, resulta atractiva la posibilidad de sintetizar directamente catalizadores Fe-CHA sin necesidad de los intercambios post-sintéticos, donde por otro lado, también se favorecería una dispersión más eficiente de las especies metálicas en los cristales.

La zeolita CHA se puede sintetizar en un amplio rango de condiciones, que permiten variar su relación Si/Al y tamaños de cristal.^{25,98-100} En este apartado, se han seleccionado diversas condiciones para llevar a cabo la síntesis directa de la estructura CHA con hierro, tanto en medio alcalino como en medio fluoruro, con el fin de investigar el efecto de las diferentes variables de síntesis en las propiedades catalíticas de estos materiales para la RCS de NOx.

5.3.2.1. Estudio de la síntesis directa de materiales Fe-CHA en medio fluoruro, caracterización de los materiales y evaluación de su actividad catalítica

En primer lugar, se estudia la síntesis directa del material Fe-CHA en medio fluoruro, dónde es posible preparar dicho material en un

amplio rango de relaciones Si/Al (15-∞). Las condiciones estándar de síntesis en medio fluoruro incluyen el uso del catión *N,N,N*-trimetil-1-adamantamonio (TMAda) como ADEO.^{25,31,99-100} Se propone la preparación de los materiales tipo CHA con dos relaciones distintas de Si/Al (15 y 25). Las condiciones de síntesis se describen en el **apartado 3.2.3.13**, y las composiciones de los geles son las siguientes:

ChaF_1: SiO₂ / 0.033 Al₂O₃ / 0.01 Fe / 0.5 TMAdaOH / 0.5 NH₄F / 5 H₂O

ChaF_2: SiO₂ / 0.02 Al₂O₃ / 0.01 Fe / 0.5 TMAdaOH / 0.5 NH₄F / 5 H₂O

Los patrones de difracción de rayos X mostrados en la **Figura 5.3.13** indican la cristalización de la estructura CHA para las dos muestras sin la presencia de impurezas de otras fases cristalinas.

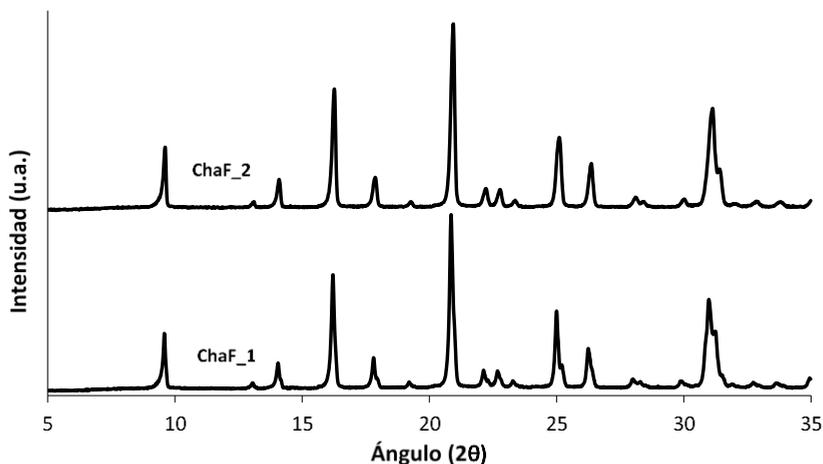


Figura 5.3.13. Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras ChaF_1 y ChaF_2.

El análisis químico de las muestras preparadas en medio fluoruro indica que la relación Si/Al y el contenido de Fe son muy

similares a los valores teóricos introducidos en los geles de síntesis iniciales (ver **Tabla 5.3.3**).

Tabla 5.3.3. Análisis químicos de los materiales Fe-CHA sintetizados en medio fluoruro

Muestra	(Si/Al) _{teórica}	(Si/Al) _{ICP}	(Si/Fe) _{teórica}	(Si/Fe) _{ICP}	% peso Fe	% peso Na
<i>ChaF_1</i>	15	14.2	100	91.7	0.95	-
<i>ChaF_2</i>	25	27.8	100	107.7	0.83	-

Dichos materiales presentan cristales homogéneos con un tamaño promedio comprendido entre 7-10 μm (ver **Figura 5.3.14**).

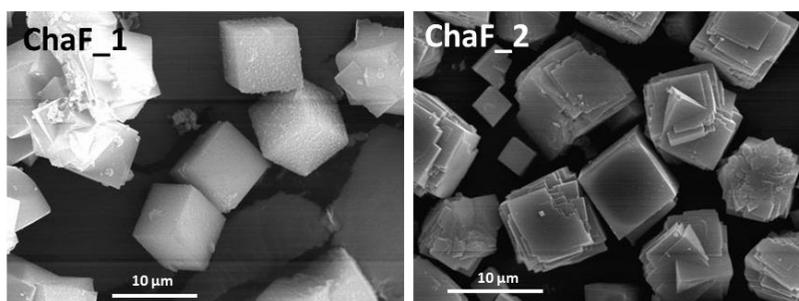


Figura 5.3.14. Imágenes FE-SEM de las muestras *ChaF_1* y *ChaF_2*.

Los espectros de UV-Vis de las muestras sin calcinar revelan que inicialmente las especies de hierro se encuentran en coordinación tetraédrica en posiciones de red (ver bandas a 215 y 240 nm en la **Figura 5.3.15a**). Tras la calcinación de las muestras, se puede observar la presencia de bandas correspondientes tanto a especies de hierro en red ($\sim 215\text{-}240$ nm, ver **Figura 5.3.15b**), como a especies de hierro en posiciones extra-red (~ 270 nm, ver **Figura 5.3.15b**).

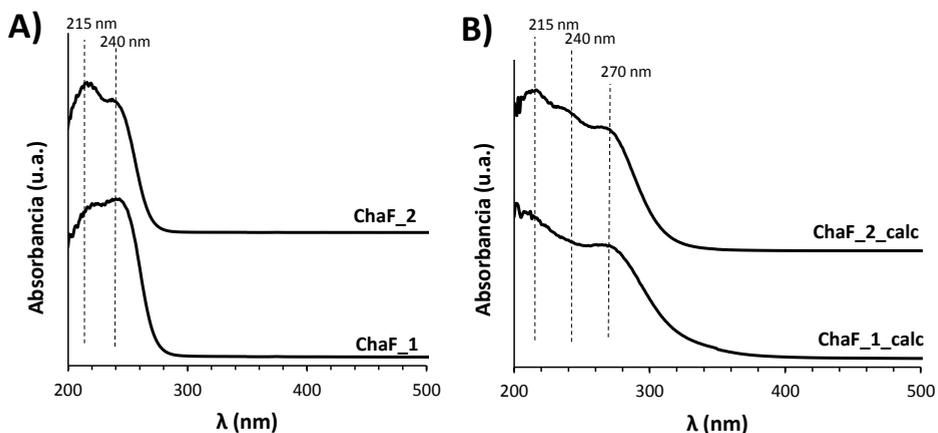


Figura 5.3.15. Espectros UV-Vis de las muestras ChaF_1 y ChaF_2, antes de calcinar (A) y después de calcinar (B).

La actividad catalítica de estos materiales se evalúa para la reacción RCS de NOx con NH₃. Ambos materiales presentan conversiones de NO medio-bajas (ver **Figura 5.3.16**). A la vista de estos resultados catalíticos, y de los espectros de UV-Vis de las muestras calcinadas, se podría concluir que la formación de cristales de CHA grandes y con un bajo contenido de defectos estructurales, favorecería la estabilización de las especies Fe³⁺ en posiciones reticulares, incluso tras el proceso de calcinación, impidiendo la formación de las especies de hierro extra-red, que son las catalíticamente activas para la RCS de NOx con NH₃. Este mismo comportamiento se observó anteriormente para los materiales Fe-Beta preparados en medio fluoruro con bajos contenidos de Al (ver BetaF_3 y BetaF_4 en **Figura 5.3.11**).

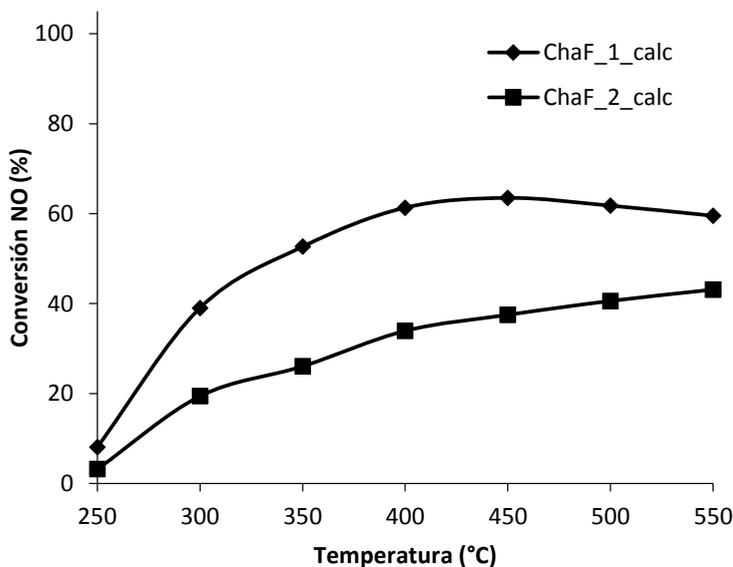


Figura 5.3.16. Actividad catalítica de los materiales ChaF_1_calc y ChaF_2_calc para la NH₃-RCS de NOx.

5.3.2.2. Estudio de la síntesis directa de materiales Fe-CHA en medio alcalino, caracterización de los materiales y evaluación de su actividad catalítica

Uso de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda) como ADEO

Para mejorar la actividad catalítica de los materiales Fe-CHA para la RCS de NOx, se propone la síntesis de los mismos con menor tamaño de cristal y mayor contenido de defectos estructurales. Esto requeriría llevar a cabo la síntesis directa de Fe-CHA en medio alcalino.

En este estudio se preparan cuatro materiales Fe-CHA en medio OH (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.14**), usando el catión TMAda como ADEO y modificando distintas variables. En particular, se varían las relaciones Si/Al [10, 15, 25], NaOH/Si [0.2-0.4] y TMAdaOH/Si [0.2-0.4], manteniendo fijas las relaciones de Si/Fe y

H₂O/Si en 100 y 20, respectivamente. Las composiciones de los geles de síntesis son las siguientes:

ChaOH_1: SiO₂ / 0.05 Al₂O₃ / 0.01 Fe / 0.2 TMAdaOH / 0.2 NaOH / 20 H₂O

ChaOH_2: SiO₂ / 0.05 Al₂O₃ / 0.01 Fe / 0.4 TMAdaOH / 0.2 NaOH / 20 H₂O

ChaOH_3: SiO₂ / 0.033 Al₂O₃ / 0.01 Fe / 0.4 TMAdaOH / 0.2 NaOH / 20 H₂O

ChaOH_4: SiO₂ / 0.02 Al₂O₃ / 0.01 Fe / 0.4 TMAdaOH / 0.4 NaOH / 20 H₂O

En la **Figura 5.3.17** se recogen los patrones de difracción de rayos X de las cuatro muestras, observándose la cristalización de la estructura CHA sin impurezas de otras fases cristalinas.

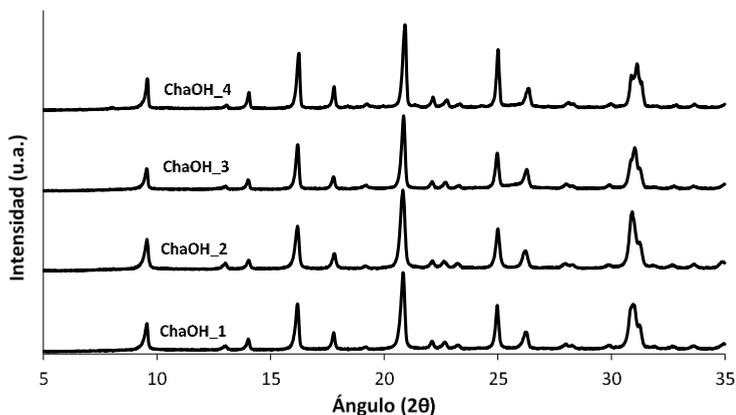


Figura 5.3.17. Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras ChaOH_1, ChaOH_2, ChaOH_3 y ChaOH_4.

Los análisis químicos de las muestras revelan relaciones Si/Al y Si/Fe para los sólidos finales en general, similares a las introducidas en el medio de síntesis (ver **Tabla 5.3.4**).

Tabla 5.3.4. Análisis químicos de los materiales Fe-CHA sintetizados en medio alcalino.

Muestra	(Si/Al) _{teórica}	(Si/Al) _{ICP}	(Si/Fe) _{teórica}	(Si/Fe) _{ICP}	% peso Fe	% peso Na
<i>ChaOH_1</i>	10	12.6	100	92.0	0.94	1.09
<i>ChaOH_2</i>	10	8.6	100	73.8	1.13	1.88
<i>ChaOH_3</i>	15	16.4	100	72.7	1.20	0.93
<i>ChaOH_4</i>	25	22.4	100	66.4	1.34	0.75

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido demuestran una dependencia del tamaño de cristal con la relación Si/Al (ver **Figura 5.3.18**). Las muestras ChaOH_1 y ChaOH_2, ambas con relación Si/Al de 10, presentan partículas esféricas homogéneas de aproximadamente 8 µm, formadas a su vez por la agregación de cristales más pequeños (~ 0.1 x 1 µm). Sin embargo, las muestras preparadas con mayores relaciones Si/Al, no presentan una distribución homogénea de tamaño de cristal (ver ChaOH_3 y ChaOH_4 en **Figura 5.3.18**).

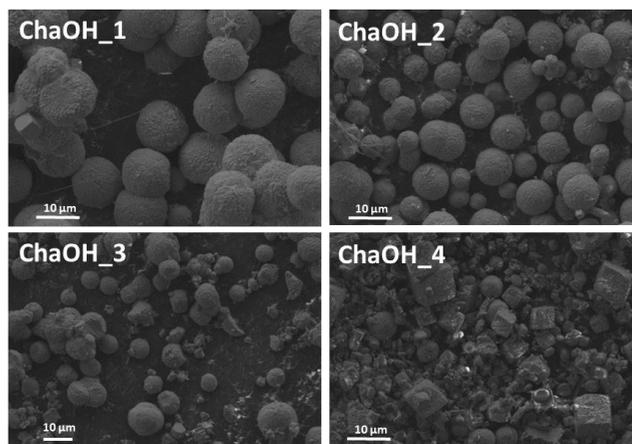


Figura 5.3.18. Imágenes FE-SEM de las muestras ChaOH_1, ChaOH_2, ChaOH_3 y ChaOH_4.

Los espectros de UV-Vis de los sólidos sin calcinar presentan dos bandas a 215 y 240 nm, confirmando la presencia de especies de hierro en coordinación tetraédrica en posiciones reticulares (ver **Figura 5.3.19a**). Tras llevar a cabo la calcinación de las muestras en aire a 580°C, se observa que para los materiales ChaOH_1, ChaOH_2 y ChaOH_3, la banda principal se desplaza hacia una mayor longitud de onda (~ 270 nm), indicando la formación de especies aisladas de Fe³⁺ en posición extra-red. Por el contrario, la muestra ChaOH_4 (con mayor relación Si/Al) mantiene gran parte de las especies de hierro en posiciones de red tras el proceso de calcinación (ver bandas a ~215 y 240 nm para ChaOH_4_calc en **Figura 5.3.19b**).

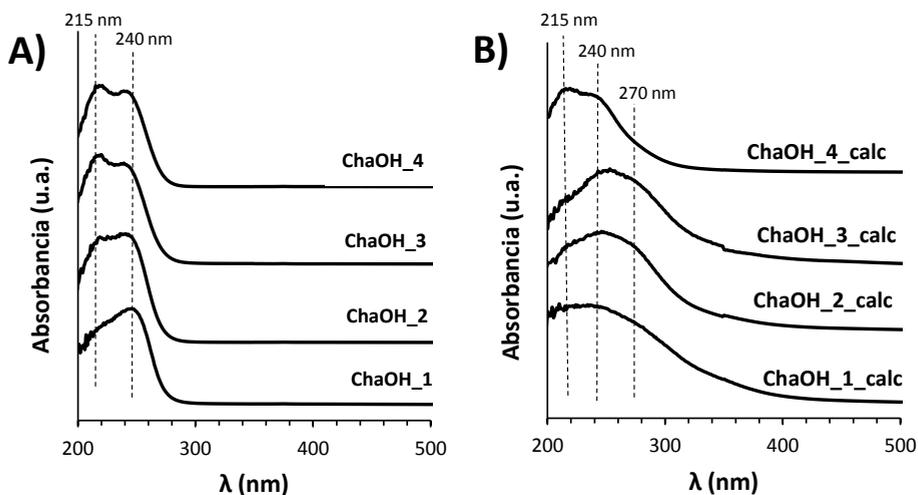


Figura 5.3.19. Espectros UV-Vis de las muestras ChaOH_1, ChaOH_2, ChaOH_3 y ChaOH_4 sin calcinar (A) y después de calcinar (B).

Los materiales Fe-CHA preparados en medio alcalino se estudian en la RCS de NOx. La muestra ChaOH_1, preparada con una relación Si/Al de 10 y con la menor relación OH/Si (~0.4), permite lograr las conversiones de NO más elevadas (superiores al 90%) a temperaturas mayores de 350 °C (ver **Figura 5.3.20**).

Por otro lado, los materiales sintetizados empleando mayores relaciones OH/Si (~0.6), presentan conversiones mayores cuanto menor es su relación Si/Al, obteniendo valores de conversión de NO de 80%, 70% y 50% para las muestras con una relación Si/Al de 10, 15 y 25, respectivamente (ver ChaOH_2, ChaOH_3 y ChaOH_4 en la **Figura 5.3.20**). De acuerdo con la **Tabla 5.3.4**, el contenido de Fe es similar en todas las muestras (~ 1% Fe en peso) y por tanto, las diferencias de actividad catalítica deben estar relacionadas con la presencia de diferentes especies de hierro en los catalizadores finales, tal y como se ha visto en los espectros de UV-Vis (ver **Figura 5.3.19b**). En este

sentido, el catalizador más activo presenta una banda principal centrada en torno a 270 nm, asignada a especies aisladas de Fe³⁺ extra-red, mientras que la menos activa presenta las dos bandas típicas de las especies de hierro en red (centradas a 215 y 240 nm).

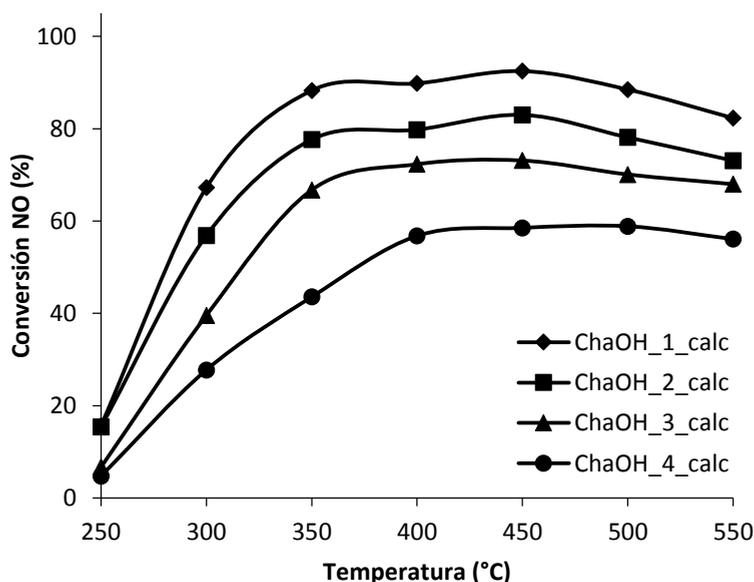


Figura 5.3.20. Actividad catalítica de los materiales ChaOH_1_calc, ChaOH_2_calc, ChaOH_3_calc y ChaOH_4_calc para la NH₃-RCS de NOx.

Para evaluar la estabilidad hidrotérmica de la muestra ChaOH_1, ésta se trata a 600 °C en presencia de vapor de agua durante 13 h. Tras el tratamiento, se observa la desactivación del material, obteniendo conversiones de NO que no superan el 40% (ver ChaOH_1_600HT en **Figura 5.3.21**). En la **Tabla 5.3.4** se puede comprobar que el material ChaOH_1 contiene ~1% de Na en peso. Ya se ha mencionado a lo largo de este capítulo que la presencia de iones alcalinos puede afectar a la actividad catalítica y estabilidad hidrotérmica de las zeolitas con metales de transición.⁴⁶ Así pues, con el objetivo de estudiar si la competencia de cargas entre el sodio y el hierro en posiciones extra-red podría ser el

motivo de la falta de estabilidad hidrotérmal de este catalizador, se elimina selectivamente el sodio del material ChaOH_1 mediante un intercambio iónico con NH₄Cl (ver condiciones experimentales en el apartado 3.2.3.7). Mediante SEM-EDX se confirma la eliminación selectiva del sodio y la permanencia del hierro en la muestra tras el intercambio iónico. Tras dicho intercambio, el material se calcina en aire a 550°C y la actividad catalítica del sólido resultante se evalúa para la RCS de NOx. Tal y como se observa en la **Figura 5.3.21**, el material ChaOH_1_Int presenta unos valores de conversión idénticos a los logrados con el material ChaOH_1 antes del intercambio iónico. Pero de manera relevante, tras eliminar selectivamente el sodio, la conversión de NO después del tratamiento hidrotérmal se mantiene intacta (ver ChaOH_1_Int_600HT en la **Figura 5.3.21**).

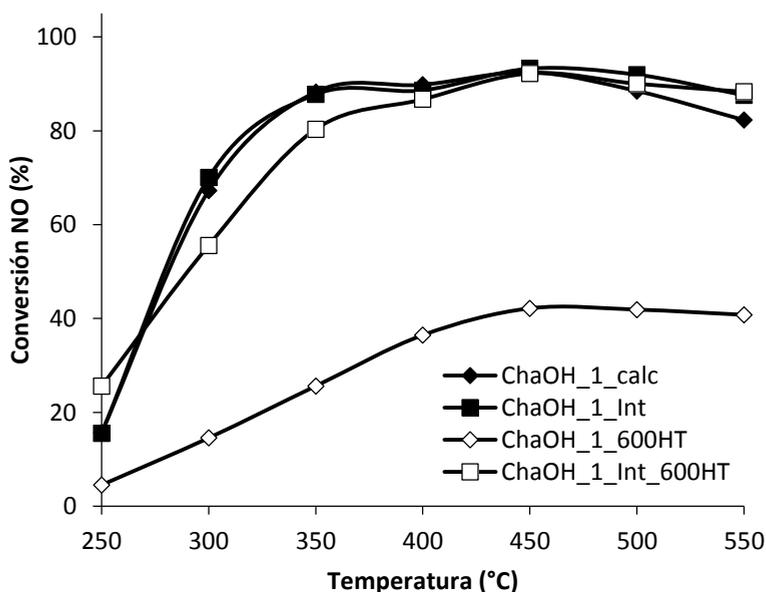


Figura 5.3.21. Actividad catalítica de los materiales ChaOH_1_calc, ChaOH_1_Int, ChaOH_1_600HT y ChaOH_1_Int_600HT para la NH₃-RCS de NOx.

Si se estudian los espectros UV-Vis de los catalizadores tratados hidrotérmicamente (ChaOH_1_600HT y ChaOH_1_Int_600HT), ni siquiera en la muestra sódica se observan señales significativas centradas a ~300-400 nm, asignables a la formación de agregados de las especies de hierro (ver **Figura 5.3.22**). Por tanto, no se podría afirmar que la desactivación del catalizador ChaOH_1_600HT se debería a la exclusiva aglomeración de las especies metálicas. Sin embargo, si se analizan meticulosamente los espectros de ambos materiales, es posible observar que la señal centrada ~220 nm para la muestra ChaOH_1_600HT presenta una intensidad mayor que la misma banda para la muestra ChaOH_1_Int_600HT (ver **Figura 5.3.22**). Dicha banda correspondería a las especies aisladas de Fe³⁺ en posiciones reticulares.¹² Estos resultados sugieren que, al menos parte de las especies aisladas de Fe³⁺ en posiciones extra-red presentes en el material ChaOH_1_calc, podrían reincorporarse en posiciones de red durante el tratamiento hidrotérmico, siendo compensadas y estabilizadas por los cationes sodio. Sin embargo, cuando los cationes sodio son selectivamente eliminados, las especies aisladas de Fe³⁺ permanecerían en posiciones extra-red, probablemente debido a que su reinserción en la estructura zeolítica no podría ser compensada por ningún catión. Esta hipótesis explicaría la menor actividad catalítica observada para el material ChaOH_1_600HT, donde la posible reincorporación de parte de las especies metálicas en posiciones de red limitaría su actividad catalítica para la RCS de NOx.

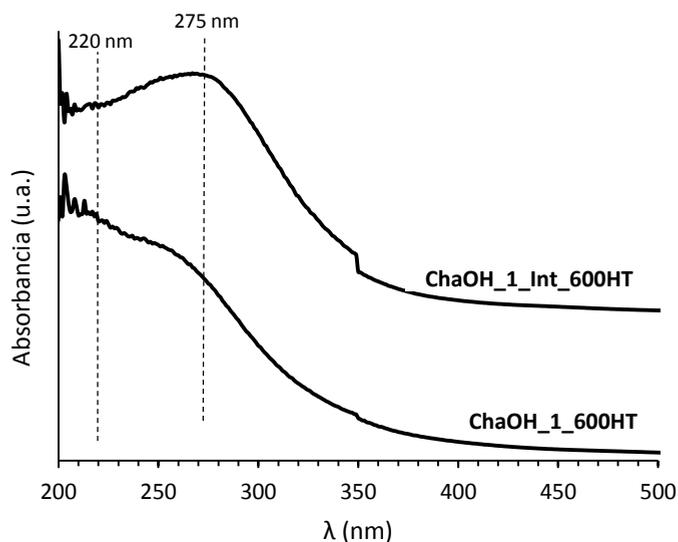


Figura 5.3.22. Espectros UV-Vis de las muestras *ChaOH_1_calc* y *ChaOH_1_Int* tras ser sometidos a tratamiento hidrotermal a 600°C durante 13 h.

Por otra parte, es posible correlacionar la proporción de especies aisladas Fe^{3+} en posiciones extra-red (especies activas) con la actividad catalítica mostrada para la RCS de NOx. En la **Figura 5.3.23** se representa la integral normalizada de la señal centrada a ~275 nm de algunas de las muestras estudiadas hasta el momento, frente a los valores de conversión logrados por dichos materiales en la RCS de NOx a 400°C. Como se observa en la **Figura 5.3.23** existe una relación directa entre el área normalizada de la banda centrada a 275 nm y los valores de conversión de NO logrados a 400°C.

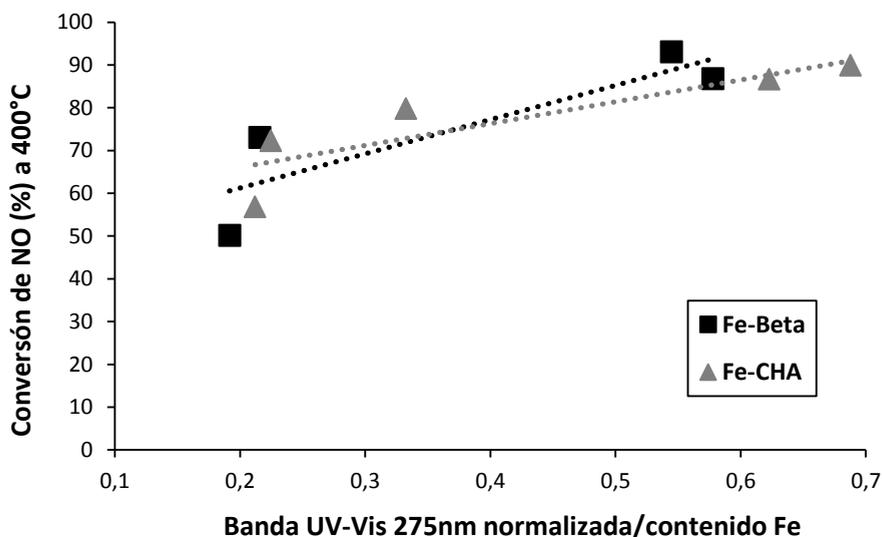


Figura 5.3.23. Relación entre el área normalizada de la banda centrada a 275 nm en el espectro UV-Vis y los valores de conversión alcanzados a 400°C.

Uso de tetraetilamonio (TEA) como ADEO

La metodología de síntesis directa de la Fe-CHA expuesta hasta el momento precisa del uso del catión *N,N,N*-trimetil-1-adamantamonio (TMAda) como ADEO. Sin embargo, esta molécula tiene un elevado coste, y resultaría interesante sustituir dicha molécula orgánica por otra más económica con el fin de disminuir los costes de síntesis del material.¹⁰¹ En la presente tesis, se ha descrito la preparación de la zeolita SSZ-13 (CHA) usando como ADEO una molécula más económica, como es el catión tetraetilamonio (TEA).⁶² Por consiguiente, es natural pensar en la posibilidad de usar el método de síntesis de la zeolita SSZ-13 empleando TEA como ADEO para la obtención directa del material Fe-CHA. Para ello, el precursor de hierro se introduce directamente en el medio de síntesis junto con el TEA y la zeolita FAU (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.15**). La

composición del gel para la obtención del material Fe-CHA en presencia de TEA es la siguiente:

Fe-CHA_TEA: SiO₂ / 0.047 Al₂O₃ / 0.01 Fe / 0.2 TEAOH / 0.4 NaOH / 5 H₂O

El patrón de difracción de rayos X de la muestra Fe-CHA_TEA, confirma la cristalización de la estructura CHA sin la presencia de impurezas de otras fases (ver **Figura 5.3.24**).

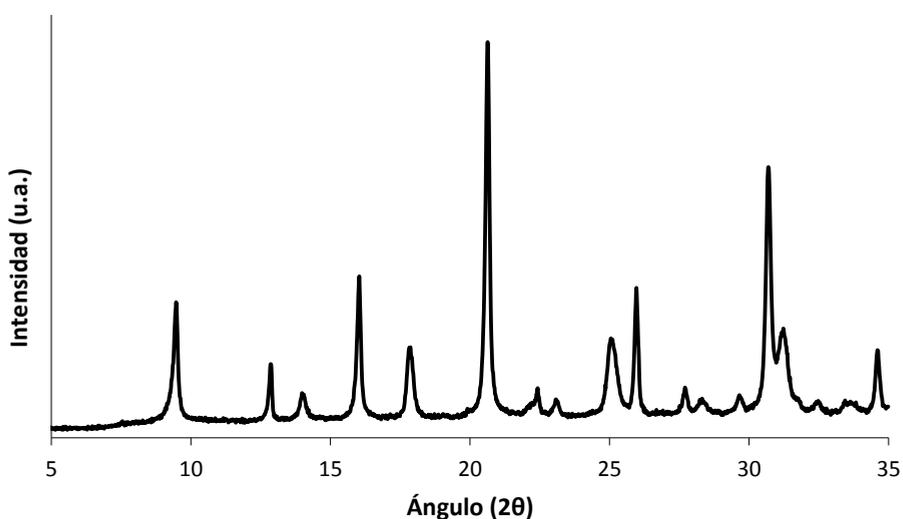


Figura 5.3.24. Patrón de difracción de rayos X en polvo de la muestra Fe-CHA_TEA.

El análisis químico indica que el material Fe-CHA preparado usando TEA como ADEO tiene una relación Si/Al de 7.5, y un contenido de hierro y sodio de 1.7 y 2.4% en peso, respectivamente (ver **Tabla 5.3.5**).

Tabla 5.3.5. Análisis químico del material Fe-CHA_TEA sintetizado en medio alcalino.

Muestra	(Si/Al) _{teórica}	(Si/Al) _{ICP}	(Si/Fe) _{teórica}	(Si/Fe) _{ICP}	% peso Fe	% peso Na
Fe-CHA_TEA	11	7.5	100	55.1	1.70	2.40

La caracterización de la muestra mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) revela que el material se compone de grandes aglomerados de pequeños cristales con un tamaño promedio de 200-300 nm (ver **Figura 5.3.25**).

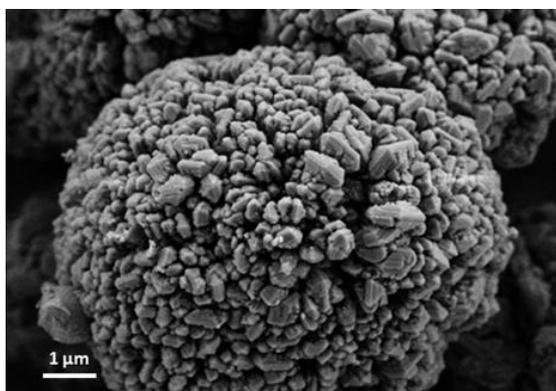


Figura 5.3.25. Imagen FE-SEM de la muestra Fe-CHA_TEA

De manera similar a las muestras estudiadas anteriormente, el material Fe-CHA_TEA también se caracteriza mediante espectroscopia de UV-Vis (ver **Figura 5.3.26**). El material sin calcinar presenta dos bandas centradas a 215 y 240 nm, asignadas a la presencia de especies de Fe³⁺ aisladas en coordinación tetraédrica. Después de calcinar, aparece una banda centrada en torno a 270 nm, la cual se asigna a la formación de especies de Fe³⁺ aisladas en posiciones extra-red (ver **Figura 5.3.26**).

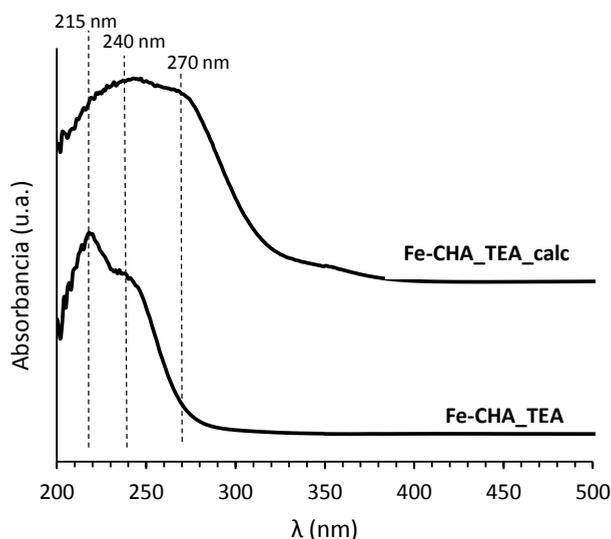


Figura 5.3.26. Espectro UV-Vis del material Fe-CHA sintetizado usando TEA como ADEO antes y después de calcinar.

La actividad catalítica del material Fe-CHA_TEA se evalúa para la RCS de NOx, mostrando conversiones de ~90% a temperaturas de reacción entre los 350 y 500°C (ver **Figura 5.3.27**). Sin embargo, tras someter el material a la presencia de vapor de agua a 600 °C durante 13 h, se produce la desactivación permanente del material, obteniendo conversiones que no superan el 60% (ver Fe-CHA_TEA_600HT en **Figura 5.3.27**). Dado que el contenido de cationes sodio dentro de las cavidades de la estructura CHA puede afectar a la estabilidad hidrotérmica del material Fe-CHA_TEA, se procede a la eliminación selectiva del sodio mediante intercambio iónico con NH₄Cl (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.7**). La completa eliminación de sodio, junto con la permanencia del hierro en el sólido tras el tratamiento de intercambio, se confirma mediante el análisis de la composición química por EDX-SEM. De esta manera, el nuevo material Fe-CHA_TEA_Int presenta una excelente actividad catalítica para la

RCS de NOx, dando conversiones de NO superiores al 95% para la mayoría de las temperaturas evaluadas (300-550 °C, ver **Figura 5.3.27**). Además, este catalizador mantiene su actividad catalítica prácticamente intacta después de ser tratado hidrotérmicamente durante 13 h a 600 °C en presencia de vapor de agua (ver Fe-CHA_TEA_Int_600HT en la **Figura 5.3.27**).

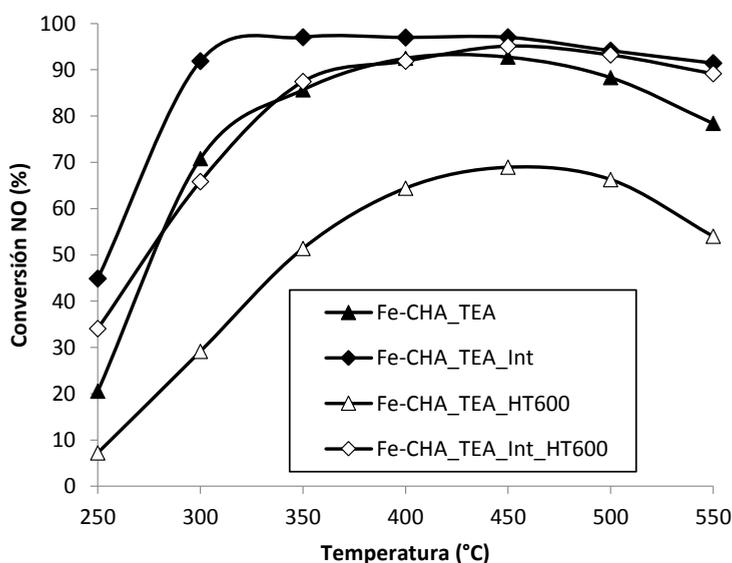


Figura 5.3.27. Actividad catalítica para la NH₃-RCS de NOx del material Fe-CHA sintetizado usando TEA como ADEO e intercambiado con amonio, antes y después de ser tratado a 600°C durante 13 h con vapor de agua.

De manera similar a cómo ocurría con el catalizador Fe-CHA preparado con el catión TMA⁺, el catalizador Fe-CHA sintetizado con TEA logra alcanzar conversiones de NO cercanas al 90% a temperaturas superiores a 400°C, incluso tras ser sometido a tratamientos severos con vapor. Por tanto, independientemente del método de síntesis, la preparación directa de catalizadores basados en la estructura CHA con hierro presentan una elevada estabilidad

hidrotermal, siendo unos catalizadores excelentes para llevar a cabo la RCS de NOx a temperaturas elevadas.

5.3.3. Fe-AEI

Análogamente a lo que se hizo con las zeolitas de poro pequeño con cobre, extendemos los excelentes resultados obtenidos con la zeolita Fe-CHA, a la síntesis de otra zeolita muy similar a ésta, la SSZ-39 (AEI). Dado que la estructura AEI con cobre ha demostrado una actividad catalítica y estabilidad hidrotermal para la RCS de NOx, igual o superior a la CHA con el mismo contenido metálico, resulta muy interesante estudiar el comportamiento de este material con hierro.^{36,40} Por tanto, sería de esperar que el material Fe-SSZ-39 también presente una elevada actividad catalítica para la RCS de NOx a elevadas temperaturas. No obstante, la incorporación del hierro en la estructura AEI no ha sido descrita hasta el momento, probablemente debido a que, como se ha comentado a lo largo de la presente tesis, las condiciones de síntesis de esta zeolita eran muy limitadas y con rendimientos de síntesis muy bajos.^{37,102} Durante el desarrollo de este trabajo, se ha mejorado la síntesis de la zeolita SSZ-39 mediante la transformación zeolítica de la estructura FAU (única fuente de Si y Al) en presencia del catión *N,N*-dimetil-3,5-dimetilpiperidonio (DMP) como ADEO.

Por tanto, a continuación, se describe la síntesis de la zeolita SSZ-39 con hierro, tanto de manera directa como mediante intercambio iónico post-síntesis, y se evalúa su estabilidad hidrotermal y actividad catalítica en el proceso de RCS de NOx con NH₃.

5.3.3.1. Síntesis y caracterización de las propiedades físico-químicas del material Fe-AEI

En primer lugar, se prepara el material Fe-SSZ-39 a través de un intercambio iónico con una sal de hierro. Para ello, se parte de la zeolita SSZ-39 obtenida por transformación de la zeolita comercial FAU ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 21$) en presencia del catión DMP como ADEO (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.5**), a la que se incorporan las especies de hierro en la zeolita SSZ-39 mediante un doble intercambio iónico (de acuerdo al procedimiento descrito por Peden y colaboradores).⁷⁰ Para ello, la zeolita se intercambia primero con nitrato amónico y posteriormente, con sulfato de hierro (II) en condiciones de atmósfera inerte (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.16**). El material sintetizado siguiendo esta metodología de síntesis se nombra Fe-SSZ-39_1.

Por otra parte, también se prepara el material Fe-SSZ-39 mediante una metodología de síntesis directa, introduciendo nitrato de hierro (III) junto a la zeolita FAU y el catión DMP en el medio de síntesis. En este caso, el contenido de la sal de hierro se fija en una relación $\text{Si}/\text{Fe} = 100$, y el resto de variables se modifican con la finalidad de ver cómo afecta la presencia de hierro durante el proceso de cristalización. Las variables estudiadas incluyen diferentes relaciones DMP/Si (0.2 y 0.4), NaOH/Si (0, 0.1, 0.2 y 0.4) y $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ (5 y 15) (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.17**).

En la **Figura 5.3.28** se muestra el diagrama de fases obtenido a partir de los experimentos llevados a cabo para preparar de manera directa la zeolita Fe-SSZ-39. En general, se observa que la zeolita SSZ-39 cristaliza preferentemente en presencia de elevadas relaciones de

NaOH/Si (0.2 y 0.4). En los experimentos llevados a cabo en ausencia de sodio, o con bajas relaciones de NaOH/Si (0.1), únicamente se observa la presencia de la FAU de partida en el sólido final, probablemente debido a que no se dispone de la cantidad de agente mineralizante suficiente para disolver dicha zeolita de partida. Por otra parte, a pesar de que la zeolita SSZ-39 aparece cuando se aumenta la relación OH/Si, en la mayoría de los casos ésta se obtiene con bajos rendimientos (< 60%). En general, esto puede ser debido a que al alcanzar valores de pH muy elevados, parte de las especies de Si y/o Al pueden quedar en disolución. Por tanto, los mayores rendimientos de síntesis (~80%) se obtienen en las condiciones del material Fe-SSZ-39_2 (ver **Figura 5.3.28**).

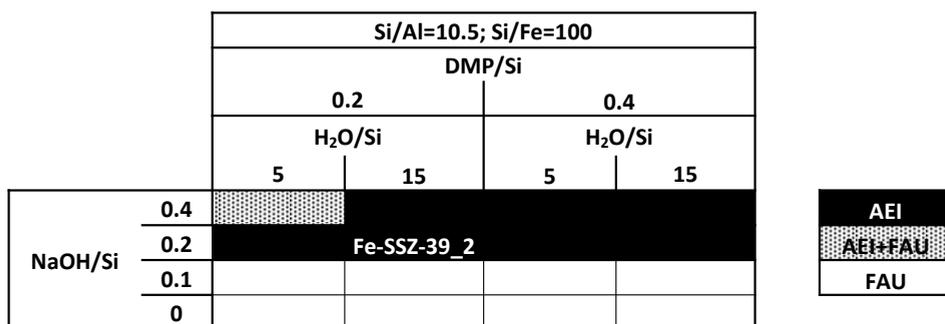


Figura 5.3.28. Diagrama de fases obtenido en el estudio de la síntesis directa del material Fe-SSZ-39.

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos para los materiales Fe-SSZ-39_1 y Fe-SSZ-39_2, independientemente de la metodología de síntesis, muestran la cristalización de la fase AEI pura sin impurezas de otras fases cristalinas (ver **Figura 5.3.29**).

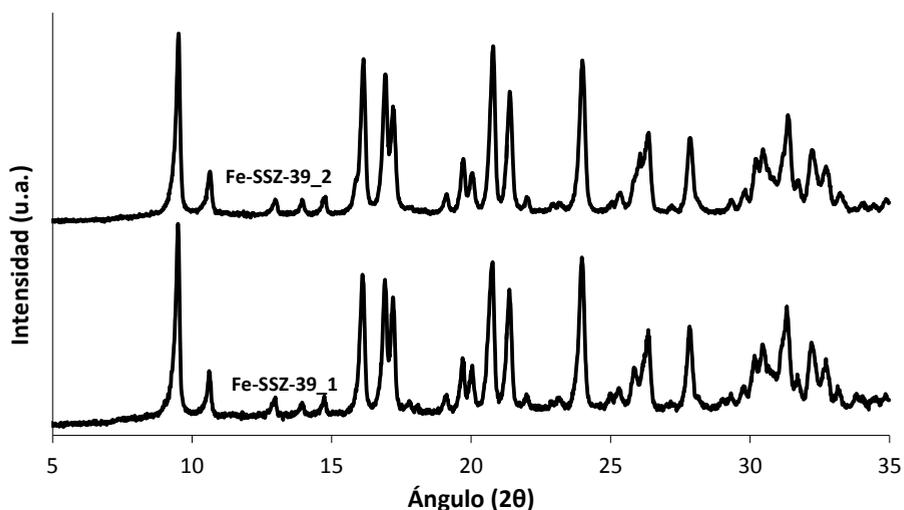


Figura 5.3.29. Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras Fe-SSZ-39.

Los análisis químicos de los materiales Fe-AEI presentan relaciones Si/Al y contenidos de hierro muy similares entre sí, y comparables a los obtenidos para otras estructuras a lo largo de este trabajo (ver **Tabla 5.3.6**). Por otra parte, mientras que la muestra Fe-SSZ-39_1 obtenida mediante intercambio iónico no contiene sodio (éste ha sido eliminado mediante el primer paso de intercambio con NH_4Cl), la muestra Fe-SSZ-39_2 contiene ~3% en peso de sodio (ver **Tabla 5.3.6**). Dado que la presencia de dicho catión alcalino podría afectar a la estabilidad hidrotérmica o actividad catalítica del material, se elimina selectivamente mediante intercambio iónico con NH_4Cl (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.7**).

Tabla 5.3.6. Análisis químicos de los materiales Fe-AEI obtenidos por intercambio iónico (Fe-SSZ-39_1) y por síntesis directa (Fe-SSZ-39_2).

Muestra	(Si/Al) _{teórica}	(Si/Al) _{ICP}	(Si/Fe) _{teórica}	(Si/Fe) _{ICP}	% peso Fe	% peso Na
Fe-SSZ-39_1	10.5	9.0	100	60.1	0.9	0.0
Fe-SSZ-39_2	10.5	8.0	100	59.7	1.1	3.3

En la **Figura 5.3.30**, se observan las fotografías de los materiales Fe-AEI obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (FE-SEM). Ambos materiales presentan una morfología similar con un tamaño de cristal $\sim 0.1 \times 0.3 \mu\text{m}$, siendo los cristales de la muestra Fe-SSZ-39_2 ligeramente más pequeños.

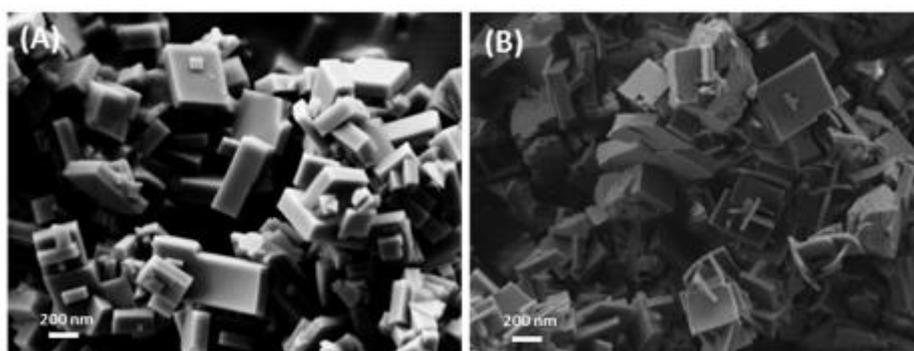


Figura 5.3.30. Imágenes FE-SEM de las muestras Fe-SSZ-39_1 (A) y Fe-SSZ-39_2 (B).

Mediante adsorción de N_2 , se estudian las propiedades texturales de los materiales Fe-AEI (ver **Tabla 5.3.7**). Los datos de área BET, área de microporo y volumen de microporo confirman la naturaleza microporosa de estos materiales (ver **Tabla 5.3.7**). El menor tamaño de cristal de la muestra Fe-SSZ-39_2 podría explicar los valores mayores de área BET y microporo observados para esta muestra.

Tabla 5.3.7. Propiedades texturales de los materiales Fe-AEI.

Muestra	Área BET (m ² /g)	Área de microporo (m ² /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)
Fe-SSZ-39_1	508	493	0.25
Fe-SSZ-39_2	614	558	0.27

Mediante RMN de sólidos de ²⁷Al se estudia el estado y localización de los átomos de aluminio en la zeolita. Tal y como se observa en la **Figura 5.3.31**, para el sólido Fe-SSZ-39_1 obtenido a través de intercambio iónico, aparece preferentemente una señal a 55 ppm, indicando que las especies de aluminio permanecen en coordinación tetraédrica después de la introducción de las especies de hierro. Por otro lado, en el sólido obtenido por el método de síntesis directa también aparece una única señal centrada a ~55 ppm, que indica que todo el aluminio se encuentra en posiciones tetraédricas incluso después del intercambio selectivo para eliminar los cationes sodio y la posterior calcinación del material (ver Fe-SSZ-39_2_calc en **Figura 5.3.31**).

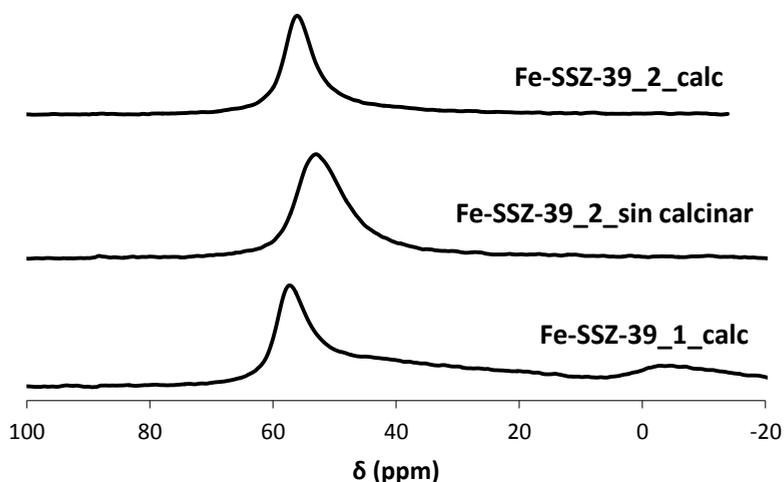


Figura 5.3.31. RMN de sólidos de ^{27}Al de las muestras Fe-AEI.

Los espectros de UV-Vis de las muestras Fe-AEI mostrados en la **Figura 5.3.32**, permiten obtener información acerca de la naturaleza de las especies de hierro. Para la muestra Fe-SSZ-39_1, se observa mayoritariamente una banda centrada en torno a 270 nm, correspondiente a las especies de Fe^{3+} aisladas en posiciones extra-red.^{12,97} Dado que en esta muestra las especies de hierro se incorporan mediante intercambio iónico, éstas deben entrar directamente en posiciones extra-red. Sin embargo, el espectro de la muestra Fe-SSZ-39_2 sin calcinar sintetizada de manera directa, no presenta la banda asignada a especies de Fe^{3+} extra-red (ver **Figura 5.3.32**). Por tanto, inicialmente la especie de hierro en la muestra Fe-SSZ-39_2 se encuentran en coordinación tetraédrica, como indican las dos bandas centradas a 215 y 240 nm, y se convierten en especies aisladas de Fe^{3+} extra-red después del proceso de cacinación y eliminación de sodio (ver Fe-SSZ-39_2_calc en la **Figura 5.3.32**).

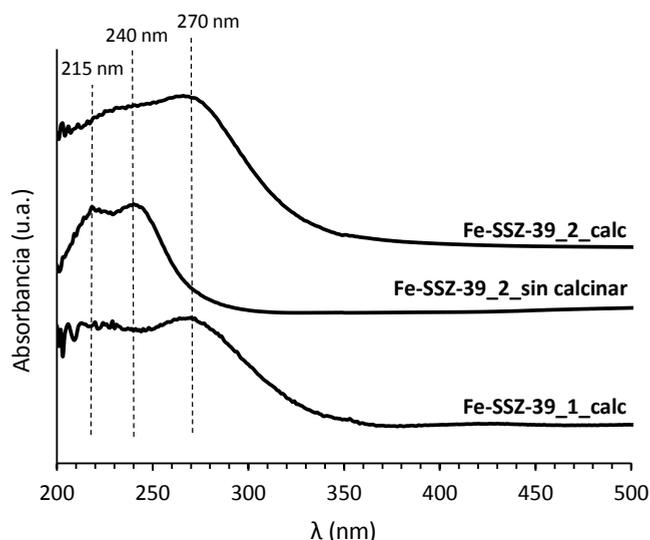


Figura 5.3.32. Espectros UV-Vis de los materiales Fe-AEI.

5.3.3.2. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales Fe-AEI sintetizados para el proceso NH₃-RCS de NOx

Dado que los materiales Fe-AEI preparados tanto por intercambio iónico como por síntesis directa presentan en ambos casos especies de Fe³⁺ en posiciones extra-red, las cuales se han descrito como catalíticamente activas para la RCS de NOx, se estudia su comportamiento catalítico para dicho proceso (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.4.1**).^{90,103} Como puede verse en la **Figura 5.3.33a**, el material Fe-SSZ-39_1 obtenido por intercambio post-síntesis presenta una elevada conversión de NO (~90 %) a temperaturas altas (superiores a los 500 °C). Por su parte, la muestra Fe-SSZ-39_2, obtenida por síntesis directa, y tras eliminar selectivamente el sodio, presenta incluso una actividad catalítica superior a la del material Fe-SSZ-39_1 (conversiones de NO ~95 %) en

un rango mayor de temperaturas de reacción (superiores a 350°C, ver **Figura 5.3.33a**).

Ambos materiales se someten a tratamientos con vapor de agua durante 13 h a 600°C, con el fin de evaluar su estabilidad hidrotérmica. Mientras que el material obtenido por intercambio iónico muestra una ligera disminución de su actividad catalítica, observándose conversiones de ~75% a elevadas temperaturas (ver Fe-SSZ-39_1_600HT en **Figura 5.3.33b**), la muestra obtenida por síntesis directa Fe-SSZ-39_2 mantiene intacta su actividad catalítica tras el tratamiento hidrotérmico (ver Fe-SSZ-39_2_600HT en la **Figura 5.3.33b**).

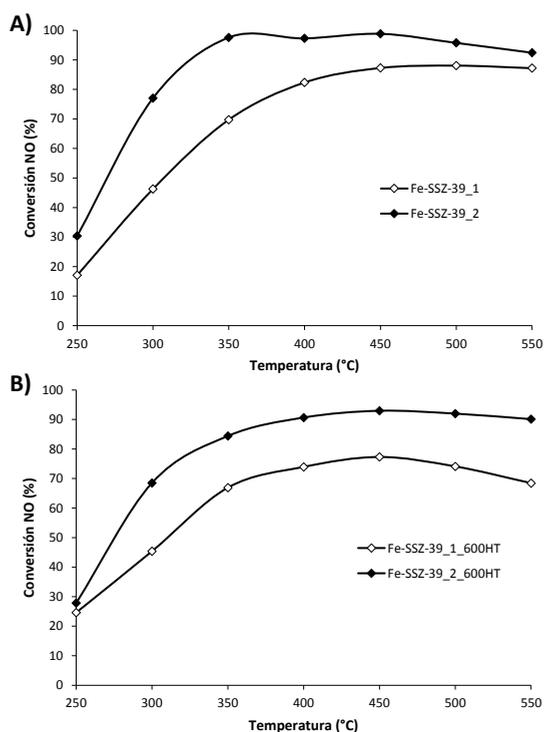


Figura 5.3.33. Actividad catalítica para la NH_3 -RCS de NOx de los materiales Fe-SSZ-39 frescas (A) y después del tratamiento con vapor a 600°C durante 13 h con vapor de agua (B).

Como ya se ha comentado, durante la incorporación de hierro mediante el procedimiento de intercambio iónico post-síntesis en zeolitas de poro pequeño, pueden existir problemas de dispersión y difusión de las especies metálicas. Por tanto, no es de extrañar que la introducción de hierro directamente durante el proceso de síntesis mejore la actividad catalítica y la estabilidad hidrotérmica, ya que la distribución de las especies de hierro puede ser más homogénea.

5.3.4. Otras zeolitas de poro pequeño con Fe

Teniendo en cuenta el potencial catalítico mostrado por las dos estructuras Fe-CHA y Fe-AEI para la RCS de NO_x, se decide extender los métodos de síntesis directa con hierro a otras dos zeolitas de poro pequeño, tales como ERI y AFX, cuyas síntesis se optimizaron en el apartado anterior de la presente tesis.

Para la preparación directa de los materiales Fe-ERI y Fe-AFX (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.18**), el precursor de hierro se introduce junto con la zeolita FAU (única fuente de Si y Al) y el ADEO-2 en el medio de síntesis (ver **Figura 5.2.23**). La relación Si/Fe se fija en 100, manteniéndose el resto de variables en los valores óptimos descritos para la obtención de estas dos estructuras. Las composiciones de los geles de síntesis son las siguientes:

Fe-ERI: SiO₂ / 0.083 Al₂O₃ / 0.1 KOH / 0.01 Fe / 0.2 ADEO-2 / 5 H₂O

Fe-AFX: SiO₂ / 0.033 Al₂O₃ / 0.1 NaOH / 0.01 Fe / 0.2 ADEO-2 / 15 H₂O

Los patrones de difracción de rayos X mostrados en la **Figura 5.3.34** para los materiales Fe-ERI y Fe-AFX, indican la cristalización de las estructuras ERI y AFX, respectivamente.

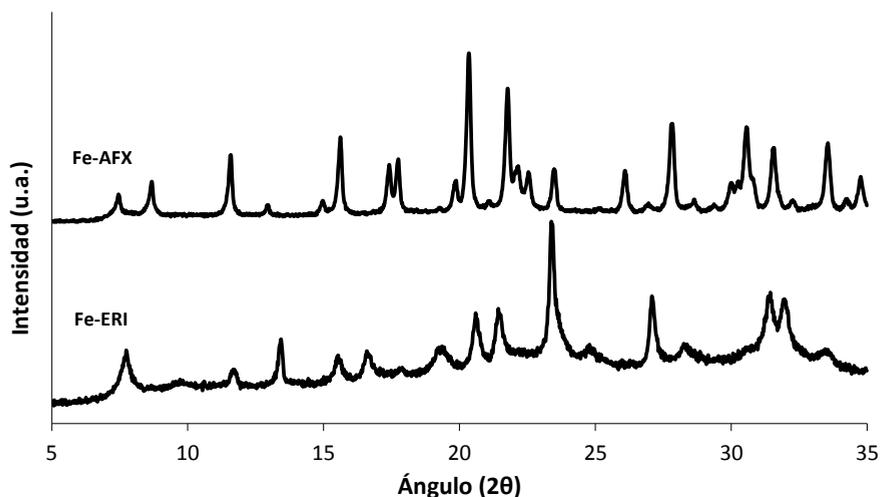


Figura 5.3.34. Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras Fe-ERI y Fe-AFX

El análisis químico de los materiales Fe-ERI y Fe-AFX muestra que la relación Si/Al y el contenido de Fe son muy similares a los valores teóricos introducidos en los geles de síntesis (ver **Tabla 5.3.8**).

Tabla 5.3.8. Análisis químicos de los materiales Fe-ERI y Fe-AFX.

Muestra	(Si/Al) _{teórica}	(Si/Al) _{ICP}	(Si/Fe) _{teórica}	(Si/Fe) _{ICP}	% peso Fe	% peso Na	% peso K
Fe-ERI	6	5.1	100	72.4	1.07	-	4.7
Fe-AFX	6	5.3	100	75.9	1.01	2.6	-
Fe-ERI_Int	6	5.2	100	77.6	1.03	-	2.2
Fe-AFX_Int	6	5.2	100	79.5	0.95	0.03	-

Además, en ambos materiales el porcentaje en peso de cationes alcalinos es elevado (4.7% K y 2.6% Na para Fe-AFX y Fe-ERI, respectivamente). Por tanto, se decide eliminar selectivamente esos iones alcalinos mediante un intercambio iónico con NH₄Cl (ver

condiciones experimentales en el **apartado 3.2.3.7**). Tras el intercambio con NH₄Cl, se elimina prácticamente todo el sodio de la muestra Fe-AFX (ver Fe-AFX_Int en **Tabla 5.3.8**). Sin embargo, no es posible eliminar completamente el potasio presente en el material Fe-ERI, pero sí reducir considerablemente su contenido (ver Fe-ERI_Int en **Tabla 5.3.8**).

Mediante espectroscopia UV-Vis se estudia la naturaleza de las especies de hierro. En las muestras Fe-ERI y Fe-AFX antes de su calcinación, se observan dos bandas centradas a 215 y 240 nm en el espectro UV-Vis (ver **Figura 5.3.35**), asignadas a la presencia de Fe³⁺ aislado en coordinación tetraédrica.⁹⁷ Por el contrario, tras calcinar los materiales a 580 °C, aparece una nueva banda principal centrada en torno a 275 nm, que ya hemos visto anteriormente que se corresponde con la presencia de especies Fe³⁺ aisladas en posiciones extra-red (ver Fe-ERI_calc y Fe-AFX_calc en la **Figura 5.3.35**).^{12,97}

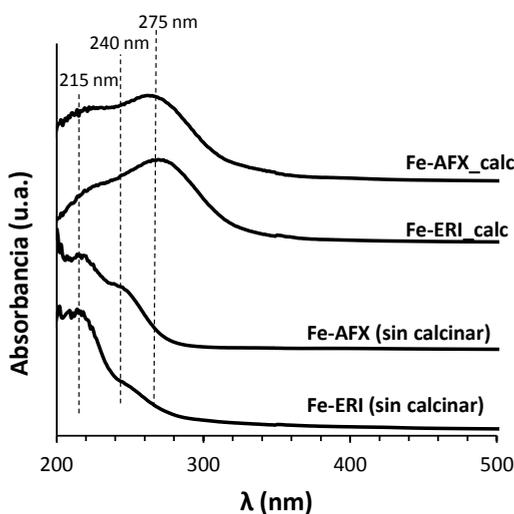


Figura 5.3.35. Espectros UV-Vis de los materiales Fe-ERI y Fe-AFX, antes y después de calcinar.

La actividad catalítica de los materiales se evalúa para la reacción de RCS de NOx (ver condiciones experimentales en el **apartado 3.4.1**). En primer lugar, se emplean los catalizadores Fe-ERI y Fe-AFX antes de intercambiarlos con NH₄Cl. En ambos casos, se alcanzan conversiones bajas (40-60%), tal y como se observa en la **Figura 5.3.36**. La posible presencia de cationes alcalinos en los catalizadores podría impedir una óptima actividad catalítica.¹⁰⁴ Por tanto, se estudia el comportamiento catalítico de los materiales Fe-ERI_Int y Fe-AFX_Int tras el proceso de intercambio con el fin de reducir considerablemente el contenido de los iones potasio y sodio, respectivamente. En la **Figura 5.3.36** se observa que estos materiales intercambiados, muestran conversiones catalíticas superiores a las obtenidas con los materiales Fe-ERI y Fe-AFX sin intercambiar, particularmente a temperaturas superiores a los 450°C. Además, y de manera interesante, los valores de conversión de NO logrados con el material Fe-AFX_Int son comparables a los obtenidos anteriormente con materiales optimizados para catalizadores tipo Fe-CHA y Fe-AEI.⁷⁰ Sin embargo, para catalizadores tipo ERI, a pesar de que la actividad del material Fe-ERI_Int mejora ligeramente con respecto al catalizador sin intercambiar (Fe-ERI), no se alcanzan conversiones de NO superiores al 60%. Esto puede ser debido a que el potasio no se elimina completamente tras el intercambio con NH₄Cl en este material (ver muestra Fe-ERI_Int en la **Tabla 5.3.8**). Por tanto, otras metodologías de síntesis o intercambio deberían ser optimizadas para ser capaces de eliminar completamente la presencia de los cationes K⁺ de la estructura ERI, con el fin de mejorar su actividad catalítica.

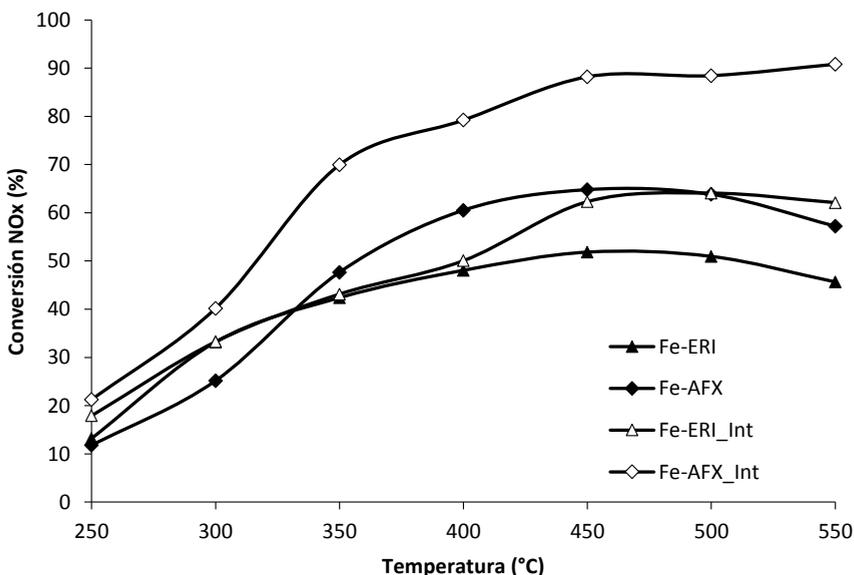


Figura 5.3.36. Actividad catalítica para la NH_3 -RCS de NO_x de los materiales Fe-ERI y Fe-AFX, antes y después de la eliminación de iones alcalinos.

5.3.5. Conclusiones

En este apartado se han preparado diferentes zeolitas con hierro y se ha investigado cómo afecta el método de síntesis, la composición química del material o su estructura, a la actividad de los materiales en la RCS de NO_x a temperaturas elevadas.

Por un lado, se ha preparado la zeolita Fe-Beta por síntesis directa introduciendo el precursor de hierro en el gel preparatorio, y se han estudiado distintas condiciones de síntesis. Este material se ha obtenido tanto en medio fluoruro como en medio alcalino, con distintas propiedades físico-químicas. A pesar de las modificaciones en su composición, el catalizador Fe-Beta siempre muestra una clara desactivación cuando se somete a tratamiento hidrotérmal, observándose la aglomeración de las especies de hierro.

Con el fin de mejorar la estabilidad hidrotérmica de las zeolitas con hierro, en este apartado se ha propuesto por primera vez la síntesis directa de estructuras de poro pequeño y grandes cavidades, donde la estabilidad de las especies metálicas podría ser mayor debido a un mejor confinamiento. En este sentido, la zeolita Fe-CHA se ha obtenido con éxito por síntesis directa, tanto en medio fluoruro como en medio alcalino. Los materiales Fe-CHA obtenidos en medio fluoruro presentan tamaños de cristal grandes (10 μm), con la mayor parte de las especies de hierro en posiciones reticulares, lo cual hace que los catalizadores no sean activos para la RCS de NO_x. Por el contrario, los materiales Fe-CHA obtenidos en medio alcalino (especialmente con relación Si/Al = 10) muestran un buen comportamiento catalítico para la RCS de NO_x y una mejora de su estabilidad hidrotérmica cuando se eliminan los iones sodio de su estructura. Además, la síntesis del catalizador Fe-CHA en medio alcalino usando el catión tetraetilamonio (TEA) como ADEO, lo convierte en un catalizador muy atractivo no sólo por su excelente actividad catalítica y estabilidad hidrotérmica, sino también por el menor coste económico asociado a su preparación.

El material Fe-SSZ-39 ha demostrado también un buen comportamiento catalítico y estabilidad hidrotérmica para la RCS de NO_x, especialmente cuando se obtiene por síntesis directa. Esto puede ser debido a la mejor dispersión de las especies de hierro en comparación al material preparado mediante procedimientos convencionales de intercambio iónico post-sintético.

Finalmente, también se ha extendido la metodología a las estructuras ERI y AFX. Para ello, se ha introducido el precursor de hierro directamente en el medio de síntesis junto con la zeolita FAU

como única fuente de Si y Al y la molécula orgánica en cuestión empleada como ADEO. La introducción de hierro en ambas estructuras da lugar a catalizadores activos para la RCS de NO_x, especialmente para el catalizador Fe-AFX, que permite obtener resultados similares a los obtenidos para los catalizadores Fe-CHA y Fe-AEI.

5.4. Bibliografía

1. <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-nitrogen-oxides-nox-emissions-1/assessment.2010-08-19.0140149032-3>
2. S. E. Manahan. Environmental Chemistry. Eighth Edition ed., **2005**.
3. B. Guan, R. Zhan, H. Lin, Z. Huang. Applied Thermal Engineering, **2014**, *66*, 395.
4. O. Kröcher, M. Elsener. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2008**, *47*, 8588.
5. S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff. Catalysis Reviews, **2008**, *50*, 492.
6. M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sakai, S. Kagawa. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, **1981**, *77*, 1629.
7. A. Corma, V. Fornés, E. Palomares. Applied Catalysis B: Environmental, **1997**, *11*, 233.
8. M. H. Groothaert, J. A. van Bokhoven, A. A. Battiston, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt. Journal of the American Chemical Society, **2003**, *125*, 7629.
9. I. Melián-Cabrera, S. Espinosa, J. C. Groen, B. Linden, F. Kapteijn, J. A. Moulijn. Journal of Catalysis, **2006**, *238*, 250.
10. P. Boroń, L. Chmielarz, J. Gurgul, K. Łątka, B. Gil, B. Marszałek, S. Dzwigaj. Microporous and Mesoporous Materials, **2015**, *203*, 73.
11. M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S.-i. Mikuriya, S. Kagawa. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, **1986**, *16*, 1272.
12. J. Pérez-Ramírez, J. C. Groen, A. Brückner, M. S. Kumar, U. Bentrup, M. N. Debbagh, L. A. Villaescusa. Journal of Catalysis, **2005**, *232*, 318.
13. P. N. R. Vennestrøm, T. V. W. Janssens, A. Kustov, M. Grill, A. Puig-Molina, L. F. Lundegaard, R. R. Tiruvalam, P. Concepción, A. Corma. Journal of Catalysis, **2014**, *309*, 477.
14. J. H. Kwak, D. Tran, S. D. Burton, J. Szanyi, J. H. Lee, C. H. F. Peden. Journal of Catalysis, **2012**, *287*, 203.
15. C. Torre-Abreu, C. Henriques, F. R. Ribeiro, G. Delahay, M. F. Ribeiro. Catalysis Today, **1999**, *54*, 407.
16. H. Yahiro, M. Iwamoto. Applied Catalysis A: General, **2001**, *222*, 163.
17. B. Modén, P. Da Costa, B. Fonfé, D. K. Lee, E. Iglesia. Journal of Catalysis, **2002**, *209*, 75.
18. M. H. Groothaert, K. Lievens, J. A. van Bokhoven, A. A. Battiston, B. M. Weckhuysen, K. Pierloot, R. A. Schoonheydt. ChemPhysChem, **2003**, *4*, 626.
19. G. Moretti, C. Dossi, A. Fusi, S. Recchia, R. Psaro. Applied Catalysis B: Environmental, **1999**, *20*, 67.

20. P. J. Andersen, J. E. Bailie, J. L. Casci, H. Y. Chen, J. M. Fedeyko, R. K. S. Foo, R. R. Rajaram. Transition metal/zeolite scr catalysts. US20100290963 A1, **2008**.
21. I. Bull, W. M. Xue, P. Burk, R. S. Boorse, W. M. Jaglowski, G. S. Koermer, A. Moini, J. A. Patchett, J. C. Dettling, M. T. Caudle. Copper CHA zeolite catalysts. US9162218, **2009**.
22. D. W. Fickel, E. D'Addio, J. A. Lauterbach, R. F. Lobo. Applied Catalysis B: Environmental, **2011**, 102, 441.
23. D. W. Fickel, R. F. Lobo. The Journal of Physical Chemistry C, **2010**, 114, 1633.
24. M. Moliner, C. Martínez, A. Corma. Chemistry of Materials, **2014**, 26, 246.
25. S. I. Zones. Zeolite SSZ-13 and its method of preparation. US4544538 **1985**.
26. J. H. Kwak, R. G. Tonkyn, D. H. Kim, J. Szanyi, C. H. F. Peden. Journal of Catalysis, **2010**, 275, 187.
27. J. Hun Kwak, H. Zhu, J. H. Lee, C. H. F. Peden, J. Szanyi. Chemical Communications, **2012**, 48, 4758.
28. L. Ren, L. Zhu, C. Yang, Y. Chen, Q. Sun, H. Zhang, C. Li, F. Nawaz, X. Meng, F.-S. Xiao. Chemical Communications, **2011**, 47, 9789.
29. L. Ren, Y. Zhang, S. Zeng, L. Zhu, Q. Sun, H. Zhang, C. Yang, X. Meng, X. Yang, F.-S. Xiao. Chinese Journal of Catalysis, **2012**, 33, 92.
30. Y. J. Kim, J. K. Lee, K. M. Min, S. B. Hong, I.-S. Nam, B. K. Cho. Journal of Catalysis, **2014**, 311, 447.
31. R. Martínez-Franco, M. Moliner, J. R. Thogersen, A. Corma. ChemCatChem, **2013**, 5, 3316.
32. C. Torre-Abreu, M. F. Ribeiro, C. Henriques, G. Delahay. Applied Catalysis B: Environmental, **1997**, 14, 261.
33. A. Sultana, T. Nanba, M. Haneda, H. Hamada. Catalysis Communications, **2009**, 10, 1859.
34. A. Sultana, T. Nanba, M. Haneda, M. Sasaki, H. Hamada. Applied Catalysis B: Environmental, **2010**, 101, 61.
35. L. Xie, F. Liu, X. Shi, F.-S. Xiao, H. He. Applied Catalysis B: Environmental, **2015**, 179, 206.
36. M. Moliner, C. Franch, E. Palomares, M. Grill, A. Corma. Chemical Communications, **2012**, 48, 8264.
37. S. I. Zones, Y. Nakagawa, S. T. Evans, G. S. Lee. Zeolite SSZ-39. US5958370 A, **1999**.
38. M. Dusselier, J. E. Schmidt, R. Moulton, B. Haymore, M. Hellums, M. E. Davis. Chemistry of Materials, **2015**, 27, 2695.

39. M. Toshihiro, Y. Naoki, T. Nao, S. Masahiro, S. Tsuneji. *Chemistry Letters*, **2014**, 43, 302.
40. N. Martin, C. R. Boruntea, M. Moliner, A. Corma. *Chemical Communications*, **2015**, 51, 11030.
41. J. Wang, T. Yu, X. Wang, G. Qi, J. Xue, M. Shen, W. Li. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**, 127, 137.
42. Y. Wan, J. Ma, Z. Wang, W. Zhou, S. Kaliaguine. *Journal of Catalysis*, **2004**, 227, 242.
43. R. Martínez-Franco, M. Moliner, P. Concepcion, J. R. Thogersen, A. Corma. *Journal of Catalysis*, **2014**, 314, 73.
44. F. Giordanino, P. N. R. Vennestrom, L. F. Lundegaard, F. N. Stappen, S. Mossin, P. Beato, S. Bordiga, C. Lamberti. *Dalton Transactions*, **2013**, 42, 12741.
45. M. Moliner, J. E. Gabay, C. E. Kliewer, R. T. Carr, J. Guzman, G. L. Casty, P. Serna, A. Corma. *Journal of the American Chemical Society*, **2016**, 138, 15743.
46. F. Gao, Y. Wang, N. M. Washton, M. Kollár, J. Szanyi, C. H. F. Peden. *ACS Catalysis*, **2015**, 5, 6780.
47. A. Rivas-Cardona, J. M. Fedeyko, H. Y. Chen. *Molecular Sieve Catalyst For Treating Exhaust Gas*. US20160096169, **2016**.
48. L. W. Staples, J. A. Gard. *The Fibrous Zeolite Erionite: Its Occurrence, Unitcell, and Structure*. Mineralogical Society, **1959**.
49. M. K. Rubin, E. J. Rosinski, C. J. Plank. *Crystalline zeolite ZSM-34 and method of preparing the same*. US4086186, **1978**.
50. I. Bull, U. Müller. *Copper containing ZSM-34, OFF and/or ERI zeolitic material for selective reduction of NOx*. US9289756, **2015**.
51. J. H. Lee, M. B. Park, J. K. Lee, H.-K. Min, M. K. Song, S. B. Hong. *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132, 12971.
52. H. Yamada, T. Iida, Z. Liu, Y. Naraki, K. Ohara, S. Kohara, T. Okubo, T. Wakihara. *Crystal Growth & Design*, **2016**, 16, 3389.
53. R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis. *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry*, **1995**, 21, 47.
54. M. Moliner, F. Rey, A. Corma. *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52, 13880.
55. M. Moliner, M. J. Díaz-Cabañas, V. Fornés, C. Martínez, A. Corma. *Journal of Catalysis*, **2008**, 254, 101.
56. Y. Nakagawa. *Use of Diels-Alder Derived Templates to Prepare Zeolites with Multidimensional Pore Systems*. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, J. Weitkamp, Hölderich, Eds. Elsevier **1994**, 323.

57. Á. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, M. Moliner, F. Rey. *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, *45*, 8013.
58. D. L. Dorset, S. C. Weston, S. S. Dhingra. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, *110*, 2045.
59. Y. Nakagawa. Method for preparing crystalline materials using heterobridged aza-polycyclic templating agents. WO1995021793, **1995**.
60. S. I. Zones, Y. Nakagawa. Use of modified zeolites as reagents influencing nucleation in zeolite synthesis. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Laurent, Serge, Eds. Elsevier **1995**, 45.
61. H. Jon, H. Sasaki, T. Inoue, M. Itakura, S. Takahashi, Y. Oumi, T. Sano. Effects of structure-directing agents on hydrothermal conversion of FAU type zeolite. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Antoine Gédéon, Florence, Eds. Elsevier **2008**, 229.
62. N. Martin, M. Moliner, A. Corma. *Chemical Communications*, **2015**, *51*, 9965.
63. T. Sonoda, T. Maruo, Y. Yamasaki, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano. *Journal of Materials Chemistry A*, **2015**, *3*, 857.
64. N. Martin, Z. Li, J. Martinez-Triguero, J. Yu, M. Moliner, A. Corma. *Chemical Communications*, **2016**, *52*, 6072.
65. N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota. *Chemistry Letters*, **2016**, *45*, 919.
66. T. Takata, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, *225*, 524.
67. D. Xie, S. I. Zones, R. J. Saxton. Small crystal Itr framework type zeolites. WO2016032565, **2016**.
68. M. Moliner, P. Serna, Á. Cantín, G. Sastre, M. J. Díaz-Cabañas, A. Corma. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, *112*, 19547.
69. A. M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C. H. F. Peden, J. Szanyi. *Chemical Society Reviews*, **2015**, *44*, 7371.
70. F. Gao, Y. Zheng, R. K. Kukkadapu, Y. Wang, E. D. Walter, B. Schwenzer, J. Szanyi, C. H. F. Peden. *ACS Catalysis*, **2016**, *6*, 2939.
71. M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi. *Catalysis Today*, **2010**, *151*, 223.
72. P. S. Metkar, M. P. Harold, V. Balakotiah. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**, *111–112*, 67.
73. R. Q. Long, R. T. Yang. *Catalysis Letters*, **2001**, *74*, 201.
74. A.-Z. Ma, W. Grunert. *Chemical Communications*, **1999**, 71.
75. R. Nedyalkova, S. Shwan, M. Skoglundh, L. Olsson. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2013**, *138–139*, 373.
76. R. Q. Long, R. T. Yang. *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, *121*, 5595.

77. G. Berlier, G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, P. Fisticaro, A. Zecchina, I. Rossetti, E. Selli, L. Forni, E. Giamello, C. Lamberti. *Journal of Catalysis*, **2002**, *208*, 64.
78. J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, A. R. Overweg, A. Doménech, A. Ribera, I. W. C. E. Arends. *Journal of Catalysis*, **2002**, *207*, 113.
79. M. Mauvezin, G. Delahay, B. Coq, S. Kieger, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, *105*, 928.
80. G. Mul, M. W. Zandbergen, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez. *Catalysis Letters*, **2004**, *93*, 113.
81. P. Marturano, A. Kogelbauer, R. Prins. *Journal of Catalysis*, **2000**, *190*, 460.
82. G. Delahay, M. Mauvezin, B. Coq, S. Kieger. *Journal of Catalysis*, **2001**, *202*, 156.
83. E.-M. El-Malki, R. A. van Santen, W. M. H. Sachtler. *Journal of Catalysis*, **2000**, *196*, 212.
84. M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, A. Brückner. *Journal of Catalysis*, **2004**, *227*, 384.
85. R. Martinez-Franco, C. Paris, M. E. Martinez-Armero, C. Martinez, M. Moliner, A. Corma. *Chemical Science*, **2016**, *7*, 102.
86. J. Stelzer, M. Paulus, M. Hunger, J. Weitkamp. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, *22*, 1.
87. T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, J. M. Guil, A. Martínez, J. A. Perdigón-Melón, S. Valencia. *The Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, *102*, 75.
88. A. Corma, M. E. Domine, S. Valencia. *Journal of Catalysis*, **2003**, *215*, 294.
89. M. Moliner, Y. Román-Leshkov, M. E. Davis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2010**, *107*, 6164.
90. F. Gao, M. Kollár, R. K. Kukkadapu, N. M. Washton, Y. Wang, J. Szanyi, C. H. F. Peden. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**, *164*, 407.
91. J. Kielland. *Journal of the American Chemical Society*, **1937**, *59*, 1675.
92. R. Martínez-Franco, M. Moliner, A. Corma. *Journal of Catalysis*, **2014**, *319*, 36.
93. M. M. J. Treacy, J. M. Newsam. *Nature*, **1988**, *332*, 249.
94. M. A. Camblor, A. Corma, S. Valencia. *Chemical Communications*, **1996**, 2365.
95. M. A. Camblor, A. Corma, S. Valencia. *Journal of Materials Chemistry*, **1998**, *8*, 2137.
96. M. Moliner, J. M. Serra, A. Corma, E. Argente, S. Valero, V. Botti. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, *78*, 73.

97. S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, G. Vlaic. *Journal of Catalysis*, **1996**, *158*, 486.
98. S. I. Zones. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1991**, *87*, 3709.
99. M.-J. Díaz-Cabanas, P. A. Barrett. *Chemical Communications*, **1998**, 1881.
100. E. A. Eilertsen, B. Arstad, S. Svelle, K. P. Lillerud. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, *153*, 94.
101. S. I. Zones. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, *144*, 1.
102. P. Wagner, Y. Nakagawa, G. S. Lee, M. E. Davis, S. Elomari, R. C. Medrud, S. I. Zones. *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, *122*, 263.
103. S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**, *95*, 348.
104. N. Martín, P. N. R. Vennestrøm, J. R. Thøgersen, M. Moliner, A. Corma. *ChemCatChem*, **2017**, *9*, 1754.

Capítulo 6

CONCLUSIONES GENERALES

De manera general, en esta tesis se han desarrollado nuevas metodologías de síntesis de zeolitas catalíticamente activas para diferentes procesos de interés industrial. Principalmente, a partir de transformaciones zeolíticas (de una zeolita en otra), ha sido posible obtener zeolitas de poro pequeño como catalizadores en dos procesos que despiertan un gran interés industrial y medioambiental, como son el proceso metanol a olefinas (MTO) y la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno (RCS de NO_x).

Zeolitas de poro pequeño como catalizadores para el proceso MTO

En la primera parte de la tesis, se ha descrito la obtención de dos de las estructuras zeolíticas más relevantes de poro pequeño, CHA y AEI, con elevado contenido en sílice y buenos rendimientos de síntesis. Esto ha sido posible gracias a la combinación de la zeolita FAU como única fuente de Si y Al y el uso de los agentes directores de estructura orgánicos tetraetilamonio (TEA) o *N,N,N*-trimetil-1-adamantamonio (TMAda) para la zeolita SSZ-13 (CHA), y tetraetilfosfonio (TEP) o 1,1,3,5-tetrametilpiperidinio (DMP) para la zeolita SSZ-39 (AEI).

Por un lado, la posibilidad de usar TEA como ADEO en la síntesis de la zeolita SSZ-13 (CHA), ha permitido obtener este material con buenos rendimientos y una relación Si/Al elevada disminuyendo los costes derivados del uso del catión habitual TMAda. Además, el material final presenta un tamaño de cristal nanométrico, con la consiguiente mejora de la difusión y tiempo de vida del catalizador. El conjunto de dichas propiedades físico-químicas hacen del material SSZ-13 obtenido con TEA un catalizador idóneo para el proceso MTO, presentando un tiempo de vida superior al mostrado por otras zeolitas SSZ-13 estándar,

y manteniendo las selectividades a productos propias de la estructura CHA.

Por otro lado, el empleo del catión TEP como ADEO en combinación con la zeolita FAU, ha permitido obtener también la zeolita SSZ-39 en su forma nanocristalina. Las pruebas catalíticas de esta zeolita revelan una mejora del tiempo de vida con respecto a otros catalizadores estándar para el proceso MTO. En cuanto a su selectividad, la estructura AEI favorece la producción de propileno con respecto a etileno. Este hecho se podría atribuir a la particular cavidad presente en la estructura AEI, que permitiría la estabilización de distintos intermedios aromáticos, que a su vez resultarían en la producción de distintas olefinas ligeras.

Zeolitas de poro pequeño como catalizadores para la RCS de NO_x

En la segunda parte de la tesis se han obtenido diferentes zeolitas de poro pequeño que contienen cobre o hierro como centros activos aislados. Estos nuevos materiales se han aplicado como catalizadores eficientes para la RCS de NO_x a temperaturas intermedias (en el caso del cobre) y temperaturas elevadas (para el hierro).

Zeolitas con cobre:

- ✓ Cu-SSZ-13: obtenida tanto por intercambio catiónico como por síntesis directa empleando el complejo Cu-TEPA, dando como resultado materiales que presentan elevadas conversiones de NO y elevada estabilidad hidrotérmica.
- ✓ Cu-SSZ-39: obtenida también por intercambio iónico y por síntesis directa empleando el complejo Cu-TEPA. Estos catalizadores también presentan elevadas conversiones

de NO, tanto antes como después del tratamiento hidrotermal, mejorando ligeramente los resultados obtenidos por los catalizadores tipo Cu-CHA.

- ✓ Cu-ERI y Cu-AFX: obtenidos a partir de la transformación de la zeolita FAU en presencia de un ADEO voluminoso, rígido y dicatiónico. Tras el intercambio post-sintético de los iones alcalinos con cobre, se obtienen catalizadores activos para la RCS de NO_x y, en el caso de la AFX, estables hidrotermalmente.

Zeolitas con hierro:

- ✓ Fe-SSZ-13: se ha obtenido con éxito por síntesis directa. Principalmente, los materiales obtenidos en medio alcalino (especialmente con relación Si/Al = 10) muestran un buen comportamiento catalítico en la RCS de NO_x y una mejora de su estabilidad hidrotermal cuando se eliminan los iones sodio de su estructura. En especial, la síntesis del catalizador Fe-CHA en medio alcalino usando el catión TEA como ADEO, es muy atractiva no sólo por su excelente actividad catalítica y estabilidad hidrotermal, sino también por la optimización de los costes asociados a su preparación.
- ✓ Fe-SSZ-39: este material también ha demostrado un buen comportamiento catalítico en la RCS de NO_x y una elevada estabilidad hidrotermal, especialmente cuando se obtiene por síntesis directa. Esto puede ser debido a la mejor dispersión de las especies de hierro en comparación

- al material preparado mediante procedimientos convencionales de intercambio iónico post-sintético.
- ✓ Fe-AFX y Fe-ERI: se han obtenido de manera directa mediante la introducción del precursor de hierro en el medio de síntesis junto con la zeolita FAU como única fuente de Si y Al y el ADEO dicatiónico empleado para su síntesis. La introducción de hierro en ambas estructuras da lugar a catalizadores activos para la RCS de NO_x, especialmente para el catalizador Fe-AFX que permite obtener resultados similares a los obtenidos para los catalizadores Fe-CHA y Fe-AEI.

